

Российская академия наук
Сибирское отделение
Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы

Федеральное агентство научных организаций
ФАНО России
Кемеровский научный центр СО РАН
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
Институт угля СО РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Совет молодых ученых ИУХМ СО РАН

Минобрнауки России
Кемеровский государственный университет
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

IV Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения»



Сборник тезисов докладов

Кемерово
23-24 апреля 2015 г.

Российская академия наук
Сибирское отделение
Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы

Федеральное агентство научных организаций
ФАНО России
Кемеровский научный центр СО РАН
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
Институт угля СО РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Совет молодых ученых ИУХМ СО РАН

Минобрнауки России
Кемеровский государственный университет
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

IV Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения»



Сборник тезисов докладов

Кемерово
23-24 апреля 2015 г.

УДК 662.7
ББК Л 52-1
А 43

А 43 **Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения: IV конф. молодых ученых: сб. тез. докл.**
Кемерово, 23-24 апреля 2015. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2015.
48 с.
ISBN 978-5-906376-08-4

В надзаг.:

- Российская академия наук
- Сибирское отделение
- Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы
- Федеральное агентство научных организаций
- ФАНО России
- Кемеровский научный центр СО РАН
- Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
- Институт угля СО РАН
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
- Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
- Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
- Совет молодых ученых ИУХМ СО РАН
- Минобрнауки России
- Кемеровский государственный университет
- Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

В сборнике представлены тезисы докладов студентов, аспирантов, молодых ученых академических, отраслевых институтов, вузов по результатам исследований в области углехимии и химического материаловедения.

Материалы сборника представляют интерес для научных и научно-технических работников, преподавателей, аспирантов, студентов вузов.

УДК 662.7
ББК Л 52-1

ISBN 978-5-906376-08-4

© Институт катализа СО РАН, 2015
© ИУХМ СО РАН, 2015

**Почетный председатель конференции
академик А.Э. Конторович**

Программный комитет

Председатель

член-корр. РАН Исмагилов З.Р., ИУХМ СО РАН

Члены Программного комитета:

член-корр. РАН Захаров Ю.А., КемГУ

д.х.н. Трясунов Б.Г., КузГТУ

д.х.н. Альтшулер Г.Н., ИУХМ СО РАН

д.х.н. Барнаков Ч.Н., ИУХМ СО РАН

к.х.н. Жеребцов С.И., ИУХМ СО РАН

к.х.н. Козлов А.П., ИУХМ СО РАН

Организационный комитет

Председатель: к.ф.-м.н. Гречин Сергей Сергеевич

Заместитель председателя: к.х.н. Ефимова Ольга Сергеевна

Секретарь: к.х.н. Просвиркина Елена Владимировна

к.х.н. Манина Татьяна Сергеевна

Глубокоуважаемые коллеги!



На протяжении последних четырех лет Конференция «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» является площадкой для молодых ученых и исследователей научно-исследовательских институтов, вузов и промышленных предприятий. Это мероприятие стало заметным событием в научном мире нашего региона

Организатором конференции является Совет молодых ученых Института углехимии и химического материаловедения СО РАН (**ФАНО России**). Конференция проходит при участии ИК СО РАН, КемНЦ СО РАН, ИУ СО РАН, ИХТТМ СО РАН, ИТ СО РАН, КемГУ и КузГТУ.

Основная цель конференции – обсуждение достижений молодых ученых в области углехимии и химического материаловедения, обмен новыми знаниями и профессиональным опытом, личностный и профессиональный рост в едином коммуникационном пространстве.

На предстоящей конференции будут представлены доклады по методам исследования состава и структуры углей, их взаимосвязи со свойствами продуктов, получаемых в ходе переработки, а также исследованиям уникальных свойств углеродных материалов на наноразмерном уровне. Развитие современной углехимии неразрывно связано с появлением новых и совершенствованием известных методов исследования. Определение структуры, состава, свойств исходных углей абсолютно необходимо для понимания принципов процессов их переработки в конечную высокотехнологичную продукцию. Важнейшим направлением исследований является активное вовлечение передовых аналитических методов.

Со своей стороны учреждения Кемеровского научного центра СО РАН предоставляют возможность молодым ученым использовать самое современное оборудование Центра коллективного пользования (КемЦКП), которое, в совокупности с аналитическими лабораториями Института углехимии и химического материаловедения СО РАН представляют собой уникальный лабораторный комплекс из 30 единиц новейших приборов. Лаборатории КемЦКП и ИУХМ СО РАН соответствуют высоким стандартам и являются кластером мирового уровня для исследований свойств угля и материалов.

Мы надеемся, что дискуссии и обсуждения в рамках работы Конференции, новые идеи и разработки, предложенные молодыми учеными, будут способствовать дальнейшему развитию Кузбасса и всей России.

Желаю всем участникам интересного и конструктивного общения, новых важных решений.

Удачи и успехов!

С уважением,
директор ИУХМ СО РАН,
член-корр. РАН

З.Р. Исмагилов

Кемерово, 23-24 апреля 2015 г.

Содержание

Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Горлов А.А. Нанореакторный синтез анестезина	8
Бородаенко Д.А., Ковалев Р.Ю., Нурмухаметов Д.Р., Адуев Б.П., Нелюбина Н.В., Никитин А.П. Методы исследования угля лазерными импульсами	9
Вальнюкова А.С. Особенности фазовых состояний наноструктурированных порошков системы Ni-Cd	10
Вервикишко П.С. Шейндлин М.А. Особенности кристаллизации жидкого углерода в диапазоне давлений 50-400 мПа	11
Воропай А.Н., Самаров А.В., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Захаров Ю.А. Влияние углеродной матрицы на формирование кристаллитов Ni(OH)₂, полученных из [Ni(NH₃)₆]Cl₂	12
Воропай А.Н., Суровикин Ю.В., Пугачев В.М., Сырьева А.В. Формирование гидроксида никеля в пористом пространстве углерод-углеродного нанокompозита	13
Гаврилова А.А., Шикина Н.В., Яшник С.А., Ушаков В.А., Ищенко А.В., Исмагилов З.Р. Исследование физико-химических свойств и кинетических параметров Mn-La-AlSi катализатора	14
Гаврилова А.А., Михайлова Е.С. Бессуднова Е.В., Керженцев М.А., Яшник С.А., Теряева Т.Н. Катализаторы очистки дымовых газов ТЭС от оксидов азота	15
Гордиенко М.А. Сравнительный анализ известных технологий газификации для каменного угля	16
Датий К.А. Магнитные свойства наноструктурированной системы Fe-Co-Ni	18
Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Баяхметова З.К., Алисултанова З.Т. Особенности взаимодействия фосфатов кальция, магния и железа с гуматом калия	19
Ерошенко В.Д., Овчинников А.Н., Фокин В.П. Повышение механических, химических и окислительных свойств плитки из материала АТМ	20
Журавлева Н.В., Потокина Р.Р., Исмагилов З.Р., Хабибулина Е.Р. Определение ПАУ в углях разной степени метаморфизма методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	20
Журавлева Н.В., Потокина Р.Р., Федотова С.В. Исследование гранулометрического состава микросфер из золы уноса теплоэлектростанций	21
Звеков А.А., Никитин А.П., Адуев Б.П., Каленский А.В. Проявление плазмонного резонанса в спектрах экстинкции наночастиц различных металлов	23
Имангалиева А.Н., Бектигулова А.Н., Кенжалина Ж.Ж., Умбетжанова С.Е., Копышев А.М., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А. Наноразмерные каталитические системы на основе комплексов меди	24

Кабак А.С., Андрейков Е.И. Механизм формирования углеродных материалов при совместном пиролизе каменноугольного пека и фенольных смол	25
Казбанова А.В., Каменский Е.С., Косицына С.С. Получение пекоподобных продуктов методом терморастворения угля	26
Кузнецов П.Н., Казбанова А.В., Кузнецова Л.И. Исследование стабильности катализаторов на основе анион-модифицированного диоксида циркония в реакции изомеризации алкановых и ароматических углеводородов	27
Ковалев Р.Ю., Нурмухаметов Д.Р., Адуев Б.П., Нелюбина Н.В., Заостровский А.Н. Исследование зажигания бурого угля лазерными импульсами	28
Корж М.Г., Пидгирный М.П., Звеков А.А., Иванова Н.В. Фотометрическое титрование гумата натрия	29
Крайнова В.Н., Остапова Е.В. Лигандная сорбция хинолиновых оснований каменноугольной смолы сульфокислотными катионитами полистирольного типа	30
Кубылинская А.А., Иванова Н.В. Электрохимическое поведение бинарной системы Ni-Cu и Ni-Cd	30
Мамонько В.В., Трясунов Б.Г., Заостровский А.Н., Грабовая Н.А., Исмагилов З.Р. Физико-химические свойства углей Кузнецкого бассейна на основе их петрографических особенностей	31
Митев А.Н., Базанов М.М. Получение сорбентов из вторичного сырья	33
Михайлова Е.С., Сальников А.В., Шикина Н.В., Хайрулин С.Р., Теряева Т.Н., Исмагилов З.Р. Исследование свойств катализаторов на основе природных материалов для очистки дымовых газов от диоксида серы	33
Мулюкова А.А., Якубик Д.Г., Самаров А.В. Оценка размеров кристаллитов в мезопористых материалах «КЕМЕРИТ» из данных КР-спектроскопии	34
Назаренко М.Ю., Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н. Изучение физико-химических свойств полупродуктов процесса коксования горючих сланцев	36
Никитин А.П., Звеков А.А., Каленский А.В., Адуев Б.П. Моделирование оптических свойств гексогена, содержащего наночастицы никеля	37
Нохрина О.И., Романенко Ю.Е., Ходосов И.Е. Применение угля и отходов углеобогащения в металлургии	38
Романова Т.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Модифицирование структуры органического вещества бурого угля озоном	39
Сальников А.В., Яшник С.А., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Исследование активности модифицированных катализаторов на основе CuZnAl-O в реакции окислительной десульфурзации дизельного топлива	40
Самаров А.В., Хохлова Г.П., Пузынин А.В., Барнаков Ч.Н. Мезопористые углеродные материалы для суперконденсаторов	40
Самаров А.В., Хохлова Г.П., Вершинин С.Н., Барнаков Ч.Н. Углеродные сорбенты из продуктов переработки крупногабаритных шин	41
Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И. Реакционная способность каменноугольного пека и его фракций в процессах термического сольволиза Бисфенола А 42	

Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Гуминовые кислоты бурого угля и их механохимическая модификация.....	44
Цырятьева А.В., Белогурова Т.П. Исследование возможности использования золошлаковых смесей апатитской ТЭЦ в составе вяжущих	45
Шаверин М.С., Исмагилов З.Р. Переработка оттеков прессования нафталиновой фракции дистилляционным методом	46
Янилкин И.В., Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Саметов А.А., Атаманюк И.Н. Активированные угли из отходов древесины для суперконденсаторов с водным и органическим электролитами.....	47

НАНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ АНЕСТЕЗИНА

Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Горлов А.А.

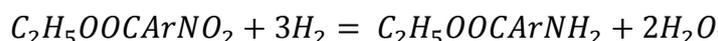
*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000. Россия
E-mail: altshulerh@gmail.com*

Synthesis of ethyl *p*-aminobenzoic acid ester in nanoreactors on the basis of sulfonated polymers (sulfonated polycalixresorcinarene and sulfocationite KU-23 30/100) containing nanodispersed palladium was performed.

Среди синтетических анестезирующих лекарственных препаратов важнейшую роль играют соединения группы анестезина – новокаина – дикаина, которые являются производными *p*-аминобензойной кислоты [1]. При их синтезе ключевое место занимает стадия восстановления нитрогруппы до аминогруппы.

Результаты фундаментальных исследований мирового уровня показали [2], что в реакторах малых размеров (нанореакторах) многократно ускоряются процессы теплопередачи и доставки реагирующих молекул друг к другу. Это приводит к резкому повышению скорости и селективности химических превращений, к возможности создания высокопроизводительных и безотходных технологий.

В данной работе выполнен нанореакторный синтез этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты (анестезина) в полимерных молекулярных реакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров (сульфокатионита КУ-23 30/100, сульфированного поликаликсрезорциарена), содержащих наночастицы палладия:



Каталитическая активность реакции гидрирования этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты в полимерных молекулярных реакторах составляет: в сульфированном поликаликсрезорциарене – $(7.0 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ моль H₂/мин·г Pd; в сульфокатионите КУ – 23 30/100 – $(11.2 \pm 1.5) \times 10^{-3}$ моль H₂/мин·г Pd. Энергия активации равна 38.3 кДж/моль в сульфированном поликаликсрезорциарене и 24.4 кДж/моль в сульфокатионите КУ-23 30/100.

При давлении 1.013×10^{-5} Па и температурах 30⁰ – 40⁰ С достигается 100% конверсия этилового эфира *p*-нитробензойной кислоты в анестезин. Содержание анестезина в продукте (99%) соответствует требованиям Госфармакопеи. Элементный анализ по C₉H₁₁O₂N. Вычислено, %: С – 65.38, N – 8.47, H – 6.71. Найдено, %: С – 65.34; N – 8.24; H – 6.83.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М: Новая волна, 2002. Т. 1., 608 с.
2. Jana Juan-Alcaniz, Enrique V. Ramos-Fernandez, Freek Kapteijn, Jorge Gascon "MOFs as Nano-reactors" in the book "Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts" /Edited by Francesc X.Llabres i Xamena and Jorge Gascon. RSC Publishing, 2013. P.310 – 344.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЯ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

**Бородаенко Д.А., Ковалев Р.Ю., Нурмухаметов Д.Р.,
Адуев Б.П., Нелюбина Н.В., Никитин А.П.**

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, просп. Советский, 18, 650000, факс: (3842) 36-55-86,
lesinko-iuxm@yandex.ru*

In this paper, a review of research methods of laser ignition of solid fuel and carbon materials.

Целью данной работы является изучение методов исследования лазерного зажигания углей и разработка, с учетом этого обобщения, методов для исследования углей Кузнецкого бассейна.

В литературе для лазерного зажигания углей использовалось в основном излучение неодимового лазера с длительностью импульса 0.1 – 5 мс [1-5]. Суммарный процесс горения угольной частицы разделяют на 3 стадии [1-3]: пиролиза, зажигания летучих веществ и горения твердого остатка. Наиболее реакционноспособными являются угли с большим количеством летучих веществ, для них фронт пламени лежит в газовой фазе. Для образцов с малой долей летучего вещества фронт пламени лежит на поверхности частицы. Важной особенностью является поглощение большей части радиации продуктами пиролиза, что приводит к экранированию твердой частицы. В основном процесс горения угля исследовался во встречном потоке окислителя [4], в качестве которого применялся кислород или регулируемая смесь кислород-азот. Современные методы исследований быстротекущих процессов позволяют разработать методы изучения и анализа процесса горения частицы натурального топлива.

В данной работе были разработаны методы: 1. измерение порогов зажигания углей Кузбасса в зависимости от плотности энергии лазерного импульса с использованием различных марок углей; 2. исследование кинетики и спектрального состава продуктов горения углей оптическим методом во временном интервале 10^{-9} – 10^{-2} с. Методы исследования, предложенные нами, позволят изучить процессы горения углей, начиная с ранних времен ~ 10 нс, изменение температуры и спектрального состава поверхности и продуктов горения во времени. Основная проблема на данном этапе - оптимизация экспериментальной ячейки и окислительной газовой среды.

Таким образом, лазерное зажигание угля с открытой поверхностью исследовано достаточно хорошо, хотя результатов для Кузнецких углей не найдено.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-98032 р_сибирь_а с использованием оборудования Кемеровского центра коллективного пользования.

Литература

1. T.X. Phuoc, M.P. Mathur, and J.M. Ekmann. High-energy Nd-Yag laser ignition of coals: experimental observations // Combustion and flame. 93 (1993), pp. 19 – 30.
2. John C. Chen, Masayuki Taniguchi, Kiyoshi Narato, Kazuyuki Ito // Combustion and Flame. - April 1994.- Volume 97.- Issue 1. - P.107–117.
3. Shivadev K. Ubhayakar and Forman A. Williams. Burning and extinction of a laser-ignited carbon particle in quiescent mixtures of oxygen and nitrogen // J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology, 1976, Vol. 123, No 5, pp. 747 – 756.
4. Masayuki Taniguchi, Hironobu Kobayashi, Kenji Kiyama, Yoshio Shimogori. Comparison of flame propagation properties of petroleum coke and coals of different rank // Fuel 88 (2009), pp. 1478–1484.
5. D. Zhang. Laser induced ignition of pulverized fuel particles // Combustion and flame. 90 (1992), pp. 134 - 142.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Ni-Cd

Вальнюкова А.С.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Россия, г.
Кемерово, просп. Советский, 18, 650000, факс:(3842) 36-55-86,
iccms@iccms.sbras.ru*

Investigated the synthesis of nanostructured powders of nickel-cadmium method of recovery mixture of aqueous hydrazine hydrate in highly alkaline medium (in up to 50 mol.% Cd). X-ray diffraction methods been studied phase structure, structural parameters and dispersion of solids during the recovery process.

В настоящее время получение новых наноразмерных и наноструктурированных многокомпонентных порошков металлических систем является одним из важнейших направлений наноматериаловедения. Ввиду энергонасыщенности систем в наноразмерном и наноструктурированном состояниях изменяются фундаментальные свойства таких материалов, что открывает новые возможности их использования.

Синтез порошков изучаемой системы проводили методом жидкофазного восстановления прекурсоров (смесей водных растворов соответствующих солей) гидразином (в форме гидразингидрата) в условиях высокой щелочности.

Получаемые наноструктурированные порошки Ni-Cd исследовались методами дифракции рентгеновских лучей (XRD), в том числе методом малоугловой рентгенографии (МУР).

В итоге, впервые получены рентгенофазовочистые наноструктурированные порошки системы никель-кадмий (в области до 50 мол.%Cd). При содержании кадмия выше 10 мол.%Cd установлено формирование интерметаллида Cd_5Ni . Вследствие доказанного экспериментально опережающего восстановления кадмия по отношению к никелю. При содержании: 1) Cd до 10 мол% указанного интерметаллида образуется слишком мало и он может трансформироваться в богатый никелем ГЦК твердый раствор; 2) Cd выше 20 мол% наблюдается преобладание интерметаллида в продукте на первых стадиях восстановления (рис. 1).

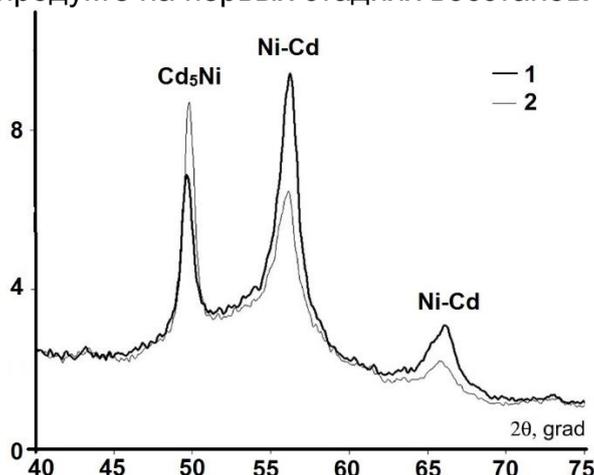


Рис. 1 Рентгенограмма наноструктурированной системы Ni-Cd (1 – 25 мол.%Cd; 2 – 30 мол.% Cd)

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН, при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31648 мол_а) и Министерства образования и науки РФ (госзадание 2014/64).

Научный руководитель член-корр. РАН Захаров Ю.А.,
научный консультант к.х.н., доцент Пугачев В.М.

Кемерово, 23-24 апреля 2015 г.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ 50-400 МПА

Вервикишко П.С. Шейндлин М.А.

Объединенный Институт Высоких температур РАН,

г. Москва, Ижорская 13 стр. 2, 125412, Россия, pvervikishko@gmail.com

Melting temperature of graphite and nature of liquid carbon remains a subject of permanent discussions in the literature for many decades. The main reason of this inconsistency is the extremely high melting temperature of graphite making it the most refractory material. Moreover, melting of graphite is possible only at pressures higher than ca. 100 bar (this latter is stated by most of researchers). The present study includes the high-speed video registration of liquid carbon in reflected rays of diode laser. The frozen liquid carbon is studied using SEM. The peculiarities of melting of graphite and freezing of liquid carbon are discussed.

Исследования теплофизических свойств углерода в окрестности точки плавления проводятся более ста лет [1], при этом результаты многих работ противоречат друг другу. Основные трудности в исследовании жидкого углерода связаны с интенсивным парообразованием в области точки плавления. Проведение экспериментов по исследованию таких параметров как температура плавления, плотность, электропроводность и теплопроводность жидкого углерода требуют создания давления внешней среды существенно превышающего давление в тройной точке (более 10 МПа). Интенсивное испарение углерода с поверхности при температурах близких к плавлению существенно искажают результаты эксперимента, такое влияние углеродного пара и образующегося в последствии аморфного углерода (сажи) не раз приводили к противоречивым результатам, опубликованным в литературе [2]. Значение температуры и давления в тройной точке чрезвычайно важно для построения фазовых диаграмм карбидов, однако касательно данного вопроса до сих пор ведётся дискуссия. Особый интерес вызывает процесс конденсации углерода, в большинстве случаев конденсация происходит из пара в твердые частицы, минуя жидкую фазу. Для того, чтобы реализовать конденсацию по механизму пар-жидкость-кристалл по мнению авторов необходимо давление среды в несколько килобар.

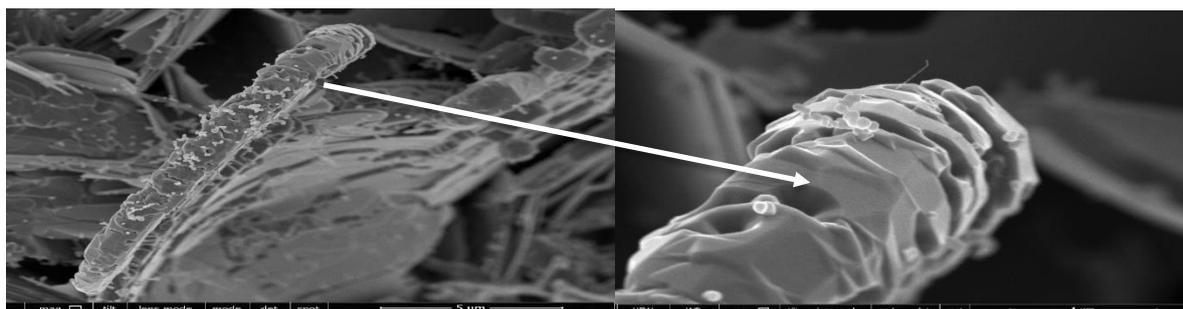


Рис. 1. Микрофотография рекристаллизованного графита при давлении 220 МПа

В работе представлен анализ поверхности и шлифов рекристаллизованного графита в широком диапазоне давлений. Проводится сравнительный анализ кристаллических образований из пара и по механизму ПЖК для давлений от 50 до 400 МПа.

Литература

1. A. Ludwig, Z. Elektrochem. 8, 273 (1902)
2. Плавление графита и свойства жидкого углерода / А.И. Савватимский. М.:Физматкнига, 2013.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИТОВ Ni(OH)₂, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ [Ni(NH₃)₆]Cl₂

Воропай А.Н.¹, Самаров А.В.¹, Пугачев В.М.², Додонов В.Г.², Захаров Ю.А.^{2,1}

¹ ИУХМ СО РАН, 650000, г. Кемерово, проспект Советский 18, тел/факс
+7 (3842) 365586, e-mail: aleksvorop@mail.ru

² КемГУ, 650043, г. Кемерово, ул. Красная 6, тел +7 (3842) 580591,

In this paper nickel hydroxide deposited on the surface of a porous carbon material (PCM). Morphology of nickel hydroxide was studied by XRD, SAXS and by absorption-desorption of nitrogen at 77 K. Size of hydroxide particles less in the presence of PCM. Specific pore volume of the composite is less than that of the PCM. The concentration of nickel hydroxide is increased and with it the denseness of the coating and pore volume.

Исследования, связанные с получением наноразмерных гидроксидов или оксидов переходных металлов, приобретают огромную популярность в связи с развитием рынка суперконденсаторов (ионисторов) [1]. Гидроксид никеля, как показывают исследования, перспективен с точки зрения уменьшения размеров его кристаллитов, которое должно привести к увеличению удельной емкости [2]. Для этих целей его осаждение проводят на поверхности различных электропроводящих подложек, например, графена или пеноникеля.

В настоящей работе осаждение гидроксида никеля происходит из химической ванны с использованием хлорида никеля в качестве исходного материала. В качестве носителя использовался пористый углеродный материал, полученный из смеси гидрохинон-фурфурол методом высокотемпературной карбонизации и активации щелочью [3].

Рентгенографические исследования (*рентгеновский дифрактометр ДИФРЕЙ-401; $\lambda=1.93728$ нм*) образцов показали, что гидроксид никеля, сформированный на поверхности матрицы, имеет размеры в 1.5-2.0 раза меньше, чем сформированный «свободно» в растворе, что проявляется в уменьшении FWHM основных рефлексов гидроксида никеля. Также гидроксид покрывая поверхность матрицы уплощенными кристаллитами изменяет ее морфологию приводя к уменьшению параметров пористой структуры (*ASAP 2020; адсорбат – азот*) [4], что связано с блокировкой пор и травлением поверхности матрицы щелочью. Эффект травления может быть снижен за счет увеличения концентрации гидроксида никеля, который экранирует поверхность матрицы. Об увеличении сплошности покрытия поверхности матрицы кристаллитами гидроксида можно судить по изменению интенсивности сигнала малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (*KPM-1; железное излучение*).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ проект 2014/64. Исследования проведены на оборудовании ЦКП КемНЦ СО РАН.

Литература

1. Guoping Wang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors / Guoping Wang, Lei Zhang and Jiujun Zhang // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – P. 797–828.
2. Watanabe, K. Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries / K. Watanabe, T. Kikuoka, N. Kumagai // Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – V. 25. – P. 219-226.
3. Самаров, А.В. Синтез и исследование высокопористых углеродных материалов из индивидуальных ароматических соединений // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Кемерово. 2013. – 20 с.
4. Zakharov, Yu.A. Nanostructured Composites Based on Porous Carbon Matrices Filled with Nickel Hydroxide Crystallites / Yu.A. Zakharov, Z.R. Ismagilov, V.M. Pugachev and etc. // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – P. 405–411.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ В ПОРИСТОМ ПРОСТРАНСТВЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Воропай А.Н.¹, Суровикин Ю.В.², Пугачев В.М.³, Сырьева А.В.²

¹ИУХМ СО РАН, 650000, г. Кемерово, проспект Советский 18, тел/факс +7 (3842) 365586, e-mail: aleksvorop@mail.ru ;

²ИППУ СО РАН, 644018, г. Омск, ул. 5-Кордная, 29, тел. +7(3812) 560287;

³КемГУ, 650043, г. Кемерово, ул. Красная 6, тел +7 (3842) 580591

In work with nickel hydroxide obtained by precipitation from a chemical bath of nickel chloride using as the starting material. Nickel hydroxide was studied by XRD. Deposition was carried out in the presence of the carbon-carbon nanocomposite (CCNC) and one without. Nickel hydroxide is formed as thin plates. Anisometric and size of hydroxide particles less in the presence of CCNC.

Получение высокодисперсных гидроксидов и оксидов переходных металлов в пористом пространстве электропроводящих подложек является одним из активно развивающихся направлений. Они, в частности, находят широкое применение в качестве активных материалов для электродов ионисторов [1].

В настоящей работе осаждение гидроксида никеля производили в химической ванне при температуре 70 °С с использованием хлорида никеля в качестве исходного материала. В качестве носителя использовали углерод-углеродный наноккомпозит (УУНК), полученный по технологии матричного синтеза на основе наноразмерного глобулярного углерода и 3D пироуглеродных покрытий [2].

Рентгенографические исследования (рентгеновский дифрактометр ДИФРЕЙ-401; $\lambda=1.93728$ нм) образцов показали, что гидроксид никеля, сформированный в отсутствие пористой матрицы наноккомпозита, имеет более выраженную анизометричность, что обусловлено различным соотношением интенсивностей рефлексов (100) и (101) (рис.1). Введение наноккомпозита приводит к уменьшению размеров кристаллитов, что проявляется в снижении значений FWHM основных рефлексов гидроксида никеля.

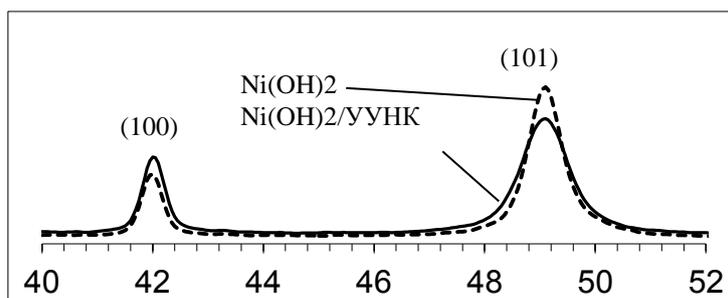


Рис. 1. Рентгенограмма гидроксида никеля, сформированного в пористом пространстве наноккомпозита и без него.

Авторы работы выражают благодарность чл.-корр. РАН, д.х.н. Захарову Ю.А., к.ф.-м.н. Додонову В.Г. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Литература

1. Guoping Wang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors / Guoping Wang, Lei Zhang and JiuJun Zhang // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 797–828.
2. Surovikin, V.F. New fields in the technology for manufacturing carbon-carbon materials. Application of carbon-carbon materials / V.F. Surovikin, Yu.V. Surovikin, M.S. Tsekhanovich // Russian Journal of General Chemistry. 2007. V. 77. P. 2301-2310.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ Mn-La-ALSi КАТАЛИЗАТОРА

Гаврилова А.А.^{1,2}, Шикина Н.В.², Яшник С.А.², Ушаков В.А.²,
Ищенко А.В.², Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹ *Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
Россия, Кемерово, Советский просп., 18,
факс: +7(384-2) 36-55-86, e-mail: <http://www.icms.kemsc.ru>*

² *Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН,
Россия, Новосибирск, прос. Академика Лаврентьева, 5,
факс: +7(383) 330-62-19, e-mail: zri@catalysis.ru*

The synthesis of nanostructured monolith catalysts based on Mn has been carried out. The structural, textural, morphological, redox properties of catalyst have been studied. The kinetics of deep oxidation butane over Mn-La-ALSi catalyst has been studied. The kinetic parameters of Mn-La-ALSi catalyst have been established.

В связи с усилением требований к экологической чистоте сжигания углеводородных топлив и снижению вредных выбросов в атмосферу, проблема каталитического сжигания является весьма актуальной.

Высокая каталитическая активность марганецсодержащих катализаторов, нанесенных на механически прочные и термически устойчивые носители, такие как керамические блоки сотовой структуры, обусловлена низкой прочностью связи металл–кислород, наличием нескольких состояний окисления марганца и легкостью электронных переходов между ними, способностью оксидов марганца к рекристаллизации до наноразмерных частиц при высокой температуре [1]. Введение модифицирующих добавок в состав катализаторов способствует образованию термически стабильных и каталитически активных структур шпинельного типа.

Для корректной постановки экспериментов по изучению и сравнению каталитической активности катализаторов необходимо исключить процессы массопереноса и теплопереноса, которые могут оказывать существенное влияние на реальную кинетику реакции [2-3].

Цель работы - исследование физико-химических свойств и определение кинетических параметров Mn-La-ALSi катализатора в процессе гетерогенно-каталитического окисления бутана кислородом воздуха.

Приготовлен марганцевый катализатор модифицированный оксидом La на блочном алюмосиликатном носителе. Исследованы структурные, текстурные, морфологические и окислительно-восстановительные свойства катализатора. Изучена кинетика глубокого окисления бутана в присутствии Mn-La-ALSi катализатора.

Установлено, что активный компонент катализатора представлен соединением переменного состава $Mn_aLa_bAl_cSi_dO_x$ и оксидами марганца с различной степенью окисления (Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+}). Определены условия, при которых реализуется кинетический режим окисления бутана в присутствии Mn-La-ALSi катализатора.

Литература

1. Цырульников П. Г. // Рос. хим. ж. 2007. Т. 51. № 4 С.133-139.
2. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
3. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭС ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

¹Гаврилова А.А., ^{2,3}Михайлова Е.С., ¹Бессуднова Е.В., ¹Керженцев М.А.,
¹Яшник С.А., ³Теряева Т.Н.

¹ИК СО РАН, Россия, г.Новосибирск, прос. Ак. Лаврентьева, 5, zri@catalysis.ru

²ИУХМ СО РАН, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18, 650000, iccms@iccms.sbras.ru

³Кузбасский государственный технический университет, Россия, г. Кемерово

The prospects of using a selective catalytic reduction of nitrogen oxide for the purification of flue gases of thermal power plants.

Большое количество загрязняющих веществ, попадающих в атмосферу, образуется в результате сгорания природных топлив (газа, нефтяного топлива, угля и др.). Оксиды азота NO_x (NO , NO_2), выброс которых производится как стационарными (заводы, предприятия энергетики), так и мобильными (автотранспорт) источниками, являются одними из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха и представляют одну из главных экологических проблем современности. Оксиды азота вносят большой вклад в образование фотохимического смога, кислотных дождей, разрушение озонового слоя, парниковый эффект. [1,2,3].

Наиболее эффективным методом переработки загрязняющих веществ до уровня предельно допустимых концентраций с технологической и экономической точки зрения обезвреживания являются каталитические процессы [4,5]. Процесс селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота (DeNO_x) является одним из самых перспективных методов борьбы с загрязнением окружающей среды. Основными продуктами реакций являются безвредные азот и пары воды. Процессы СКВ проводят в присутствии восстановителей - CO , H_2 , аммиака или углеводородов.

Разработаны методики приготовления образцов катализаторов на основе индивидуальных (MnO_2 , Co_2O_3 , CuO) и двухкомпонентных ($\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2\text{-CuO}$), ($\text{MnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) оксидов металлов на блочных алюмосиликатных носителях. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов. Введение модифицирующих добавок, частицы которых распределяются на поверхности пор носителя, приводит к изменению пористой структуры и удельной поверхности материала, поэтому необходимо проследить динамику изменения текстурных характеристик. Планируемые исследования будут направлены на изучение влияния природы модифицирующей добавки, природы предшественников модифицирующих оксидов (нитраты или ацетилацетонатные комплексы) и их концентрации (5-10 масс. %) на кислотно-основные свойства и текстурные характеристики образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.583.21.0004).

Литература

1. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Экологически чистое сжигание топлив и каталитическая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов азота: состояние и перспективы. Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1990, т. 35, № 1, с. 43-54.
2. Р. И. Кузьмина, В. П. Севостьянов. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода. Российский Химический Журнал. Том XLIV (2000) №1. Выпуск 1. С. 71-75.
3. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996, с. 156.
4. S. Roy, M.S. Hegde, G. Madras. Catalysis for NO_x abatement. Applied Energy 86 (2009) 2283–2297.

5. З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, Т.Л. Сушарина. Каталитические методы снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлива. Успехи химии, 1990, т. 59, вып.10, 24 стр.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ГАЗИФИКАЦИИ ДЛЯ КАМЕННОГО УГЛЯ

Гордиенко М.А.

Научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)

Украина, 61023, Харьков, ул. Веснина, 7 Факс: 38(057) 700-69-06

post@ukhin.org.ua

In this report we give a description of the main types of technologies used industrially. Considered as the low-temperature and high-temperature gasification. The choice covers the main criteria that can determine the sum of the optimal choice for coal technology.

К настоящему времени известен ряд разнообразных промышленных технологий и их аппаратного оформления газификации углеродсодержащих материалов.

1. Дано описание основных промышленно используемых видов технологий.

1.1. Газификация в вихревом потоке при $T > 1500^{\circ}\text{C}$

1.2. Газификация водоугольной смеси в потоке при $T > 1500^{\circ}\text{C}$

1.3. Газификация с фиксированным слоем при T до 1000°C

1.4. Газификация с неподвижным сухим слоем при T до 1200°C

1.5. Газификация с фиксированным слоем и с рециркуляцией при T до 1000°C

1.6. Газификация в кипящем слое с рециркуляцией при $T = 950^{\circ}\text{C}$

2. Обоснован выбор и кратко раскрыты основные критерии, которые по сумме могут определить выбор оптимальной для каменного угля технологии из п.1.

2.1. Степень полезного превращения углерода в целевой синтетический газ.

2.2. Степень использования рядового угля и его продуктов в газификации.

2.3. Уровень требований технологии к стабильности качества и количества угля для обеспечения устойчивости управления процессом.

2.4. Сложность конструкционных материалов и аппаратного оформления газификации и для ее побочных продуктов. Привлечение отечественных машиностроителей.

2.5. Величина бюджета инвестиций, удельных эксплуатационных затрат для минимального объема переработки, обеспечивающей безубыточность производства.

3. Изложена краткая характеристика преимуществ и недостатков различных технологий из п.1 по критериям в п.2 согласно сведениям в литературных источниках (на примере технологий компаний Shall, Uhde, Texaco, GE, Siemens, Sasol, Air Liquide E&A/Lurgi, SES.)

Недостатками технологий по п.п.1.1 и 1.2. является повышенный расход углерода для получения тепла с получением преимущественно CO и балластного CO₂. Сложная подготовка угля из-за очень тонкого измельчения. Высокие «ракетно-космические» требования к материалам и конструкции аппаратов, их эксплуатации. Отсюда безубыточность возможна при переработке более 1 млн тон в год с бюджетом инвестиций более 1,2 млрд. долл. США

Недостатками технологий по п.п.1.3. и 1.4. является серьезные ограничения по гранулометрическому составу угля (5,0-25,0мм) Применение только неспекающихся углей и сложность выделения из водосодержащей смеси химических жидких товарных продуктов пиролиза.

Главным недостатком технологии SES, разработанной в США и реализованной в Китае, является серьезное ограничение по гранулометрическому составу угля (1,0-5,0мм). Однако существенные преимущества в сравнении с другими видами газификаций делает ее одним из лидеров данного сравнительного анализа.

Другим лидером данного анализа является российская технология газификации по п.1.5 угля (или ТБО) в смеси с насадкой-катализатором определенных размеров и с рециркуляцией жидких продуктов пиролиза.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ Fe-Co-Ni

Датий К.А.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Россия,
650000, г. Кемерово, просп. Советский, 18, телефон и факс: (3842) 36-55-86,
Электронная почта: iccms@iccms.sbras.ru*

The present paper describes the results in the field of receipt and investigation of the properties of nanostructured powders system Fe - Co - Ni. The magnetic characteristics of the product are considered.

Выполнено изучение практически актуальных магнитных свойств системы, анализ результатов позволил рассмотреть взаимосвязь их с химическим и фазовым составами и установить некоторые особенности, связанные с наноструктурированным состоянием и неравновесностью системы.

Фазовый состав наносистемы Fe-Co и особенно специфика его для системы Fe-Co-Ni сложным образом влияют на магнитные свойства (рис. 1). Зависимость намагниченности насыщения (σ) от состава для Fe-Co соответствует классической; достигнутые значения σ недалеко от теоретического предела. В двухфазной зоне резко возрастает магнитожесткость (при почти постоянном размере).

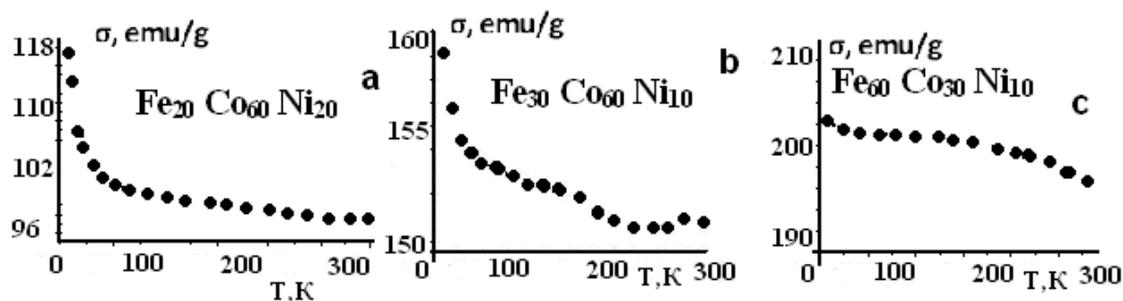


Рис. 1. Магнитные характеристики НС систем Fe-Co-Ni
a, b, c – температурные зависимости намагниченности насыщения системы Fe-Co-Ni указанных составов, относящихся к трех-, двух- и монофазной областям

В монофазной области введение в Fe-Co 10 масс.% Ni практически не влияет на величину σ , но вызывает повышение коэрцитивности. При переходе в двух- и особенно трехфазную зону наблюдается значительного уменьшения параметров гистерезиса, а именно коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

Сделан вывод о возможности управления магнитными характеристиками при изменении фазового состава и дисперсности образцов. При увеличении размеров частиц и изменении фазового состава наблюдаются изменения σ и существенное снижение остаточной намагниченности, в итоге система из умеренно магнитотвердого состояния переходит в состояние близкое к магнитомягкому.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП КЕМ НЦ СО РАН, при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31648 мол_а) и Министерства образования и науки РФ (госзадание 2014/64).

Благодарность: член-корр. РАН Захаров Ю.А., научный консультант к.х.н., доцент Пугачев В.М.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА С ГУМАТОМ КАЛИЯ

Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Баяхметова З.К., Алисултанова З.Т.

*АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», 050010,
Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш.Уалиханова, 106,
факс. (727) 291-24-80, gulzipa1@rambler.ru*

The results of the study of processes of interaction dihydro -, hydro- and orthophosphate of calcium, magnesium and iron with potassium humate are presented.

Известно, что гуминовые соединения благодаря особенностям строения и физико-химическим свойствам, характеризуются высокой физиологической активностью и применяются в качестве стимуляторов роста растений, как компонент органо-минеральных удобрений, сорбенты тяжелых металлов и токсичных органических соединений, стабилизаторы глинистых буровых растворов и др. Поэтому гуминовые вещества используются в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

В связи с этим, исследования физико-химических основ процессов взаимодействия гуминовых соединений с дигидро-, гидро- и ортофосфатами кальция, магния и железа и получения новых гуматсодержащих материалов полифункционального действия является актуальной.

В ходе проведенных работ изучено влияние различных факторов на процессы превращения фосфатов кальция, магния и железа разной степени замещенности в присутствии гумата калия. Во всех исследуемых гетерогенных системах выявлена одинаковая зависимость содержания различных фосфатных форм и выхода гуминовых кислот от соотношении Т:Ж, концентрации гумата калия, температуры и времени. Из анализа полученных результатов следует, что влияние указанных факторов больше наблюдаются при взаимодействии гумата калия с гидро- и ортофосфатами кальция, магния и железа. Экспериментальные данные показали, что высокая реакционная способность гумата калия способствует повышению растворимости неусвояемых форм фосфора. Установлено, что добавление гумата в системы с фосфатами кальция разной основности приводит к переводу фосфора на 86,4-90,1%, а в системы с фосфатами магния – на 77,4-86,5% и в системы с фосфатами железа – на 72,0-78,0% в подвижные и усвояемые формы.

На основании проведенных исследований установлены закономерности процессов, протекающих при взаимодействии дигидро-, гидро- и ортофосфатов кальция, магния и железа с гуматом калия. В результате изучения механизма реакции в сложных фосфат-и гуматсодержащих системах выявлено, что при взаимодействии фосфатов кальция и магния разной замещенности с гуматом калия протекают реакции ионного обмена и комплексообразования, а фосфатов железа – комплексообразования с участием карбоксильных, фенольных гидроксильных, хиноидных и других групп.

Комплексом химических и физико-химических методов анализа исследованы состав и свойства полученных гуматсодержащих продуктов. Полученные данные показали сложность и многокомпонентность состава исследуемых образцов, а также зависимость их состава и свойств от природы фосфатного-иона и условий проведения процесса.

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛИТКИ ИЗ МАТЕРИАЛА АТМ

Ерошенко В.Д., Овчинников А.Н., Фокин В.П.

*ООО «Донкарб Графит», Ростовская область, г. Новочеркасск, Аллюминиевая
площадка*

viktor.eroshenko.89@mail.ru

We studied the possibility of increasing the resistance of the tile lining material ATM to thermal stress and resistance to air oxidation during heating, chemical resistance with respect to organic and inorganic acids and bases, the mechanical strength. The obtained results allow us to expand the possibilities of using tile lining in the chemical industry, mining, as well as expanding the use of experimental composite material for other products.

Антикоррозионный теплопроводный материал (АТМ) разрабатывался как дешевый и надежный заменитель металлических изделий, работающих в агрессивных средах. Основным компонентом материала является графит, кокс; в качестве связующего используются синтетические смолы, в частности фенолоформальдегидной. Также стоит отметить простоту изготовления изделий, которые не требуют сложных технологических операций и дают возможность изменять состав композиции легирующими добавками без изменения технологической линии.

Авторами произведена работа по увеличению стойкости материала к кислороду воздуха при нагреве, повышению физико-механических свойств, а также химической стойкости к кислотам и щелочам. За основу был взят композиционный материал производимый предприятием ООО «Донкарб Графит». В качестве легирующих добавок были использованы оксид меди, окисленный и терморасширенный графит, а также было исследовано влияние термообработки на свойства футеровочной плитки.

При использовании предложенных добавок была увеличена стойкость к кислороду до 380 °С без изменения массы, физико-механические показатели в 1,5 – 2 раза, стойкость к анодному окислению материала в 5 – 20 раз, уменьшена коррозия стали при контактной работе в агрессивных средах, а также повышена стойкость к различным кислотам и щелочам. Влияние термообработки плитки показало повышение химических и окислительных свойств, но при сильном увеличении температуры, порядка 250 °С, возможно образование трещин. Данную температуру выдержал материал, состоящий только из графита, без добавления кокса, но с добавлением оксида меди и терморасширенного графита.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАУ В УГЛЯХ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Исмагилов З. Р., Хабибулина Е. Р.

ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», г. Новокузнецк.

E-mail: main@zsic.ru, khabibulina_er@mail.ru

The results of studying the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coal of various ranks are represented. Sample Preparation coal conducted using solvent extraction method and HPLC analysis is performed. According to the study, shows the change in total PAHs with increasing coal rank, looking conical shape of the curve. Also with the growing maturity of the coal increases the content of representatives of PAHs with high molecular weight.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к стойким экотоксикантам и входят в состав органической массы углей. Содержание индивидуальных ПАУ в углях зависит от типа исходного растительного материала, участвующего в этапах углеобразования, а также термодинамических условий протекания данного процесса. Изучение содержания ПАУ в углях является актуальным направлением исследований, так как способствует более глубокому пониманию молекулярной структуры угля, которая частично состоит из фрагментов данных веществ.

Целью данного исследования являлось определение качественного и количественного содержания индивидуальных представителей ПАУ в углях разных стадий метаморфизма. Для этого были выбраны пробы разных марок угля (Д, ДГ, ГЖО, Ж, К, КС, ОС) Кузбасского угольного бассейна. Марки угольных образцов были установлены на основании значений отражательной способности витринита, суммы фюзенизированных компонентов, толщины пластического слоя и выхода летучих веществ.

Для извлечения ПАУ из проб угля использовалась экстракция органическим растворителем дихлорметаном в ультразвуковом поле с рабочей частотой 35 кГц и мощностью 200 Вт при температуре 40 °С.

Качественный и количественный состав ПАУ в углях изучался методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе LC-20AD Prominence («Shimadzu», Япония), оборудованным спектрофлуоресцентным детектором RF-20A и спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей SPD-M20A. Определение концентраций индивидуальных ПАУ проводилось в условиях программирования детектирования по времени на максимумах возбуждения и испускания для каждого соединения.

По результатам исследования выявлена закономерность изменения суммарного состава ПАУ при увеличении ранга углей ($R_0=0,599-1,425\%$), имеющей вид конусообразной кривой. При этом, наибольшее содержание зафиксировано для $R_0=1,185-1,310\%$.

Показано, что с увеличением стадии метаморфизма углей возрастает содержание представителей ПАУ с большими молекулярными массами (бенз(b)флуорантен, бенз(a)пирен). Это может быть связано с процессами перекомпоновки и реакций по фрагментации. [1]

Литература

Achten C., Hofmann T. // Science of the Total Environment. 2009. Vol. 407. P. 2461-2473.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА МИКРОСФЕР ИЗ ЗОЛЫ УНОСА ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Журавлева Н.В., Потоккина Р.Р., Федотова С.В.
ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», г. Новокузнецк
E-mail: rosa.potokina@mail.ru

Particle size of industrial ashes were analysed by laser light diffraction on sizer ANALYSETTE 22 MicroTec Plus (FRITSCH, Germany). The measurements revealed particle sizes of 2,5 and 10 micron, causing chronic respiratory diseases.

В процессе деятельности теплоэнергетических предприятий образуются большие скопления золошлаковых отходов, представляющих собой легкий сыпучий мелкодисперсный порошок, который состоит из отдельных сферических полых прочных частиц. Несмотря на широкое использование микросфер в качестве компонентов строительных и других материалов, в настоящее время золы микросферы вместе с золой уноса скапливаются в больших количествах на золоотвалах и создают дополнительную экологическую напряженность в районах электростанций. Высокая дисперсность зол уноса способствует длительному нахождению их в воздухе, попаданию в дыхательные пути, что вызывает раздражение и отек слизистых оболочек. Нерастворимые частицы кроме дыхательных путей могут попадать и в другие области организма человека, где они могут абсорбироваться и вызывать биологическое воздействие. Таким образом, исследование распределения частиц золошлаковых отходов по размерам необходимо для решения экологических задач: выбора способов очистки промышленных выбросов в атмосферу, расчета рассеяния выбросов от стационарных источников, оценки эффективности улавливания частиц из воздуха.

Распределение частиц образцов золы уноса с различных ТЭЦ по размерам определяли на анализаторе ANALYSETTE 22 MicroTec Plus (FRITSCH, Германия), который позволяет проводить измерения в диапазоне 0,08-2000 мкм. При диспергировании в жидкой среде материал пробы вводился в замкнутый жидкостный циркуляционный контур, после чего непрерывно перекачивался через измерительную ячейку с подачей ультразвука для разрушения агломератов и получения отдельных сепарированных частиц. С учетом гидрофобности образцов материала использовались добавки поверхностно-активных веществ, растворов солей. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного обеспечения MaScontrol и отображали в виде дифференциального и интегрального распределения.

Полученные значения распределения частиц микросфер из зол уноса по размерам находятся в широком диапазоне - от 0,1 до 400 мкм. Исследованные образцы содержат мелкодисперсные частицы респираторной (диаметр 2,5 мкм) и торакальной (диаметр 10 мкм) фракций. Показано, что содержание частиц размером 2,5 мкм находится в пределах от 0,1 до 2,8%, а размером 10 мкм – в пределах от 0,1 до 4,8%.

Результаты исследования подтверждают необходимость использования дополнительных средств очистки промышленных выбросов, исключающих попадание мелкодисперсных частиц в атмосферный воздух.

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В СПЕКТРАХ ЭКСТИНКЦИИ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Звеков А.А., Никитин А.П., Адуев Б.П., Каленский А.В.

*Институт углехимии и химического материаловедения, Кемерово,
Советский, 18, (3842) 36-55-86, zvekovaa@gmail.com*

*Кемеровский государственный университет, Кемерово, Красная, 6,
(3842) 58-38-85, kriger@kemsu.ru*

The spectral dependencies of extinction and absorption efficiency of silver, gold, nickel and aluminum nanoparticles were calculated in terms of Mie theory. It was shown that relatively narrow plasmon bands are observed for noble metals with radii less than 50 nm only. The results are discussed using the peculiarities of spectral dependencies of refractive index metals.

Изучение оптических свойств наночастиц металлов является актуальной задачей в наши дни, в силу использования последних в устройствах нелинейной оптики, в качестве модификаторов фотокатализаторов в нефте- и углехимии, составах на основе вторичных взрывчатых веществ для капсулей оптических детонаторов. Во всех рассматриваемых случаях эффективность функционирования системы определяется оптическими свойствами наночастиц, которые зависят от их состава, размера, формы и длины волны излучения. При интерпретации результатов экспериментов авторы используют понятие плазмонного резонанса, ассоциируя его с интенсивной полосой экстинкции в экспериментально измеренных спектрах. Цель работы: определить особенности проявления плазмонного резонанса в спектрах экстинкции наночастиц различных металлов.

В рамках теории Ми проведены расчеты спектральных зависимостей коэффициентов эффективности экстинкции и поглощения света наночастицами серебра, золота, алюминия и никеля при варьировании радиуса наночастиц. Показано, что при малых значениях радиуса наночастиц основной вклад в коэффициенты эффективности экстинкции и поглощения вносит первое электрическое колебание, которое ассоциируется с плазмонным резонансом. Показано, что происходит сдвиг плазмонной полосы экстинкции на спектральной зависимости по мере увеличения радиуса наночастицы. При больших размерах наночастиц появляется вклад колебаний более высокого порядка. Выявлены различия полос плазмонного резонанса в наночастицах благородных и тяжелых металлов. В случае благородных металлов наблюдаются узкие плазмонные полосы для наночастиц с малыми радиусами (менее 50 нм), тогда как для наночастиц тяжелых металлов типичны широкие полосы на спектральных зависимостях коэффициентов эффективности экстинкции и поглощения. Из полученных результатов следует, что использование спектральных зависимостей коэффициента экстинкции для оценки радиусов наночастиц корректно только в случае благородных металлов. Наблюдаемые различия связаны с характером и скоростью изменения действительной и мнимой частей показателя преломления металла при увеличении длины волны.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№13-03-98032 р_сибирь_a), гранта президента РФ (МК-4331.2015.2) и Минорбнауки РФ (госзадание № 2014/64).

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

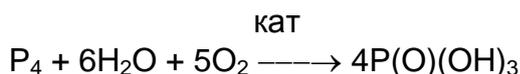
**Имангалиева А.Н., Бектигулова А.Н., Кенжалина Ж.Ж., Умбетжанова С.Е.,
Копышев А.М., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии и
химической технологии, г. Алматы, Республика Казахстан,
проспект аль-Фараби 71, 050040
e-mail: dnakbayeva@inbox.ru; runia_i91@mail.ru*

It have been found that under mild conditions (50-70 °C, P_{O₂} = 1 atm) the white phosphorus is effectively oxidized by oxygen in water-toluene solutions in the presence of Cu(II) immobilized on polyacrylamide, polyacrylic acid, polyethyleneglycol, polyvinylpyrrolidone to give phosphorous and phosphoric acids.

Катализ на полимерметаллических комплексах получил интенсивное развитие благодаря успехам химии координационных и высокомолекулярных соединений, биохимии, появлению новых подходов к приготовлению катализаторов, разработке современных методов исследования катализаторов. Полимеры, содержащие функциональные группы, являются подходящими носителями. Разработка низкотемпературной переработки желтого фосфора с применением новых полимерных катализаторов является принципиально новым направлением в области получения ценных фосфорсодержащих соединений.

Нами разработаны способы получения активных, стабильных и селективных катализаторов окисления P₄ в толуоле кислородом в мягких условиях (T = 50-70 °C, P_{O₂} = 1 атм) в водных средах на основе комплексов меди(II) и полиакриламидом (ПАА), полиакриловой кислотой (ПАК), полиэтиленгликолем (ПЭГ) и поливинипирролидоном (ПВПД).



Выход конечных продуктов определяли методом фотоколориметрии. В водных средах конечным продуктом реакции служила фосфорная кислота. В качестве промежуточных соединений образуются мазеобразные комплексы меди(I) с фосфористой кислотой типа Cu[P(OH)₃]Y и Cu₂[P(OH)₃]Y₂, которые легко разрушаются хлором до фосфорной кислоты. Установлены физико-химические характеристики синтезированных медно-полимерных нанокомпозитов, влияние температуры и концентрации компонентов каталитического раствора на скорость образование и выход фосфорсодержащих продуктов. Изучены кинетика и ключевые стадии, найдены оптимальные условия протекания каталитических окислительных процессов. Обнаружено промотирующее влияние полиэлектролитов, температуры и катализатора на скорость реакции.

Работа выполнена по проекту МОН РК 3444/ГФ4 «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья».

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПИРОЛИЗЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

Кабак А.С.¹, Андрейков Е.И.^{1,2}

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г. Екатеринбург ул. Софьи Ковалевской, д. 22 / ул. Академическая, 20,
тел: 8 (343)362-35-35, e-mail: cc@ios.uran.ru*

²ОАО «ВУХИН», г. Екатеринбург ул. 8 марта д.14, тел: 8 (343) 371-65-85,
e-mail: cc@ios.uran.ru

In the present work mechanism of the-pyrolysis of coal-tar pitch and novolac resin mixtures was investigated. Results shows the coke of coal-tar pitch and phenolic resin co-pyrolysis generally consist of the original coal-tar pitch compounds undergone the chemical transformations.

Для получения углеродных материалов, наряду с каменноугольным пеком, используют фенольные смолы. Их применение связано, прежде всего, с высоким выходом коксового остатка, образующегося в результате пиролиза [1]. Углеродные материалы могут быть получены при совместном пиролизе пека и фенольных смол [2]. Представления о механизме термического разложения фенольных смол имеются, механизм совместного пиролиза фенольных смол и каменноугольного пека не изучался.

Термическое разложение новолачной фенольной смолы протекает в несколько стадий. На 1 стадии имеет место разрыв слабых связей с образованием свободных радикалов и низкомолекулярных продуктов. На 2 стадии происходит рекомбинация свободных радикалов с образованием плоскостной структуры полимера. Вместе с этими реакциями также идут процессы циклизации и ароматизации, которые, в конечном счете, приводят к образованию полициклической ароматической структуры [3].

Однако, в случае совместного пиролиза новолачной смолы и каменноугольного пека термические процессы деструкции протекают по другому механизму. Вместо рекомбинации свободных радикалов на 2 стадии происходит их стабилизация за счет переноса водорода от многоядерных ароматических соединений пека. В результате ингибируются реакции циклизации и ароматизации радикальных продуктов пиролиза фенольной смолы, а каменноугольный пек становится более конденсированным. Результаты термогравиметрического анализа показывают, что проведение совместного пиролиза новолачной смолы с каменноугольным пеком снижает температуру максимума скорости потери массы полимера с 395 до 355°C, в то же время при совместном пиролизе образуются соединения с более высоким коксовым остатком, чем у исходного каменноугольного пека.

Таким образом, коксовый остаток, полученный в результате совместного пиролиза каменноугольного пека и новолачной смолы, состоит преимущественно из соединений исходного пека, претерпевших химические превращения.

Литература

1. N. Murdie, H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, Introduction to Carbon Technologies, Universidad, Alicante, 1997, pp. 597–633.
2. J. Machnikowski, P. Rutkowski, M.A. Diez, Co-treatment of novolac- and resole-type phenolic resins with coal-tar pitch for porous carbons, J. Anal. Appl. Pyrolysis 76 (2006) 80–87.
3. Trick K.A., Saliba T.E., Mechanism of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, Carbon, 33(11), 1509—1515(1995).

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКООДОБНЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ УГЛЯ^{1*}

Казбанова А.В.¹, Каменский Е.С.¹, Косицына С.С.²

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск,
Академгородок, 50, стр 24, 660036, e-mail: kpn@icct.ru

² Сибирский Федеральный Университет Институт нефти и газа,
г. Красноярск, пр.Свободный, 79660041

The process of low temperature dissolution of different ranked coals in the medium of anthracene oil was studied. The hard coals of fat, gas-fat and gaseous marks were found to be the most reactive for the processing into the pitch containing product.

Важнейшим компонентом в производстве большинства видов углеродной продукции являются связующие материалы на основе каменноугольных пеков. Благоприятное сочетание их высокой коксующей способности и низкой вязкости в расплавленном состоянии во многом обуславливает высокий уровень физико-механических свойств производимых анодных масс, электродов, пекового кокса, углеграфитовых конструкционных материалов, различных углеродных материалов для атомной и ракетной техники и т.д.

В последнее десятилетие непрерывно увеличиваются потребности в пеке и требования к его качеству в различных отраслях, в особенности, в развивающейся алюминиевой отрасли. Дисбаланс между падающим производством каменноугольного пека и растущим спросом делает актуальной проблему поиска альтернативных способов получения заменителей каменноугольного пека, минуя стадию коксования по традиционной технологии.

Наиболее перспективным для этой цели можно рассматривать процесс ожигения углей путем термического растворения. Однако мировой опыт в создании технологии ожигения углей ограничивается целями получения моторных топлив, задача получения связующего для электродов почти не ставилась.

Цель работы – исследование процесса термического растворения различных марок углей в среде антраценового масла с целью получения пекосодержащего продукта.

В работе использовали угли марок Ж, ГЖ, Г, Д, ДОМСШ и Б. Опыты проводили в реакторе объемом 2 л, снабженном механической мешалкой, при соотношении уголь: растворитель 1:2 и температуре 350 и 380 °С.

Установлено регулярное изменение активности каменных углей со степенью углефикации: чем выше степень углефикации, тем более высокую активность уголь проявлял в процессе жидкофазного терморазложения. При температуре 350 С наиболее высокие выходы пекосодержащего продукта получены из углей марок Ж, ГЖ и Г. Выход газов не превышал 2%. Для бурого и длиннопламенного углей получены более низкие показатели. По результатам проведенных испытаний установлено, что в качестве сырья для получения пекосодержащих продуктов путем термического растворения предпочтительны каменные угли марок Ж, ГЖ, а также Г.

* Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.3 «Проведение прикладных исследований, направленных на создание опережающего научно-технологического задела для развития отраслей экономики» (Соглашение о предоставлении субсидии от 05.06.2014 г. № 14.578.21.0005, уникальный идентификатор прикладных научных исследований проекта RFMEFI57814X0005).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Кузнецов П.Н.¹, Казбанова А.В.^{1,2}, Кузнецова Л.И.¹

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, ул.
Академгородок, 50, стр., 24, 660036*

e-mail: lab9team@rambler.ru

² *Сибирский Федеральный Университет Институт нефти и газа,
Красноярск, пр.Свободный, 79, 660041, г.*

The catalytic properties of zirconia modified by tungstate anions for the isomerization of mixtures n-heptane with benzene were studied. It was shown that the isomerization of n-heptane on the tungstated catalyst is fairly effective in the presence of a benzene at temperatures of 200-225 ° C. It has been shown that the amount of coke deposited on the catalyst surface increases and its resistance to burning in regeneration is enhanced with an increase in the hydroisomerization reaction temperature.

Рациональное использование ресурсов углеводородного сырья, получаемого из углей, нефтей и газовых конденсатов, является актуальной проблемой перерабатывающей промышленности. Жидкие продукты, получаемые в процессе пиролиза и ожижения углей, содержат значительное количество n-алканов и ароматических углеводородов. С целью повышения качества получаемых продуктов (повышение октанового числа) и для выполнения современных экологических требований (снижение содержание бензола и ароматических углеводородов) целесообразно применение гидроизомеризационной переработки на бифункциональных катализаторах. Значительный интерес для процесса гидроизомеризации представляют платиносодержащие катализаторы на основе вольфрамированного диоксида циркония. Установлено, что каталитическая активность вольфрамированных катализаторов снижается в процессе их эксплуатации в реакции гидроизомеризации. В литературе практически отсутствуют сведения по изменению свойств вольфрамированных катализаторов после реакции и причинах уменьшения их каталитической активности. Исследование причин дезактивации является одной из важных задач создания эффективных и стабильных катализаторов.

Целью настоящей работы являлось исследование каталитических свойств платиносодержащего вольфрамированного диоксида циркония в реакции гидроизомеризации смеси н-гептана с бензолом и термический анализ углеродистых отложений, образующихся на поверхности катализатора в ходе реакции.

Установлено, что на $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ катализаторе, сформированном при температуре 800 °С, изомеризация смеси н-гептана и бензола эффективно осуществляется при температурах 200-225 °С. При этом бензол практически полностью превращается в нафтеновые и метилнафтеновые производные. С увеличением температуры процесса степень превращения бензола заметно снижается. Одной из причин уменьшения конверсии бензола может являться частичная дезактивация катализатора, обусловленная отложением коксообразных продуктов на его поверхности. При исследовании отработанных $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что с увеличением температуры реакции гидроизомеризации возрастает количество углеродистых отложений на поверхности катализатора и повышается температура их выгорания при регенерации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ БУРОГО УГЛЯ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

**Ковалев Р.Ю., Нурмухаметов Д.Р., Адуев Б.П., Нелюбина Н.В.,
Заостровский А.Н.**

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, просп. Советский, 18, 650000,
lesinko-iuxm@yandex.ru, +7 (384 2) 36-37-66*

We obtain coal particles from brown coal size of 100-120 microns, the experimentally measured the threshold of the laser ignition samples. It was concluded that the sample in the zone of influence of the laser pulse collapses and is carried into the environment in the form of particles that are burned in the process of expansion.

Зажигание угля представляет особый научный интерес для фундаментального и прикладного исследования. Одним из способов зажигания угля является лазерное зажигание, который требует более тщательного исследования. В работах [1-4], было установлено, что лазерное зажигание угля – сложный процесс, состоящий из трех стадий. Актуальность темы определяется необходимостью получения теоретических и экспериментальных данных по кинетике и составу первичных продуктов горения углей для установления микромеханизма зажигания.

В данной работе при помощи шаровой мельницы были получены угольные частицы размером 100-120 мкм из угля марки «Б» (Барандатское угольное месторождение, Кузбасс). В эксперименте использовались образцы, как в виде порошка с насыпной плотностью $0,7 \text{ г/см}^3$, так и в виде прессованных таблеток диаметром 1,3 см, толщиной 0,3 см и плотностью $\sim 1 \text{ г/см}^3$

Использовалось лазерное излучение (1064 нм, 300 мДж) в режиме одиночного импульса различной длительностью: 120 мкс и 14 нс.

При использовании лазерного импульса длительностью 120 мкс, было обнаружено зажигание порошка и таблеток. В случае импульса длительностью 14 нс зажигание наблюдалось только у прессованных таблеток, порошок в этом случае разлетался из зоны действия лазерного излучения. Был получен порог лазерного зажигания исследуемых образцов: для порошка насыпной плотности $\sim 2,5 \text{ Дж/см}^2$; для таблеток $\sim 4 \text{ Дж/см}^2$. По кинетике свечения образцов была определена длительность процесса горения. Процесс горения начинался в момент воздействия лазерного импульса на образец и длился до $\sim 1 \text{ мс}$ (как при длительности импульса 14 нс, так и при – 120 мкс) в случае таблеток и до $\sim 100 \text{ мс}$ в случае порошка.

Приведенные данные получены без оптимизации размеров угольных частиц, экспериментальной ячейки, окислительной газовой среды, а также частоты следования импульсов. Это дает возможности повышения эффективности лазерного зажигания угля.

Исследование выполнено при финансовой поддержки РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-98032 р_сибирь_а с использованием оборудования Кемеровского центра коллективного пользования.

Литература

1. Бойко В.М., Воланьский П., Клишкин В. Ф. // Физика горения и взрыва. – 1981. - №5. – С. 71-77.
2. Букатый В.И., Копытин Ю.Д., Погодаев В.А. // Известия вузов СССР. Физика.- 1983.- № 2, С.14-22.
3. John C. Chen, Masayuki Taniguchi, Kiyoshi Narato, Kazuyuki Ito // Combustion and Flame. - April 1994.- Volume 97.- Issue 1. - P.107–117.
4. Thomas H., Dubaniewicz, Jr., Kenneth L.// J Laser Appl 2003 -Aug 15.-Volume 3.-P.184-191.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ГУМАТА НАТРИЯ

¹Корж М.Г., ¹Пидгирный М.П., ²Звеков А.А., ¹Иванова Н.В.

¹Кемеровский государственный университет, 650043, 8(384-2) 58-38-85
chemetod@kemsu.ru

²Институт Углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000,
(3842) 36-55-86, zvekova@gmail.com

The curves of sodium humate photometric titration with hydrochloric acid were measured in the visible spectral range. It was shown that the absorption switching to scattering makes the measured absorbance change during the titration. The results' discussion is concerned on the formation of humic acids' colloidal phase.

Наиболее значимым продуктом переработки бурых углей являются гуминовые кислоты и их соли. Гуминовые кислоты составляют основу почвенного гумуса и определяют плодородие почв. В работе исследовано изменение оптических свойств раствора гуминовых кислот в зависимости от кислотности среды методом фотометрического титрования.

В качестве сырья для получения водного раствора гумата натрия использовался бурый уголь с Кайчакского месторождения (Кемеровская область, Тисульский район) марки 2БР. Гумат натрия получали методом щелочной экстракции. Для оценки массовой концентрации гумата натрия в полученном растворе был использован гравиметрический метод отгонки. Получены кривые фотометрического титрования раствора гумата натрия соляной кислотой для длин волн в области 400-650 нм. Наблюдаемая величина оптической плотности убывает с увеличением длины волны. В синей области спектра кривые титрования имеют два локальных максимума, в красной области наблюдается монотонное уменьшение оптической плотности.

Для интерпретации полученных кривых титрования высказано предположение, что по мере титрования происходит изменение основного вклада в оптическую плотность раствора: в области высоких значений рН среды оптическая плотность связана преимущественно с поглощением света, в области низких рН – с его рассеянием образующимися коллоидными частицами. Построена зависимость оптической плотности от длины волны в координатах закона Релея $A \sim \lambda^{-4}$. Зависимость является прямолинейной, что является доказательством связи фиксируемой оптической плотности с рассеянием света, а не его поглощением.

Из результатов следует, что по мере протонирования кислоты происходит сворачивание и агрегация макромолекул. В результате депротонированная форма в основном поглощает свет, а протонированная – рассеивает.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (МК-4331.2015.2).

ЛИГАНДНАЯ СОРБЦИЯ ХИНОЛИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ СУЛЬФОКИСЛОТНЫМИ КАТИОНИТАМИ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО ТИПА

¹Крайнова В.Н., ^{1,2}Остапова Е.В.

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф.Горбачева,
г. Кемерово, ул. Красноармейская, 117

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, Советский проспект, 18
e-mail: ostapova.bk.ru

The interaction of quinoline, isoquinoline, quinaldine with H^+ and Fe^{2+} form of polystyrene-divinylbenzene sulphocationite was investigated. Adsorption capacitance of polymer for quinolinic bases was obtained. The distribution coefficients of quinoline bases between the polymer and aqueous phases were calculated.

Нестабильность экономической ситуации в мире требует развития отечественного производства многих химическeких соединений, сырьевой базой для получения которых служат вещества, содержащиеся в продуктах коксохимической промышленности. Около 1,2% от массы каменноугольной смолы приходится на хинолиновые основания. Хинолиновые основания являются сырьем при производстве лекарственных веществ, полимеров, красителей, ингибиторов коррозии и др. Например, лекарственными препаратами для профилактики и лечения туберкулёза являются производные пиридинкарбоновых кислот [1]. В настоящее время ведётся [2] разработка научных основ нанореакторного синтеза пиридинкарбоновых кислот для создания новых эффективных технологий получения противотуберкулезных препаратов из индивидуальных компонентов каменноугольной смолы, в том числе изохинолина. В качестве нанореакторов предложен [2] сульфокислотный катионит полистирольного типа. Кроме того, сульфокислотные катиониты полистирольного типа предлагаются [3] в качестве сорбентов для хроматографического разделения компонентов фракции тяжёлых пиридиновых оснований каменноугольной смолы (хинолина, изохинолина, хинальдина) с целью расширения сырьевой базы для малотоннажной химии.

В данной работе рассмотрена сорбция хинолина, изохинолина и хинальдина из водных растворов сульфокислотными катионитами полистирольного типа, содержащими 4% или 8% дивинилбензола (КУ-2-4, КУ-2-8). Определена сорбционная емкость H^+ и Fe^{3+} форм КУ-2-4 по хинолиновым основаниям. Рассчитаны коэффициенты распределения хинолиновых оснований между полимерной и водной фазами.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна, 2002. – Т.1. – 608 с.
2. Абрамова Л.П., Альтшулер О.Г., Малышенко Н.В., Остапова Е.В., Сапожникова Л.А., Шкуренко Г.Ю., Альтшулер Г.Н. Получение физиологически активных соединений окислением индивидуальных компонентов каменноугольной смолы в твёрдофазных нанореакторах // Вестник КузГТУ. - 2014. - Т.4. - С. 77-82.
3. Забарина О.С., Остапова Е.В. Взаимодействие хинолиновых оснований каменноугольной смолы с ионитами в форме катионов меди // Вестник КемГУ. - 2014, - вып. 4 (60). - Т. 2. – С 216-218.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Ni-Cu И Ni-Cd

Кубылинская А.А.^{1,2}, Иванова Н.В.²

¹ ИУХМ СО РАН, г. Кемерово, проспект Советский 18, 650000, тел/факс
+7 (3842) 365586, e-mail: Aelita.91@mail.ru

² КемГУ, г. Кемерово, ул. Красная 6, 650043, тел +7 (3842)580591

Relevance of the work is caused by necessity to develop methods of synthesis and characterization of nanosized systems deposited on carbon substrates. Of particular interest is the formation of bimetallic thin film or nanoisland systems containing copper, cadmium and nickel having excellent magnetic and catalytic properties. A promising method of creating these materials is electrolytic deposition, which allows to vary the properties of metal deposits without a reducing agent.

В последнее время возрастает интерес к электроосаждению биметаллических структур на различные углеродные подложки, особенно двухкомпонентных систем на основе никеля, кадмия и меди. Интерес к подобным материалам обусловлен тем, что такие материалы обладают высокими каталитическими и магнитными свойствами. Находят свое применение в качестве катализаторов химических и электрохимических реакций, а также могут быть использованы в устройствах магнитной микроэлектроники. Однако, в настоящее время не установлены закономерности электролитического формирования бинарных осадков указанных составов, а также особенности их анодного окисления. Проблемы возникающие в этой области связаны с энергетическими трудностями, возникающими при формировании активных центров, с протеканием побочных процессов, образованием побочных продуктов (оксидов и гидроксидов металлов), а также возникают сложности в интерпретации картины анодного окисления. Целью настоящей работы явилось исследование процессов электролитического осаждения тонкопленочных структур на основе меди, никеля и кадмия индивидуально и в составе двойных систем на подложки из графита.

Работа проводилась методом инверсионной вольтамперометрии, с использованием полярографа ПУ - 1 в трёхэлектродном режиме. Подложкой для электроосаждения являлся импрегнированный графит. Электроосаждение бинарных осадков Cd-Ni, Cu-Ni осуществлялось на предельном токе диффузии ионов металлов (-1,6 В).

Показано, что при совместном осаждении меди и никеля на вольтамперных кривых окисления наблюдается от двух до четырех пиков, при разных соотношениях компонентов системы. Причем потенциалы и токи пиков зависят от последовательности ввода компонентов и концентраций ионов меди и никеля. Характерной чертой для данной системы является увеличение и смещение пика, того компонента концентрация которого больше.

На анодных кривых, полученных после электроосаждения биметаллического осадка Cd - Ni наблюдается формирование трёх дополнительных пиков в области более положительных потенциалов ($E_1 = -400$; $E_2 = -550$; $E_3 = -660$ мВ), относительно пика окисления фазы индивидуального кадмия, которая даже при малых содержаниях никеля практически исчезает с поверхности электрода.

Изменения на вольтамперных кривых можно объяснить с позиции формирования и окисления твердых растворов в случае Ni-Cu и интерметаллидных соединений в случае Ni-Cd.

Авторы работы благодарят чл.-корр. РАН, д.х.н. Захарова Ю.А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА НА ОСНОВЕ ИХ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ

**Мамонько В.В., Трясунов Б.Г., Заостровский А.Н.,
Грабовая Н.А., Исмагилов З.Р.**

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, просп. Советский, 18, 650000, Россия, факс: (3842) 36-55-86,
e-mail: catalys01@rambler.ru*

The dependence between the quality of coke and physico-chemical, petrographic features gas, coal otoschënnospekayuschihnya Kuznetsk Basin.

Цель работы – установление зависимости между качеством кокса и физико-химическими, петрографическими особенностями газовых, отощённоспекающихся углей Кузнецкого бассейна.

Привлечение промежуточных компонентов имеет особое значение при введении в шихту газовых и отощённоспекающихся углей. Ресурсы этих углей преобладают, а их введение в шихту способствует получению более равномерного по крупности кокса. Газовые угли Кузнецкого бассейна отличаются значительным разнообразием по спекаемости. Они могут быть разделены по толщине пластического слоя на три группы: 17-25 мм (Г17), 13-16 (Г13) и 6-12 (Г6). Наибольшую ценность при коксовании представляют газовые угли группы Г17, которые по спекаемости приближаются к жирным углям и сами могут служить промежуточным компонентом при спекании [1].

Для сравнительной оценки пластичности остаточных продуктов пиролиза имеет значение определение их вязкости в состоянии наибольшего размягчения. В Кузнецком бассейне минимальной вязкостью пластической массы характеризуются жирные угли с содержанием витринита 80-90%. Газовые угли также отличаются большой петрографической однородностью, однако они дают более вязкую пластическую массу. Вязкость пластической массы газовых углей повышается с увеличением отношения О : Н, что в определенной мере связано с уменьшением их степени метаморфизма и восстановленности.

Непрерывность пластического состояния и спекания достигается введением компонентов с промежуточными температурами пластического состояния. Промежуточными компонентами могут быть угли Ж, КЖ и К. Температурный интервал пластического состояния этих углей находится в пределах 360-475°C. Газовые угли имеют температурные границы пластического состояния от 330 до 430°C, а отощённые угли: 410-490°C [2, 3].

Таким образом, введение в состав шихты газовых и отощённых углей расширяет температурный интервал пластического состояния шихты, обеспечивая непрерывность пластического состояния, что составляет сущность понятия «совместимость» углей при их смешении для коксования.

Литература:

1. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. М., «Металлургия», 1976. 312 с.
2. Грязнов Н.С. Пластическое состояние и спекание углей. Гос-ное науч.-техн. изд-во лит-ры по чёрн. и цвет. Metallургии. Свердловское отделение. Свердловск. 1962. 192 с.
3. Грязнов Н.С. Коксование газовых углей Кузбасса. Свердловск – М., Metallургиздат, 1948. 229 с. с ил.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Митев А.Н., Базанов М.М.

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.
Горбачева, г. Кемерово*

e-mail: bazanov.mihail@yandex.ru

In this paper some properties of carbon sorbents from waste production and consumption.

По данным департамента природных ресурсов и экологии в Кемеровской области характерными загрязняющими веществами рек являются нефтепродукты, фенолы летучие, соединения азота, железа, цинка, марганца, меди, взвешенные вещества, органические соединения по показателям ХПК и БПК. Основными загрязнителями водных объектов являются предприятия горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. Известно, что наиболее распространенными методами очистки сточных вод являются сорбционные, однако, значительным недостатком, ограничивающим их применение является высокая стоимость адсорбционных материалов. Для решения данной проблемы, в настоящее время, перспективным направлением является получение углеродных сорбентов (УС) из отходов производства и потребления. Так, только в Кузбассе каждый год образуется 2,7 млрд. тонн отходов производства и потребления. Таким образом, одновременно возможно решить две проблемы: первая – экологическая, переработка отходов; вторая – сырьевая, дешевое сырье для получения углеродных сорбентов.

В данной работе рассмотрены свойства углеродных сорбентов получаемых из отходов производства и потребления.

На сегодняшний день активно ведутся исследования, в том числе и в нашей области, по получению углеродных сорбентов из отходов деревообрабатывающей промышленности (древесные опилки), смолообразующие продукты углепереработки, птицефабрик (биомасса). Так, например, для очистки вод от нефти и нефтепродуктов получен УС не уступает по характеристикам используемым сегодня углеродным сорбентам (на основе древесины и угля), а по показателю «плавучесть» значительно их превосходит.

Одним из перспективных направлений в области получения активных углей из вышедших из употребления полимерных изделий. Для получения УС используют такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат. Из полимерных материалов возможно получение малозольных углеродных сорбентов, что позволяет использовать их для очистки не только сточных вод в широком диапазоне изменения рН среды, но и для очистки газовых выбросов, содержащих кислые газы (сернистый, углекислый газ, сероводород и т.д.).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭС ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ

^{1,2}Михайлова Е.С., ³Сальников А.В., ³Шикина Н.В., ³Хайрулин С.Р., ²Теряева Т.Н., ^{1,2,3}Исмагилов З.Р.

¹ИУХМ СО РАН, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18, 650000, iccms@iccms.sbras.ru

²Кузбасский государственный технический университет, Россия, г. Кемерово,

³ИК СО РАН, Россия, г. Новосибирск, прос. Ак. Лаврентьева, 5, zri@catalysis.ru

The prospects of using a natural material – ferromanganese nodules (FMN) from the Gulf of Finland – as the SO₂ adsorbent are discussed. The prospects of using samples of FMN for the purification of gases from sulfur dioxide.

Производство электрической и тепловой энергии сопровождается крупномасштабным материальным и энергетическим обменом с окружающей средой, отрицательно воздействующим на нее, что вызывает необходимость принятия защитных мер. Кардинальным путем увеличения эффективности выработки энергии с минимизацией воздействия на окружающую среду являются каталитические процессы сжигания [1-4], однако, в настоящее время подавляющая часть электрической и тепловой энергии вырабатывается на традиционных ТЭС, а доминирующую роль в топливном балансе играет уголь. Для очистки дымовых газов от диоксида серы особый интерес представляет использование недорогих и безопасных природных сорбентов, содержащих оксидные и гидроксооксидные соединения металлов. Химический и фазовый состав железо-марганцевых конкреций (ЖМК) является привлекательным для использования их в процессах очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы. Глубоководные полезные ископаемые, так называемые ЖМК, добываются со дна озер и океанов и содержат до 50 мас.% соединений железа и марганца. В данной работе исследованы ЖМК со дна Финского залива.

Разработаны способы приготовления катализаторов на основе руды железомарганцевых конкреций методом грануляции порошка ЖМК в форме цилиндров, колец и блоков сотовой структуры. В зависимости от условий термообработки и природы связующего разработанные катализаторы характеризуются механической прочностью (по образующей) 20-40 кг/см² (для исходного ЖМК-6 кг/см²), объемом пор 0,2-0,5 см³/г, удельной поверхностью 100-160 м²/г.

Катализаторы были испытаны в процессе сорбции SO₂. Установлено, что сорбционная емкость образцов ЖМК в отношении SO₂ возрастает с повышением влажности адсорбентов и показана перспективность использования образцов ЖМК с влажностью более 40% для процессов очистки газов от диоксида серы. Сорбционная емкость влажных ЖМК может достигать 0,22 гSO₂/г безводн. сорбента, что является хорошим показателем, обуславливающим экономическую целесообразность промышленного использования железомарганцевых конкреций в процессах очистки отходящих газов от SO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.583.21.0004).

Список литературы

1. Г.К. Боресков, Э.А. Левицкий, З.Р. Исмагилов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, ХХІХ, 4, с. 379-385, 1984
2. З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев // ЖВХО им. Д.И. Менделеева, т. XXXV, № 1, с. 43-53, 1990
3. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev // Catal. Rev. Sci. & Eng. 1990, v.32, Nos 1&2, p.51-103
4. З.Р. Исмагилов, М.Л. Щипко, С.В. Богомолов, М.А. Керженцев. // Химия в интересах устойчивого развития, 1996, т.4, №6, с. 473-480

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ В МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ «КЕМЕРИТ» ИЗ ДАННЫХ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

¹Мулюкова А.А., ¹Якубик Д.Г., ²Самаров А.В.

Кемеровский государственный университет

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН

In this paper the size of the ordered crystallites from Raman spectroscopy data are calculated. It is shown that the dimension along the a-axis is 33.4–38.8 nm.

Спектры комбинационного рассеяния получены на Раман-спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с основной линией накачки 633 нм.

В спектрах КР образцов ПУМ в области 1200-1800 см⁻¹ наблюдаются два пика (см. рис.): 1583 см⁻¹ (G-линия) и 1370 см⁻¹ (D-линия). G-линия соответствует разрешенным колебаниям E_{2g} идеальной гексагональной решетки графита. D-линия, соответствует колебательной моде A_{1g}, запрещенной правилами отбора для идеального графита. В присутствии дефектов запрет по симметрии снимается, поэтому значительная величина D-линии говорит либо о большом количестве точечных дефектов, либо о большой доле поверхностных атомов (высокой дисперсности материала). Обе линии (и D и G) относятся к sp²-гибридизированному углероду. Кроме того, в области 1000 нм, может присутствовать T-линия, соответствующая рассеянию на колебаниях sp³-гибридизированного углерода.

В работе [1] показано, что взаимосвязь между соотношением интенсивностей D- и G-линий и средним размером кристаллита по оси a определяется формулой

$$L_a(\text{нм}) = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_l^4(\text{нм}) \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1},$$

где λ_l – длина волны лазерного излучения. Результаты расчета по данной формуле приведены в таблице. Оценку размеров кристаллитов вдоль оси c выполнить не удалось из-за диффузного характера D' и G' пиков в области 2700-2900 см⁻¹ (см. рис.).

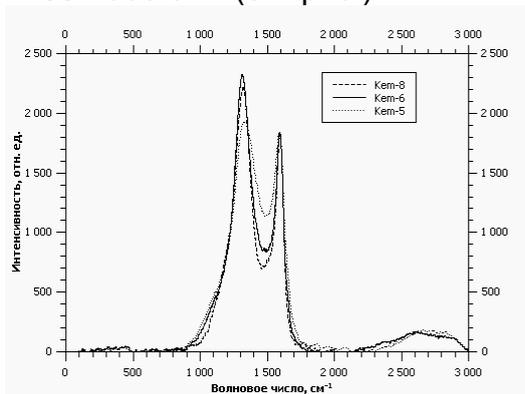


Рис. Спектры КР мезопористых ПУМ «Кемерит»

Таблица. Параметры спектров КР мезопористых ПУМ «Кемерит»

Образец	Кем-5	Кем-6	Кем-8
$\lambda_D, \text{см}^{-1}$	1325	1312	1339
$\lambda_G, \text{см}^{-1}$	1597	1597	1579
I_D	2115,75	2127,66	1783,28
I_G	1835,22	1837,00	1806,64
I_D/I_G	1,15	1,16	0,99
$L_a, \text{нм}$	33,5	33,4	38,8

Литература

1. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio and R. Saito Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2007, 9, 1276–1291

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Назаренко М.Ю., Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н.

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, тел. 8- (812)-328-8201,
e-mail: rectorat@spmi.ru*

In this paper shows investigations results of Leningrad and Estonian oil shale properties (moisture, ash content, porousness, volatiles components and briquetability) and investigation results of element, chemical and mineral composition. Optimal conditions of briquetting of oil shale were offered. Data are given about experiment results of behavior of oil shale when heated (weight loss, change of porousness) and change of mineral composition under thermal treatment.

В настоящее время основным источником сырья для химической и энергетической промышленности являются нефть и природный газ. Постоянный рост энергопотребления, уменьшение известных запасов легкодоступной нефти, увеличение сернистости и обводненности нефти повышают интерес во всех странах к такому источнику углеводородов как горючие сланцы. В горючих сланцах содержится до 50% минеральной части, поэтому при термической переработке сланцев образуется большое количество твердых зольных отходов. Для эффективного применения горючих сланцев в различных областях промышленности и народного хозяйства необходимо детальное изучение сланцевой золы, которая образуется в большом количестве при переработке сланцев.

Цель данной работы – изучить свойства горючих сланцев (физические свойства, брикетируемость, поведение при нагреве, элементный, химический и минеральный состав, изменение минерального состава от температуры воздействия).

Объект исследований – горючий сланец Ленинградского и Эстонского месторождений. Исследования проводились в Горном университете на кафедрах химической технологии переработки энергоносителей и общей и физической химии.

В работе представлены результаты исследований свойств горючих сланцев: влажности, зольности, пористости и выхода летучих веществ. Изучен элементный, химический и минеральный состав сланцев. Предложены оптимальные условия для брикетирования горючих сланцев. Представлены данные по изучению влияния термического воздействия на горючий сланец: изменение массы, изменение пористости, выход летучих веществ и изменение минерального и химического состава неорганической части.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСОГЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОЧАСТИЦЫ НИКЕЛЯ

Никитин А.П.¹, Звеков А.А.¹, Каленский А.В.², Адуев Б.П.¹

1 Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18; (3842) 36-55-86;

E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

2 Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6; (3842) 58-38-85; E-mail: kriger@kemsu.ru

The radiative transfer equation in a slab with Fresnel boundaries was solved with spherical harmonics method in the case of transparent medium containing metal nanoparticles. It was shown that the nanoparticles' radius increasing makes the reflectance increase. The effect is dealt with the albedo rising in the range of small radii (less than 150 nm) and the scattering anisotropy increasing in the opposite range.

Нанокompозиты на основе прозрачных диэлектриков со светопоглощающими и светорассеивающими частицами металлов имеют широкое практическое применение, поэтому исследование их оптических свойств является актуальной темой в настоящее время. Ключевую роль играет распределение поглощенной энергии лазерного излучения по глубине образца, для расчета которого необходимо учитывать эффект многократного рассеяния света [1]. Цель работы: расчет оптических свойств композитов, на основе гексогена с наночастицами никеля.

В работе [2] сформулирована методика моделирования распространения света в подобных системах на основе решения уравнения переноса излучения в слое рассеивающей среды с Френелевскими границами методом сферических гармоник, на примере распространения света в прозрачной среде, содержащей наночастицы алюминия. Для расчета индикатрисы рассеяния, коэффициентов эффективности поглощения и рассеяния света наночастицами никеля [3] использовалась теория Ми.

Рассчитаны зависимости коэффициентов пропускания, поглощения и отражения образца от его толщины и массовой доли наночастиц металлов. Показано, что при увеличении радиуса наночастиц коэффициент отражения нормально падающего света на полупространство с плоской границей увеличивается, что может быть использовано для неразрушающей оценки размеров малых металлических частиц в прозрачных средах. В области малых радиусов частиц эффект преимущественно связан с возрастанием альbedo однократного рассеяния, тогда как в области больших радиусов - с повышением фактора анизотропии индикатрисы рассеяния. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64) и гранта президента РФ (МК-4331.2015.2).

Литература

1. Адуев, Б.П. и др. Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического шара // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 126-131.
2. Звеков, А.А. и др. Моделирование распределения интенсивности в прозрачной среде с Френелевскими границами, содержащей наночастицы алюминия // КО. 2014. Т. 38. № 4. С. 749-756.
3. Каленский, А.В. и др. Оптические характеристики наночастиц никеля в прозрачных матрицах // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 11-1 (43). С. 5-13.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЯ И ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ

Нохрина О.И., Романенко Ю.Е., Ходосов И.Е.

*Сибирский государственный индустриальный университет
654007, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42; 8-3843-748614
Khodosov@mail.ru*

Abstract: some traditional and modern ways of coals usage in metallurgical processes are considered in this article. The investigation results about utilization of coal and waste of coal washing while metallized iron obtaining are described here as well.

Традиционно в металлургии используют коксующиеся угли как сырье при производстве кокса. Дефицит коксующихся углей, их недостаточное качество и высокая стоимость коксования ставят задачу экономии кокса. Основным потребителем кокса являются металлургические предприятия. В том числе доменное и ферросплавное производства. Как альтернативу дорогому коксу металлурги рассматривают варианты его замены на более дешевый уголь различных марок. Другое направление экономии кокса основано на вдувании пылеугольного топлива при производстве доменного чугуна, что позволяет сократить расход кокса до 30%. Реализация данного способа требует дорогостоящего оборудования и организации участка по приготовлению пылеугольного топлива, что в свою очередь приводит к большим срокам окупаемости.

С 60-х годов прошлого столетия развиваются методы прямого получения железа путем твердофазного восстановления железных руд в печах шахтного типа без использования кокса: внедоменная металлургия. Большинство современных технологий прямого получения железа используют в качестве восстановителя природный газ и продукты его конверсии. Использование газа ограничивает развитие данных технологий в регионах, где природный газ является дефицитным. В настоящее время значительными темпами ведется разработка и освоение технологий прямого получения железа с использованием угля.

На кафедре металлургии черных металлов СибГИУ разработаны технологические основы комплексной переработки отходов обогащения углей и железных руд Кузбасса для получения металлизированных продуктов высокого качества. Каменный уголь и отходы его обогащения предлагается использовать в качестве твердых углеродистых восстановителей и для получения синтетического газа, необходимого для создания температурных режимов и газовой фазы оптимального состава в агрегате металлизации. Определены способы получения металлизированных материалов в виде губчатого железа (содержание металлического железа более 80%) и в виде металлических гранул (содержание металлического железа 99%).

Полученные материалы могут быть использованы при выплавки стали в качестве альтернативы традиционно применяемым чугунам и металлическому лому. Отсутствие примесей цветных металлов и высокие металлургические характеристики полученного первородного железа, позволяют использовать его при производстве высококачественной металлургической продукции, обладающей высокими эксплуатационными характеристиками.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БУРОГО УГЛЯ ОЗОНОМ

Романова Т. А., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
г. Кемерово, пр. Советский, 18. e-mail: letatelari@rambler.ru*

В настоящее время актуальной проблемой применения природных ресурсов является эффективное и рациональное их использование. Запасы бурого угля в Российской Федерации на 2014 год составляют 107 млрд. т. [1]. Бурый уголь малопригоден для энергетических целей, вследствие низкой теплоты сгорания, быстрой окисляемости углей, а также быстрого изнашивания оборудования в котельных установках.

По своему физико-химическому составу бурые угли характеризуются повышенным содержанием фенольных, карбоксильных и гидроксильных групп, свободных гуминовых кислот по сравнению с каменными углями. Количество этих веществ варьируется в зависимости от геолого-генетических факторов ископаемых углей (стадии метаморфизма, петрографической принадлежности).

Химический состав и свойства бурых углей свидетельствуют о возможности их применения не только в топливной сфере. При всем этом, бурые угли можно эффективно использовать в качестве источника ценных продуктов таких, как жидкого топлива, удобрений, сорбентов, различных органических кислот, биологически активных веществ и др. Поэтому представляет интерес для исследователей поиск альтернативных и экологически безопасных методов переработки бурого угля [2].

Одним из экологических методов является процесс окисления органической массы угольного вещества озоном. Преимущество этого метода заключается в мягких условиях проведения процесса, при атмосферном давлении и умеренных температурах. Вследствие действия на угли сильного окислителя, озона, достигается значительное взаимодействие с органическими соединениями, при которых образуются озониды, пероксидные соединения [3], разрушающиеся термическим или химическим взаимодействием. Выход и состав получаемых продуктов в значительной мере зависит от структуры бурого угля и условий озонирования. Так, из литературных данных в работе [4] установлено, что в результате жидкофазного окисления бурых углей в среде растворителя хлороформа получают водорастворимые и, в основном, водонерастворимые вещества. Низкомолекулярные водорастворимые соединения состоят главным образом из алифатических, ароматических кислот, кетонов и оксиалканов. С ростом стадии зрелости бурых углей возрастает доля ароматических дикарбоновых кислот.

Таким образом, можно говорить о том, что подробные знания состава, свойств бурых углей, закономерностей их изменения при модификации озоном позволяют обосновать способы интенсификации процессов их переработки.

Литература

1. BP Statistical Review of World Energy June 2014 // www.BP: Energy economics.com.
2. Батина М. В. Влияние озонирования на преобразование органического вещества бурых углей различных петрографических типов / М. В. Батина, В. В. Раньжева // Мат. VII Междунар. конф. уч. «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2010. – С. 239-241.
3. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями/С. Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
4. Семенова С. А. Озонолиз в исследовании вещественного состава горючих ископаемых Кузнецкого бассейна / С. А. Семенова // Вестник КузГТУ. 2009. №2. С. 170-174.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ CuZnAl-O В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

А. В. Сальников¹, С. А. Яшник¹, М.А. Керженцев¹, З. Р. Исмагилов^{1,2}

¹Институт катализа СО РАН, пр-т академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск

²Институт углехимии и химического материаловедения, г. Кемерово

E-mail: salnikov@catalysis.ru

This abstract discusses activity CuZnAl-O catalysts with anion- and/or cation modification. It is studied that the modification leads to the increase of catalytic activity in range: CuZnAl < A⁻/CuZnAl < K⁺/CuZnAl < A⁻+K⁺/CuZnAl.

В настоящее время в промышленно развитых странах приняты жесткие ограничения по содержанию серы в моторных топливах. Законодательные акты США и стран Евросоюза ограничивают содержание серы в дизельном топливе на уровне менее 15 и 10 ppm (Евро-5), соответственно. Для РФ такой показатель составляет 350 ppm, при существенном снижении в ближайшей перспективе. Главным технологическим приемом для уменьшения содержания серы в моторных топливах является их гидроочистка. Однако, удаление термостабильных серосодержащих молекул, таких как алкилзамещенные производные дибензотиофена, методом гидроочистки связано с существенными технологическими сложностями. В связи с этим, серьезное внимание уделяется исследованию и разработке альтернативных способов извлечения серы. Одним из перспективных методов является каталитическое окислительное десульфуривание дизельного топлива (ODS) кислородом воздуха [1, 2].

Целью данной работы является изучение активности CuZnAl-O катализатора в реакции окислительной десульфуривации модельного дизельного топлива и оптимизация его характеристик в целевом процессе путем модифицирования анионными (A⁻) и/или катионными (K⁺) добавками. В качестве модельной смеси использовались раствор дибензотиофена (ДБТ) в толуоле.

Основными продуктами реакции окисления модельной смеси являлись SO₂ и CO₂ в газовой фазе и жидкие продукты окисления. В жидких продуктах не зафиксировано наличия растворенного H₂S, SO₂, а также образования сульфонов и сульфоксидов. Побочной реакцией является глубокое окисление толуола, а также его превращение в бензальдегид и бензолтолуол. Анализ данных измерения каталитической активности показал, что образование SO₂ и степень превращения ДБТ возрастает в ряду: CuZnAl < A⁻/CuZnAl < K⁺/CuZnAl < A⁻+K⁺/CuZnAl. Максимальная активность, рассчитанная из концентрации диоксида серы в газовой фазе и ДБТ в жидких продуктах и составляющая 53% и 60%, соответственно, была характерна A⁻+K⁺/CuZnAl катализатору при 400°C. Данные CHS анализа отработанных катализаторов показали наличие серы и углерода. Количество накопившейся на катализаторе серы увеличивается в том же ряду. РФА и ДТА-ТГ-MS данные показали образование сульфитов/полисульфитов и сульфатов металлов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что модифицирование CuZnAl-O катализатора приводит к увеличению активности в реакции селективного удаления ДБТ из толуола с образованием SO₂ за счет увеличения сорбционной емкости катализатора.

Литература

1. Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, and O.R. Koseoglu. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2011, p.199-255.

МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Самаров А.В., Хохлова Г.П., Пузынин А.В., Барнаков Ч.Н.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: sav335@yandex.ru*

In the paper, carbon materials with well-developed mesoporosity were prepared. The capacitance of synthesized samples was measured.

В настоящее время активированные углеродные материалы (АУМ), обладающие высокой удельной поверхностью, технологичностью производства и относительно низкой стоимостью, получили широкое распространение в качестве ключевых компонентов для изготовления электродов суперконденсаторов [1]. Однако большинство производимых в промышленности АУМ имеют развитую микропористую структуру. По мнению многих авторов проникновение ионов электролита в поры малого размера затруднено и требует значительных усилий (времени) для формирования на поверхности углеродного материала стабильного двойного электрического слоя [2]. В связи с этим существует проблема получения АУМ с высокой удельной поверхностью и развитой мезопористостью.

В данной работе формирование высокоразвитой мезопористой структуры было достигнуто использованием в качестве предшественников углерода индивидуальных ароматических соединений и дополнительной стадии, включающей обработку углекислым газом. Синтез АУМ с развитой мезопористостью проводили следующим образом: исходные вещества (смесь гидрохинона и фурфурола – 1/2 (моль/моль)) смешивали с эквимольной смесью гидроксидов натрия и калия в соотношении 1:5 по массе; полученную смесь подвергали плавлению, после чего плав карбонизовали при температуре 700-900 °С в среде отходящих газов; карбонизат отмывали водой до нейтральной среды и сушили до постоянного веса при температуре 105 °С; полученный карбонизат обрабатывали углекислым газом при температуре 800-900 °С со скоростью подачи CO₂ 0,7 мл/с в течение 15-40 мин.

Установлено, что электрическая емкость синтезированных АУМ возрастает в среднем на 17 % с увеличением продолжительности обработки CO₂ с 15 до 40 мин. Анализ текстуры показывает, что распределение в области мезопор становится более узким, положение максимума сдвигается с 8-14 нм до 10-12 нм. При этом общий объем пор увеличивается с 3,9 до 4,8 см³/г, а мезопор - с 3,5 до 4,4 см³/г.

Таким образом, АУМ с повышенной долей мезопор и более узким их распределением по размерам являются более предпочтительными для изготовления электродов суперконденсаторов.

Литература

1. Mateishina Yu.G., Ulikhin A.S., Samarov A.V., Barnakov Ch.N., Uvarov N.F. Nanoporous carbon-based electrode materials for supercapacitors // Solid State Ionics.-2013. - V. 251. -P. 59-61.
2. Wang DW, Li F, Chen ZG, Lu GQ, Cheng HM. Synthesis and electrochemical properties of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor // Chem. Mater.- 2008. – V. 20. –P. 7195-7200.

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ШИН

Самаров А.В., Хохлова Г.П., Вершинин С.Н., Барнаков Ч.Н.

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

e-mail: sav335@yandex.ru

In the paper, activated carbon materials from large-size tires were prepared. The adsorption properties of sorbents were investigated.

Одним из перспективных способов переработки изношенных автомобильных покрышек является пиролиз резиновой крошки с целью получения активного угля. Как и известные промышленные углеродные сорбенты, активный уголь из резиновой крошки может найти применение в осветлении и очистке технологических растворов в органическом синтезе, флотации руд полезных ископаемых и пищевой промышленности [1]. Одновременно образуются другие ценные попутные продукты - смола пиролиза и неконденсирующиеся газы [2-4]. Получение сорбентов из отработанных шин включает в себя две стадии: пиролиз шин и активация полученного углеродного остатка. Свойства получаемого углеродного сорбента - активного угля зависят от параметров этих процессов и состава исходных шин. Состав резиновых отходов различен для разных видов покрышек. В угледобывающей промышленности в связи с использованием большегрузного транспорта (БелАЗ, КамАЗ) представляет интерес переработка крупногабаритных шин.

В данной работе в качестве исходного сырья были взяты пиролизованные при 400 °С отработанные шины КамАЗов и БелАЗов. В отдельных случаях проводили предварительную обработку исходных образцов водными растворами аммиака или гидроксида натрия, а также дополнительным воздействием ультразвука с целью уменьшения содержания минеральных компонентов. Из этих материалов карбонизацией при 600 и 900 °С получали углеродные материалы соответственно УМ600 и УМ900. Активированные углеродные материалы (АУМ) получали обработкой УМ900 углекислым газом при 900 °С.

Углеродные материалы, полученные карбонизацией исходного и, особенно, частично обеззоленного сырья, проявляли заметную сорбционную активность, в отдельных случаях близкую к промышленным сорбентам. В случае АУМ сорбционная активность по парам бензола достигала значений 700 - 1000 мг/г, что превышает таковую для рядовых промышленных активных углей (АГ-3, БАУ-А).

Литература

3. Сазонов В. А., Олонцев В. Ф., Сазонова Е. А. Технология производства активного угля из резиновой крошки изношенных автомобильных шин // Экология и промышленность России. ЭКип. - 2011. - Июнь. - С. 4-5.
4. Shulman Adam. Wheels of fortune: научное издание / Adam Shulman // Wire Ind. - 2003. - Vol. 70, N 831. - P161.
5. Пат. 2142357 Российская Федерация, МКИ В 29 В 17/00. Способ переработки изношенных шин / Э. М. Соколов и др.; Тул. гос. ун-т, ОАО НИИ "Техуглерод". - № 98112378/12 ; Заявл. 03.07.1998 ; Оpubл. 10, Бюл. N 34.12.1999.
6. Иваницкий М. А., Соколов Э. М., Володин Н. И., Качурин Н. М. Перспективный процесс переработки использованных автомобильных шин // Экология и промышленность России. - 1997. - N 10. - С. 9-12

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ЕГО ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА БИСФЕНОЛА А

Сафаров Л.Ф.^{1,2}, Андрейков Е.И.^{1,2}

¹Институт органического синтеза им.И.Я. Постовского Уральского отделения РАН,

г. Екатеринбург ул. Софьи Ковалевской, д. 22 / ул. Академическая, д. 20,
тел: 8 (343)362-35-35, e-mail: cc@ios.uran.ru

²ОАО «ВУХИН», г. Екатеринбург ул. 8 марта д.14, тел: 8 (343) 371-65-85

The effect of coal tar pitch and coal tar pitch fractions on the rate of decomposition of bisphenol A is studied by thermogravimetric analysis.

Одним из способов переработки отходов полимеров является пиролиз. Ранее нами было показано, что каменноугольный пек в качестве растворителя ускоряет термическую деструкцию поликарбоната с получением с высоким выходом фенола и р-изопропилфенола и термический сольволиз поликарбоната в среде каменноугольного пека может быть использован как для утилизации этого полимера, так и для получения углеродных материалов [1]. Поскольку бисфенол А (БФА) в небольших количествах обнаружен в продуктах термической деструкции поликарбоната [2], можно сделать предположение, что БФА является промежуточным продуктом пиролиза этого полимера. Целью данной работы является изучение влияния каменноугольного пека и его фракций на термическую деструкцию БФА. Из каменноугольного пека выделены три фракции: растворимые в изооктане (18%), растворимые в толуоле минус растворимые в изооктане (54%) и нерастворимые в толуоле (28%). Методом дифференциального термогравиметрического анализа показано, что при пиролизе БФА в среде каменноугольного пека температура максимума скорости потери массы снижается до 250°C с 320°C для чистого БФА. Термогравиметрический анализ смесей фракций с БФА показал, что фракции каменноугольного пека менее активны, чем исходный каменноугольный пек. Наиболее сильное влияние на термическую деструкцию БФА оказывает фракция веществ, растворимых в толуоле минус растворимые в изооктане. Вещества, растворимые в изооктане, не влияют на скорость разложения БФА. Анализ смеси БФА с веществами, нерастворимыми в толуоле, показал, наличие нескольких максимумов скорости потери массы БФА в области 250-320°C. Максимум при 320°C отвечает разложению чистого БФА. Основной максимум скорости потери массы наблюдается в области 300°C.

Полученные данные свидетельствуют о сильном ускорении термической деструкции БФА в каменноугольном пеке и его тяжелых фракциях. БФА разлагается в каменноугольном пеке при более низких температурах, чем поликарбонат, с получением в качестве основных продуктов фенола и р-изопропилфенола и может быть промежуточным соединением при пиролизе поликарбоната в каменноугольном пеке.

Литература

1. Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И. Термическая деструкция поликарбоната в среде каменноугольного пека. / Сборник статей III международной конференции Техническая химия. От теории к практике (Пермь, 15-19 октября 2012г.) С. 279-283.
2. Bozi, J., Czegeny, Z., Meszaros, E., Blazso, M., 2007. Thermal decomposition of flame retarded polycarbonates. J. Anal. Appl. Pyrolysis 79, С. 337–345.

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ БУРОГО УГЛЯ И ИХ МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ

Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И.

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
630128, г. Новосибирск, факс (383) 332-28-47, urazovatanya@mail.ru*

In this work mechanochemical treatment of brown coal in order to increase the yield of humic acids and to modify its structure was investigated. The optimal conditions of coal treatment were stated. The coal treatment under these conditions leads to the 2-3 times increasing of humic acids yields and formation of new phenolic and carboxylic groups which, in turn, results in an increased sorption capacity of the product.

Гуминовые кислоты – полифункциональные высокомолекулярные природные соединения переменного состава, которые играют важную роль в процессах трансформации и транспорта химических веществ в биосфере и несут почвообразующую функцию [1]. Классические методы выделения гуминовых кислот из бурого угля включают использование множества растворителей органического и неорганического характера, являются трудоёмкими и времязатратными, характеризуются низкими выходами целевых компонентов и высокой долей побочных продуктов [2].

Целью данной работы являлось изучение влияния механохимической обработки бурого угля на экстрагируемость гуминовых кислот из его состава и оценка возможности модификации их структуры.

В работе исследовали бурый уголь Итатского месторождения. Механохимическую обработку с добавками реагентов различной природы (NaOH и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) проводили в лабораторном активаторе АГО-2. Рассчитанное ускорение мелющих тел в момент отрыва от стенок размольной камеры – 200 м/с^2 .

Определены условия механохимической обработки, после которой бурый уголь характеризуется повышенной экстрагируемостью гуминовых кислот (в 2-3 раза по сравнению с исходным) и увеличенным количеством фенольных и карбоксильных групп ($8,9 \pm 0,9$ ммоль/г в исходном угле и 15 ± 1 ммоль/г в обработанном). Полученные кривые молекулярно-массового распределения гуминовых кислот свидетельствуют о том, что механохимическая обработка в данных условиях не приводит к разрушению гуминовых молекул [3].

Полученные образцы бурого угля с повышенным содержанием гуминовых кислот с модифицированной структурой могут быть использованы в качестве сорбентов тяжёлых металлов или для регенерации повреждённых почв. Для создания гуминовых сорбентов с заданными эксплуатационными характеристиками (плавучестью, удобством сбора и регенерации) предлагается нанесение гуминового слоя на лигноцеллюлозное ядро.

Литература

1. Попов, А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2004. - 248 с.
2. Пройдаков, А.Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // Химия твердого топлива, - 2009. - №1. - С 13-19
3. Уразова, Т.С., Бычков, А.Л., Ломовский, О.И. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот бурого угля для получения сорбентов тяжёлых металлов // Журнал прикладной химии, 2014. Т. 87. Вып. 5, стр. 664-668.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ СМЕСЕЙ АПАТИТСКОЙ ТЭЦ В СОСТАВЕ ВЯЖУЩИХ

Цырятева А.В., Белогурова Т.П.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Академгородок мкр., 26а,
e-mail: Tsyryateva@chemy.kolasc.net.ru*

The results of studies of ash waste from the central heating station in Apatity are presented. It is shown that the ash waste can be used in manufacture of binding materials.

Апатитская теплоэнергоцентр (ТЭЦ), расположенная практически в городской черте, является одной из крупных станции на Северо-Западе РФ. Ее отходы представляют собой золошлаковые смеси (ЗШС), направляемые системой гидрозолоудаления в отвал, в котором накоплено более 6 млн т ЗШС.

На основании ранее проведенных исследований золошлаковых смесей Апатитской ТЭЦ предложены следующие основные направления использования золоотходов: дорожное строительство; использование в качестве заполнителя в тяжелых, легких, ячеистых бетонах и строительных растворах; для производства глиноземистого и силикатного кирпича и т. д.

В современных условиях выполнения программы по импортозамещению использование золоотходов для производства вяжущих наиболее актуально вследствие высокой стоимости и энергоемкости процесса производства портландцемента. Как известно, для производства безклинкерных алюмосиликатных вяжущих целесообразно использовать промышленные отходы алюмосиликатного состава. Поэтому золоотходы ТЭЦ являются наиболее перспективным сырьем для получения щелочных вяжущих [1].

Исследованиями установлено, что химический состав золоотходов представлен следующими оксидами, масс. %: SiO_2 – 55.17, Al_2O_3 – 7.43, CaO – 2.77, MgO – 2.26, Fe_2O_3 – 6.57, TiO_2 – 1.26, Na_2O – 1.11, K_2O – 1.75, P_2O_5 – 0.54, SO_3 – 0.25, FeO – 1.09, SO_2 – 0.19, CO_2 – 3.99, п.п.п. – 2.20. По гранулометрическому составу золоотходы представляют собой тонкодисперсный порошок с частицами размером от 5 до 80 микрон. Для исследований влияния гидратации зерен в отвале и их дисперсности на прочность вяжущего одна проба золоотходов подвергалась измельчению в течение 6 часов в шаровой мельнице, другая проба оставалась с первоначальной удельной поверхностью. Удельная поверхность золоотходов до помола составляла $321 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $379 \text{ м}^2/\text{кг}$ после помола. Истинная плотность золоотходов – $2.31 \text{ г}/\text{см}^3$.

Для получения вяжущего золоотходы гидроудаления затворялись щелочным раствором NaOH. Для каждого вида золоотходов были изготовлены по две серии образцов-кубов для прочностных испытаний в различные сроки твердения. Установлено, что максимальному набору прочности соответствуют образцы с 10% содержанием NaOH после термообработки в сушильном шкафу – 26.6 МПа.

На основании проведенных исследований показано, что золоотходы Апатитской ТЭЦ пригодны для использования в составе щелочного вяжущего.

Литература

1. Глуховский В.Д. Щелочные вяжущие системы // Цемент. 1990. № 6. С. 3-7.

ПЕРЕРАБОТКА ОТТЕКОВ ПРЕССОВАНИЯ НАФТАЛИНОВОЙ ФРАКЦИИ ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

¹Шаверин М.С., ²Исмагилов З.Р.

¹ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк

e-mail: shaverin-michail@mail.ru,

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово, пр. Советский, 18

Нафталиновая фракция, образующаяся в процессе переработки каменноугольной смолы путем ее однократного испарения с последующей дистилляцией в колонном аппарате, подвергается переработке одним из самых распространенных способов – «барабанный кристаллизатор – гидравлический пресс».

При переработке нафталиновой фракции данным способом образуются прессовые оттеки, которые содержат в среднем 70% нафталина. Повторная переработка прессовых оттеков этим же способом является нежелательной, т.к. это приведет к получению товарного нафталина с отклонениями от качественных показателей по температуре кристаллизации ГОСТ 16106-82 «Нафталин коксохимический». Одним из возможных решений данной проблемы является дозировка прессовых оттеков в каменноугольную смолу, поступающую на переработку. Но данное решение, помимо положительного эффекта по обеспечению более полного использования нафталинсодержащего сырья, имеет еще и отрицательный эффект – нарушение усредненности состава каменноугольной смолы. При этом происходит увеличение содержания нафталина в смоле с 12 до 15% и перераспределение его по фракциям, получаемым при ректификации смолы. Это перераспределение приводит к увеличенному содержанию нафталина в фенольной и поглотительной фракциях.

С целью исключения дозировки прессовых оттеков в каменноугольную смолу, поступающую на переработку, было предложено перерабатывать эти оттеки дистилляционным методом.

В лабораторных условиях была собрана установка и проведен ряд опытов.

Сначала провели хроматографический анализ прессовых оттеков с целью определения его компонентного состава. Затем произвели опытную разгонку на лабораторной установке.

В результате получили отгон (90% от объема) с содержанием нафталина 80%, а также остаток (10% от объема) с содержанием нафталина 20%.

Однако такое высокое содержание нафталина в остатке после разгонки считается недопустимым, что делает актуальным вопрос повторной переработки остатка путем выпаривания.

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ И ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ.

Янилкин И.В., Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Саметов А.А., Атаманюк И.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, г.Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр.2, +74954859611, yanilkin-igor@yandex.ru

Synthesis of nanostructured carbon materials with in advance set and controllable properties, including porous structure, has a huge value for development of various hi-tech products. This paper is devoted to the research and development of activated carbons for energy devices – supercapacitors. Microporous carbon materials were synthesized from wood charcoal by thermocatalytical method (alkali activation). Their properties, such as porous structure and electrochemical characteristics, were studied. It was found that there are correlations between activated carbons synthesis conditions, porous structure and functional characteristics of supercapacitors.

Производство активированных углей на основе древесины имеет богатую историю. В настоящее время это научное направление обрело новые перспективы в связи с возможностью получения материалов с развитой нанопористой структурой для решения различных задач, в том числе защиты биосферы от антропогенного воздействия, атомной энергетике, в современных устройствах для хранения и передачи энергии. При этом масштабы использования нанопористого углерода ограничиваются достаточно высокой стоимостью материалов. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов сырья, например, отходов механической и химической переработки древесины. Варьируя условия химической активации, возможно контролировать общую пористость, распределение пор по размерам и природу функциональных групп на поверхности. Для более глубокого понимания влияния отдельных стадий активации на формирование пор необходим детальный анализ структуры углеродных материалов и критическое осмысливание применяемых теорий для расчета параметров пористой структуры.

Разрабатываемые активированные угли в данной работе применяются в качестве электродных материалов двойнослойных суперконденсаторов с водным и органическим электролитами. В результате работы получены новые данные по влиянию режимных параметров процесса термохимической активации древесины на пористую структуру активированных углей. Установлены и объяснены корреляции между параметрами пористой структуры активированных углей и электродов и электрохимическими характеристиками суперконденсаторов на их основе. В работе определена оптимальная пористая структура активированных углей на основе древесины для суперконденсаторов с серной кислотой в качестве электролита. Показано, что объем пор радиуса менее 2-х нм на уровне 0,6 см³/г обеспечивает высокие энергетические характеристики активированных углей. Для органического электролита – 1М тетраэтиламмония тетрафторборат - объем пор радиуса менее 2-х нм на уровне 0,8 см³/г достаточен для получения высокой удельной емкости на уровне 160 Ф/г.

IV Всероссийская конференция молодых ученых «АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ УГЛЕХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ»

Сборник тезисов докладов

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за
содержание тезисов остается за авторами

Составитель,
компьютерная обработка,
обложка:

Просвиркина Е.В.

Подписано в печать 14.04.2015. Заказ № 26.
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 6. Тираж экз. 120
Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru/>