

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
Учреждение высшего образования  
«Ярославский государственный технический университет»  
Департамент охраны окружающей среды  
и природопользования Ярославской области

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

**«Научно-технические и инженерные разработки –  
основа решения современных экологических проблем»**

Сборник материалов конференции

**Часть 1**

Ярославль  
Издательский дом ЯГТУ  
2017

УДК 378:001.891

ББК 74.58

Ю13

**Ю13 Юбилейная семидесятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем».** 19 апреля 2017 г., Ярославль: сб. материалов конф. В. 3 ч. Ч. 1. – Ярославль : Издат. дом ЯГТУ, 2017. – 796 с.

ISBN 978-5-9914-0599-7 (Ч.1)

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

УДК 378:001.891

ББК 74.58

Редакционная коллегия: И.Г. Абрамов, М.А. Абрамова,  
И.В. Голиков, Т.В. Ключева.

---

План 2017

Редактор М.А. Канакотина

Подписано в печать 26.12.2017. Формат 60х84 1/16. Бумага белая.

Печать ризограф. Усл. печ. л. 46,25. Уч.-изд. л. 46,20.

Тираж 20. Заказ 1314.

Ярославский государственный технический университет  
150023, Ярославль, Московский пр., 88

Издательский дом ЯГТУ  
150000, Ярославль, ул. Советская, 14а

---

ISBN 978-5-9914-0599-7 (Ч.1)

ISBN 978-5-9914-0658-1

© Ярославский государственный технический университет, 2017

Сборник конференции включает материалы следующих секций:

### **Часть 1**

- 1. Химия и химические технологии**
- 2. Промышленная экология**
- 3. Энерго- и ресурсосберегающие процессы**
- 4. Экология и жизнь**
- 5. Физика и математика**
- 6. Энергетические машины и наземный транспорт**

### Часть 2

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

### Часть 3

1. Информационные технологии
2. Экономика и управление
3. Гуманитарные науки
4. Перевод научно-технической литературы и переводоведение

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ .....	16
Ю.В. Фирсов ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ (ПРЕЗЕНТАЦИЯ).....	16
Г.А. Фоменко «ЗЕЛЕНАЯ» ЭКОНОМИКА КАК ВЕКТОР РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (ПРЕЗЕНТАЦИЯ).....	24
С.З. Калаева ВКЛАД УЧЕНЫХ ЯГТУ В РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ РЕГИОНА .....	31
Г.А. Фоменко «ЗЕЛЕНАЯ» ЭКОНОМИКА КАК ВЕКТОР РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ.....	38
СЕКЦИЯ «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ».....	42
А.С. Константинова, Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛМЕЗИТИЛЕНА В СОВМЕСТНОМ МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6-ТРИМЕТИЛФЕНОЛА (МЕЗИТОЛА) И АЦЕТОНА .....	42
Н.А. Горголь, Г.Н. Кошель, Е.А. Курганова, А.С. Фролов АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2,6-ДИИЗОПРОПИЛНАФТАЛИНА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА... 45	45
М.А. КАЗАКОВА, Г.Н. КОШЕЛЬ, Е.А. КУРГАНОВА ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА ДО ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ.....	48
О.В. Рыбакова, А.С. Фролов, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА .....	52
В.Я. Куликова, А.А. Голубина, И.Г. Абрамов СИНТЕЗ ФЕНОКСИФТАЛОНИТРИЛОВ С ПИРИМИДИНТИОНОВЫМИ И ХРОМАНОВЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ .....	56
А.М. Куркин, И.Г. Абрамов СИНТЕЗ АРИЛТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ.....	59
Т.Г. Макарьина, О.В. Овчинникова, А.А. Голубина, Ж.В. Чиркова СИНТЕЗ 3-ПИРАЗОЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИБЕНЗОФУРАН-5,6-ДИКАРБОНИТРИЛОВ.....	62
И.В. Притужалов, Е.А. Васанов, Ф.А. Чернов, Ж. В. Чиркова СИНТЕЗ НОВЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[3,4- <i>F</i> ]ИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ.....	65
А.И. Новикова, Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова КИНЕТИКА НАСЫЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ГИДРИРОВАНИЯ .....	68
А.Г. Померанцева, Е.А. Смирнова СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ .....	72
А.И. Гелай, А.Г. Петуховская, М.В. Дяденко РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЙ.....	75

В.В. Маскевич, М.В. Дяденко РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ СТЕКЛОЦЕМЕНТОВ.....	78
Н.И. Алексеева, К.Л. Овчинников СИНТЕЗ ДИАЛКИЛМАЛЕАТОВ .....	81
Е.М. ДЕНИСОВА, К.Н. СМЕРНОВА, Е.Р. КОФАНОВ, В.В. СОСНИНА СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ.....	84
Д.М. Конанова, М.В. Тарасенко, В.В. Соснина СИНТЕЗ 6-(3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ИЛ)ЦИКЛОГЕКС-3-ЕНКАРБОНОВОЙ И 3-(3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕНЕ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТ .....	87
А.А. Каморина, С.М. Двойникова, Н.С. Кичева РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА .....	91
К.А. Кузнецова, А.А. Фирстова, А.Ф. Бетнев СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДОВ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИАМИДОИМИДОВ.....	95
Д.А. Морозова, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЙ И НОРБОРНАНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ.....	98
В.В. Сиднева, М.В. Тарасенко, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов ПОЛУЧЕНИЕ 3-(3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ИЛ)ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ .....	101
А.П. ШИШАНОВА, Н.С. КИЧЕВА ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКИХ ЭКСТРАКТОВ.....	105
С.В. Трифонова, О.С. Горячева ПОЛУЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ЭКСТРАКТА РОДИОЛЫ РОЗОВОЙ.....	109
А.А. Авруйская, Ю.Н. Митрасов, О.М. Стапеева ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ НИТРОФЕНИЛМАЛЕИНИМИДОВ С ФУРФУРИЛБЕНЗОАТОМ.....	113
М.В. Иванова, О.А. Колямшин СИНТЕЗ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-(4-ОКСИФЕНИЛ)МАЛЕИНИМИДА.....	116
М.В. Иванова, О.А. Колямшин СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОВ С МОЧЕВИННЫМИ ГРУППАМИ.....	119
А.И. Григорьева, В.В. Мартазова ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ОВОЦАХ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ.....	122
Д.Е. Платов, В.В. Мартазова СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ «ДАРУНАВИР».....	126
В.А. Панова, А.В. Сапегин, А.В. Колобов НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗО[ <i>b</i> , <i>f</i> ][1,4,5]ОКСАТИАЗЕПИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ .....	131
Е.Ю. Реуцкая, А.В. Сапегин, А.В. Колобов СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ N-ГИДРОКСИ- И N-АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫЙ ОКСАЗЕПИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ .....	135
Т.В. Шаронова, С.В. Байков, А.А. Шетнев, А.В. Колобов ONE-POT МЕТОД СИНТЕЗА 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ ИЗ АМИДОКСИМОВ И ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ.....	139

Д.А. Холин, Ю.Е. Буданова РАЗРАБОТКА МУЛЬТИМЕДИЙНОЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА.....	143
В.Е. Панкратьева, С.В. Байков, Т.В. Шаронова, И.К. Проскурина ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИДОКСИМОВ С АНГИДРИДАМИ И ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ NAOH/DMCO.....	147
В.В. Беляев, Р.С. Бегунов СИНТЕЗ НОВОГО МОНОМЕРА ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ С ВЫСОКОЙ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ .....	150
П.Д. Гопанюк, А.А. Соколов, Р.С. Бегунов ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ S <sub>N</sub> AR 1,3-ДИХЛОР-4,6-ДИНИТРОБЕНЗОЛА С S-НУКЛЕОФИЛАМИ .....	153
Н.О. Добрецова, Р.С. Бегунов НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ.....	156
Д.А. Громова, Р.С. Бегунов, А.А. Соколов СПОСОБ СИНТЕЗА НОВОГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ХИНОНА – 4А,5В,10,12-ТЕТРААЗАИНДЕНО[2,1-В]ФЛУОРЕН-5,11-ДИОНА.....	159
М.С. Воронов, А.А. Ветров, А.В. Сердюк, А.В. Тарасов ПРОБЛЕМА ПОЛУЧЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ВИДОВ ТОПЛИВ НА ТИПОВЫХ СЛОЖНЫХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ.....	162
А.А. Попов, А.В. Тарасов ПОЛУЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТОВАРНЫХ БИТУМОВ.....	167
Е.А. Медведева, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА .....	172
Г.Ю. Тараненко, Е.А. Медведева, К.А. Сорокина, Г.В. Рыбина ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СОСЛ <sub>2</sub> ·6Н <sub>2</sub> О –ТЭАБ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА .....	176
А.В. Марченко, Г.Ю. Тараненко, А.В. Решихина, Г.В. Рыбина КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА СОСЛ <sub>2</sub> ·6 Н <sub>2</sub> О — ТЭАБ.....	180
Ю.О. Полозуко, А.Е. Мешечкина ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН-ЦИКЛОПЕНТАНОНА .....	183
В.Д. Тихомиров, М.С. Красикова, В.В. Соловьев РАЗРАБОТКА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ.....	187
К.С. ВЫБОРНОВА, Л.М. СОБОЛЕВА, Е.И. ФИЛИМОНОВА, В.В. СОЛОВЬЕВ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТАЛЛОВОГО МАСЛА.....	193
И.И. Грякко, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин ВЛИЯНИЕ NCO/ОН СООТНОШЕНИЯ И СТРУКТУРЫ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА 2К ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ.....	197
В.А. Горячева, Ю.М. Горовой, Е.А. Индейкин, А.А. Ильин БЕЛЫЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ДИОКСИДА ТИТАНА.....	202
Н.С. Денисова, И.А. Кудинкина, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО	

ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИФИРНОЙ СМОЛЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	206
А.С. Грачёва, А.О. Тихомирова, Е.А. Индейкин ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ФОТООТВЕРЖДЕНИЯ .....	210
Н.А. Захарова, А.О. Мороховец, Е.А. Индейкин ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ .....	212
А.И. Симонов, М.А. Коляда, Е.А. Индейкин ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА .....	214
М.В. Лагутин, Н.А. Захарова, Е.В. Гордеев, Е.А. Индейкин ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОЁМКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	217
В.В. Милославская, Е.А. Индейкин ПОЛИИЗОЦИАНАТЫ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО МЕТАЛЛУ .....	221
О.Н. Суворова, М.В. Скопинцева, Е.А. Индейкин ПРИМЕНЕНИЕ БИОГЕННОГО ГЕТИТА ДЛЯ ПОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ .....	225
А.М. Хватова, Е.А. Индейкин ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШУНГИТА И СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ .....	228
Т.А. Пугачева, В.Г. Курбатов ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО/ОБОЛОЧКА, СОДЕРЖАЩИХ ПОИАНИЛИН .....	232
А.Ю. Золотова, В.Г. Курбатов МОДИФИКАЦИЯ АЛКИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОИАНИЛИНОМ.....	235
О.А. Киселева, В.Г. Курбатов ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОИАНИЛИНА .....	238
А.С. Воронцова, В.Г. Курбатов ПОЛУЧЕНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ .....	240
А.Ю. Лопаткина, С.С. Куликова, А.В. Павлов О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ КАБЕЛЕЙ В НИЗКОВОЛЬТНЫХ СИСТЕМАХ .....	243
Ю.В. Подвальная, А.В. Павлов РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННУЮ ТКАНЬ .....	245
И.А. Адудин, А.В. Павлов ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОЗАЩИТНЫХ МАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ТКАНИ СО СВИНЦОВЫМ ПОКРЫТИЕМ.....	248
А.С. Смирнова, Н.А. Козел, Е.С. Соболева ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ ЦИНК-ФТОРОПЛАСТ.....	250
Н.С. Трофимов, К.М. Голиков, Е.С. Соболева ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ...253	253
К.М. Голиков, Н.С. Трофимов, Е.С. Соболева РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАПОЛНИТЕЛЕМ.....	256
Н.А. Козел, А.С. Смирнова, Е.С. Соболева ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ НА МАШИНЕ ТРЕНИЯ .....	259
А.А. Новикова, М.Е. Соловьев СРАВНИТЕЛЬНАЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГРУППЫ АМИНОФЕНОЛОВ С ПРИРОДНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ .....	264

Д.А. Коваленко, С.В. Красников СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ N-[4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОИЛ]- $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ .....	268
В.А. Ушаков, М.С. Сорокина, С.В. Красников СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОЛЕКАРСТВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ В-D-ГЛЮКОЗЫ ..	270
Л.Ю. Жукова, А.Д. Гусева, П.А. Колобова, А.В. Комин ПОВЕДЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ .....	272
А.В. Масюлис, В.В. Фролов, Ю.А. Гуляева, И.С. Коротнева ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАЗЕИН-ДИЕН-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ..	274
С.В. Плюснина, И.П. Коломиец, Е.Л. Игошев, И.С. Коротнева ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИЕН – АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СЕМЯН .....	277
Н.А. Федорович, А.В. Горелова, И.С. Коротнева МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ МАСЛОРАСТВОРЁННЫХ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ.	280
В.С. Майнугин, Д.С. Терехин, И.С. Коротнева СИНТЕЗ ЛАТЕКСОВ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ОБОЛОЧЕК ТАБЛЕТОК.....	283
Е.В. Шумилова, Е.Н. Малышева, Е.В. Завьялова, Н.П. Герасимова СИНТЕЗ НОВЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА И РАЗВИТИЯ РАСТЕНИЙ И ИХ ПОЛЕВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЕ .....	286
К.А. Панталева, Ю.М. Шевалдина, Ю.М. Хмельевская, М.А. Пырова, Н.С. Минеева ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АМИНИРОВАННЫЕ ЭПОКСИОЛИГОБУТАДИЕНЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ В КАТАФОРЕЗНЫХ И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ	290
Ю.М. Шевалдина, Ю.А. Хмельевская, Н.С. Минеева, Э.В. Малафеева, А.С. Данилова БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АМИНОВАННЫХ ЭПОКСИОЛИГОБУТАДИЕНОВ.....	295
К.А. Панталева, М.А. Пырова, К.А. Михайлова, Н.С. Минеева, А.В. Филатов МОДИФИКАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ .....	300
А.А. Шашина, Ю.Л. Курнаев, Г.И. Кострыкина ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЕИНИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ.....	304
А.А. Шашина, Ю.Л. Курнаев, Г.И. Кострыкина АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БУТИЛКАУЧУКА К АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГЕ .....	308
И.Ю. Дмитриев, Е.А. Барина, О.Ю. Соловьева ВЛИЯНИЕ МАРКИ ТЕТРАСУЛЬФИДНОГО ОРГАНОСИЛАНА НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ .....	314
А.А. Андреева, И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ БУТАДИЕН–НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ .....	320

А.С. Васильева, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ.....	323
И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН–НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ .....	326
Т.А. Курналева, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ РЕЗИН К МОРСКОЙ ВОДЕ .....	329
А.Н. Васильева, М.В. Кузьмин РАЗРАБОТКА ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНДИМЕТАКРИЛАТОВ И МЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ .....	332
К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ.....	335
К.Ю. Егорова, Л.Г. Рогожина, И.Н. Бардасов, М.В. Кузьмин СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	339
А.С. Петрова, В.А. Игнатьев, М.В. Кузьмин ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ УРЕТАНОВЫХ ФОРПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ .....	342
К.О. Шындыков, Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПВХ.....	345
О.Н. Ярославлева, В.А. Игнатьев ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КОМПАУНД НА ОСНОВЕ УРЕТАНОВОГО ФОРПОЛИМЕРА СКУ-ПФЛ-100 .....	347
А.В. Карманов, Ю.Ф. Шутилин КРОВЕЛЬНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧКА .....	351
Д.А. Кобызева, Е.М. Борисовская, М.С. Щербакова ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА ПММА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРА.....	353
Е.В. Королева, В.А. Седых ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ЛАТЕКСНЫХ СМЕСЕЙ.....	356
А.С. Москалев, И.А. Борисова, О.В. Карманова ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	359
А.С. Сосницкая, А.С. Казакова ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРОФИЛИРОВАНИЯ И ВУЛКАНИЗАЦИИ НЕФОРМОВЫХ ПРОФИЛЕЙ.....	363
А.Ю. Фатнева, О.В. Карманова АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА ЦИНКА.....	367
Д.А. Барзыкина, П.В. Васина, О.Н. Кораблева ВЫПАРНОЙ АППАРАТ С ПУЛЬСАЦИОННЫМ ДВИЖЕНИЕМ РАСТВОРА.....	370
А.М. Головкин, К.А. Афонин, О.Н. Кораблева ПНЕВМОТРАНСПОРТ ДЛЯ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	374
О.А. Кизириди, Е.И. Скосырева, О.Н. Кораблева РАБОЧАЯ ДИАГРАММА ГАЗОЖИДКОСТНЫХ АППАРАТОВ .....	377
Е.В. Богданова, М.А. Юровская СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СУЩЕСТВУЮЩИХ СХЕМ УЛАВЛИВАНИЯ ПЫЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ	

СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ И СХЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА.....	381
Е.А. Дайхина, А.Ю. Сумерина, В.К. Леонтьев КОЛОННА ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.....	385
Н.М. Лапшинова, А.А. Киселева, В.К. Леонтьев ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУЙНОГО СМЕСИТЕЛЯ .....	389
М.А. Сангмамадов, М.С. Игнатьева, О.Н. Кораблева ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	393
Г.А. Заргарян, О.Н. Кораблева ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ПОДХОД К ВОПРОСАМ СИСТЕМЫ ОТОПЛЕНИЯ ЖИЛОГО ДОМА.....	396
Е.А. Звягинцева, Д.В. Лавров, В.К. Леонтьев ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ЗА СЧЕТ МИРОВОГО ОКЕАНА.....	399
М.М. Осипова, О.Н. Кораблева РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАГНИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД .....	404
А.А. Попков, Н.А. Федорович, М.А. Юровская, В.К. Леонтьев ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИНЫ НА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ОЧИСТКИ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ .....	408
О.Д. Савасина, А.В. Сафонова, В.К. Леонтьев РАСЧЕТ И ПОДБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УСТАНОВКИ ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ .....	411
П.Ю. Шишко, Т.Е. Пашенко, О.Н. Кораблева РЕГУЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН.....	415

СЕКЦИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ» ..... 419

А.В. Андриянова, И.Н. Захарова, С.З. Калаева, В.М. Макаров ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ .....	419
Е.В. Батакова, Е.А. Фролова МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.....	424
Э.В. Галикова, О.П. Филиппова СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПРОМЛИВНЕВЫХ СТОЧНЫХ ВОД .....	429
Г.И. Гусев, Н.М. Курачева, А.В. Демьяновская, А.А. Гушин ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТА ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ.....	434
Е.С. Дыкина, Е.А. Фролова НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД.....	438
А.К. Ермилова, С.Д. Тимрот ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. 442	
И.М. Задворнов, Е.А. Фролова СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ СЕРОВОДОРОДА .....	446
Р.Э. Калаев, И.В. Волков, Г.А. Ефимова ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ.....	452
М.А. Кручина, В.М. Макаров, С.З. Калаева О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА .....	456

М.К. Курбонов, Н.Л. Маркелова МЕХАНИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД.....	459
К.М. Муратова, А.А. Махнин ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕПАРАЦИИ И КЛАССИФИКАЦИИ ГАЗОПЫЛЕВЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ЦЕНТРОБЕЖНО-ИНЕРЦИОННОМ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕ .....	462
Е.К. Скопинова, Н.Л. Маркелова БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ .....	465
А.В. Теплухина, Е.В. Ломанова УТИЛИЗАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО БИЗНЕСА..	468
А.Н. Цыбанов, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева, В.М. Макаров ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТСТАИВАНИЯ И ФИЛЬТРОВАНИЯ ГАЛЬВАНОШЛАМА ПЕРЕД ДАЛЬНЕЙШЕЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ.....	472
Д.А. Черняев, С.Г. Кошель РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФАТ-ИОНОВ.....	476
Н.А. Юрова, О.П. Филиппова АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЛЬВАНОШЛАМОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯРОСЛАВСКОГО РЕГИОНА.....	479

СЕКЦИЯ «ЭНЕРГО- И РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ»..... 483

М.Ч. Базаров, С.Д. Тимрот ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕШЛАМА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ.....	483
А.А. Ежов, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ.....	486
А.С. Ермишин К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ ПРУДОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «ЯРОСЛАВСКИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА» .....	490
А.В. Ерохин, А.Ю. Бухалова, С.Д. Тимрот ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИТУМНЫХ ПАСТ ИЗ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	496
Н.С. Лукьянова, С.Д. Тимрот, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КИСЛОГУДРОННЫХ ПРУДОВ НПЗ ИМ. Д.И. МЕНДЛЕЕВА.....	499
И.А. Михайлова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ АГЕНТАХ НАБУХАНИЯ.....	503
А.В. Никитина, А.Ф. Малыгин, Е.Л. Никитина НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ.....	508
В.А. Румянцев, Е.В. Ломанова ИННОВАЦИОННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО БРАКА.....	510
А.А. Саповский, А.Н. Цыбанов, Е.Л. Никитина, В.М. Макаров, О.Ю. Соловьева ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНОШЛАМА И ЕГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН НА ОСНОВЕ ИЗОРЕНОВОГО КАУЧУКА .....	514

Е.А. Соколов, В.А. Красавин ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ЗАМАЗУЧЕННОГО ГРУНТА И НЕФТЕШЛАМОВ В УСТАНОВКАХ СЖИГАНИЯ.....	519
Т.М. Теплов, Т.Р. Насибов, Е.Л. Никитина ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ.....	522
Е.С. Ширина, Т.М. Теплов, Е.Л. Никитина СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ .....	524
Е.С. Ширина, Е.Л. Никитина ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОИНДИКАЦИИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ .....	526
И. М. Янин, Н. Л. Маркелова МЕТОДЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТЕШЛАМА.....	528
СЕКЦИЯ «ЭКОЛОГИЯ И ЖИЗНЬ» .....	532
Н.Ю. Алешина, Н.С. Яманина, Г.А. Ефимова ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДА РАСЧЕТНЫМ МЕТОДОМ.....	532
Н.Ю.Алешина, Н.Л. Маркелова, Н.С. Яманина БИОТЕСТИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА .....	536
Н.Ю. Алешина, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ .....	540
Е.Э. Бабченко, К.П. Коровкина, Ю.В. Оленбург, О.В. Бабаназарова СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА «А» В СЕСТОНЕ ОЗЕРА НЕРО КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ.....	543
В.М. Бурцева, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ.....	546
В.О. Вишнякова, Е.А. Фролова СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ТБО.....	550
О.А. Гекова, И.А. Михайлова, О.П. Филиппова СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ПУТЁМ ОЧИСТКИ ВОДНО-МАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ОТ ОТХОДОВ «ЗЕЛЕННОГО» МАСЛА .....	557
С.В. Горячева, Ю.А. Богданова, В.М. Ганузин ВЛИЯНИЕ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ МЕТЕОТРОПНЫХ РЕАКЦИЙ.....	561
Т.С. Гусева, Е.А. Фролова СОВРЕМЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА .....	564
А.А. Ежов, С.Д. Тимрот КАЧЕСТВО ВОДОПОДГОТОВКИ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ.....	568
М.А. Кручина, В.М Макаров, С.З. Калаева ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА.....	571
В.А. Лебедев, Ю.В. Козловская ШУМОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ АО «РСК «МИГ» В Г. КАЛЯЗИН.....	575
К.А. Лосева, С.З. Калаева, В.М. Макаров ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МЕДИЦИНЕ.....	579
А.Н. Миронова, Г.М. Суворова РЕЧКА УРОЧЬ КАК ИНДИКАТОР СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ГОРОДА ЯРОСЛАВЛЯ.....	582

И.А. Михайлова, О.П. Филиппова ВЛИЯНИЕ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ИХ ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ.....	590
С.И. Преснухина, В.В. Маргазова ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СОЛНЦЕЗАЩИТНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ UV/VIS СПЕКТРОСКОПИИ.....	594
К.Д. Приданцева, Ф.Ю. Ахмадуллина, Г.З. Ахметшина УРОВЕНЬ СТРЕССИРОВАНИЯ АКТИВНОГО ИЛА ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АНИОННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	598
А.Н. Цыбанов, В.М. Макаров ТОКСИКОЛОГИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ.....	604
Н.А. Юрова, О.П. Филиппова ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ КРУПНОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ.....	607

СЕКЦИЯ «ФИЗИКА И МАТЕМАТИКА» ..... 611

Д.Р. Абдукахарова, В.О. Неугодова, А.Ю. Соколов АНАЛИЗА КПД И ПОЛЕЗНОЙ МОЩНОСТИ ДВИГАТЕЛЯ СТИРЛИНГА, РАБОТАЮЩЕГО ОТ ЭНЕРГИИ СОЛНЦА .....	611
Н.С. Булыгина, К.Д. Пономарева, П.А. Иванов ГЛАЗ КАК ОПТИЧЕСКИЙ ПРИБОР .....	615
В.С. Иванов, Н.А. Седьмов К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ ТЕЛА ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ.....	619
М.-А. И. Идилов, А.Ю. Соколов ПРИРОДА И ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПАРАДОКС ЧЕРНЫХ ДЫР.....	622
Ю.В. Канина, А.В. Филатов, Н.Н. Симаков ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПНЕВМОТРАНСПОРТА .....	626
В.О. Неугодова, Д.Р. Абдукахарова, А.Ю. Соколов РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ НА ВОЗМЕЩЕНИЕ ПОТЕРЬ РАБОЧЕГО ТЕЛА ДВИГАТЕЛЯ СТИРЛИНГА, РАБОТАЮЩЕГО ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ.....	630
Е.С. Самсонова, С.Д. Глызин МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В МЕДИЦИНЕ. МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ ИНФЕКЦИОННОГО ЗАБОЛЕВАНИЯ .....	634
Д.А. Шовгенов, А.В. Николаев, В.А. Бондаренко КОНУСНОЕ РАЗБИЕНИЕ ДЛЯ ЗАДАЧИ О МАКСИМАЛЬНОМ ПОЛНОМ ДВУДОЛЬНОМ ПОДГРАФЕ.....	638
С.А. Ядрова, Т.К. Артемова АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК АНТЕННЫ НА ОСНОВЕ ДИФРАКЦИОННОГО ФОКУСИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА .....	642
Е.А. Александров, Н.И. Воронина ТУРБОНАДДУВ.....	645

СЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И НАЗЕМНЫЙ ТРАНСПОРТ»..... 650

С.Е. Багров, И. С. Басалов АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ПРОГРЕВА ДИЗЕЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ АВТОМОБИЛЯ УСЛОВИИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР.....	650
---	-----

А.Н. Белов, А.Е. Лебедев ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ПЕРЕВОЗОК МЕЖДУ РОССИЕЙ И КИТАЕМ .....	654
А.А. Ватагин, А.Е. Лебедев СПОСОБЫ ЭКСПРЕСС МЕТОДОВ ЗАМЕРОВ ОБЪЕМА СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ .....	658
М.Ф. Воронин, А.Е. Лебедев ИЗУЧЕНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И АНАЛИЗ НЕИСПРАВНОСТЕЙ АКПП AW 60-40LE .....	661
И.Н. Гончаров, Д.В. Фурманов УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОДЪЕМНИК С БОЛЬШИМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ.....	666
Е.В. Горьковой, И.С. Басалов ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПОДВЕСКИ РАЗЛИЧНЫХ АВТОМОБИЛЕЙ.....	670
Т.А. Денисова, В.А. Зюзин, С.Г. Кондаков АНАЛИЗ ДОРОЖНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОИСШЕСТВИЙ В ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ .....	674
М.Г. Дратцев, И.С. Басалов ИЗМЕРЕНИЕ РОВНОСТИ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАТЧИКА УСКОРЕНИЯ.....	678
С.А. Жишко, Д.В. Лебедев, Б.С. Антропов СИСТЕМА ПОДОГРЕВА МАСЛА В АГРЕГАТАХ И УЗЛАХ ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА В УСЛОВИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР .....	682
М.С. Иващенко, И.С. Тюремнов О ПРОЕКТИРОВАНИИ ЛЮЛЬКИ ДЛЯ АВТОКРАНА .....	685
И.Г. Киорогло, В.А. Бодров РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ РАСХОДА ТОПЛИВА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ АТС .....	688
Н.А. Козлов, В.А. Бодров РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМ ЭКОНОМИЧЕСКИХ СРОКОВ СЛУЖБЫ АГРЕГАТОВ АТС НА ОСНОВЕ РЕГЛАМЕНТИРОВАНИЯ ИХ ТР (НА ПРИМЕРЕ ДЕТАЛЕЙ ВЕДУЩЕГО МОСТА АВТОМОБИЛЕЙ МАЗ) .....	693
Д.С. Коровкина, А.С. Колоскова, Е.В. Ломанова ПРЕИМУЩЕСТВА И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМОБИЛЕЙ В УСЛОВИЯХ СОВРЕМЕННОЙ РОССИЙСКОЙ ЭКОНОМИКИ.....	698
Ж.В. Кречетова, Д.В. Фурманов РАЗРАБОТКА МЕРЗЛЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ .....	702
Д.В. Лебедев, Б.С. Антропов, А.Е. Лебедев АКУСТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ХОДОВОЙ ЧАСТИ МОТОРНЫХ БЕЗРЕЛЬСОВЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ И АВТОМОБИЛЕЙ, В ЧАСТНОСТИ.....	705
И.А. Майзлах, А.Ю. Прусов МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ГРУЗОЗАХВАТНЫХ ПРИСПОСОБЛЕНИЙ.....	708
М.К. Норматов, А.Е. Лебедев АНАЛИЗ ПРИЧИН ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ВОДЯНЫХ НАСОСОВ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ.....	713
И.Р. Рустамов, Д.В. Фурманов ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ ФРЕЗЕРНЫХ РАБОЧИХ ОРГАНОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ДОРОЖНЫХ МАШИН.....	716
Ж.Ж. Сайфиддинов, А.Ю. Прусов КРАН КОЗЛОВОЙ МАЛОГАБАРИТНЫЙ ОПЫТ ПРОЕКТИРОВАНИЯ.....	720
Ж.Ж. Сайфиддинов, Д.В. Фурманов ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОВША ЭКСКАВАТОРА С ИЗМЕНЯЕМЫМ ОБЪЕМОМ.....	724
С. Сафаун, А.Е. Лебедев АНАЛИЗ СПОСОБОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД.....	727

Г.В. Сидоренко, И.С. Тюремнов МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРОВОЗБУДИТЕЛЯ ВИБРАЦИОННОГО КАТКА.....	730
А.И. Скрыгитель, А.Е. Лебедев МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ХОДОВОЙ ЧАСТИ.....	734
А.И. Скрыгитель, А.Е. Лебедев МЕТОДЫ УЧЕТА ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА ХОДОВУЮ ЧАСТЬ АВТОМОБИЛЯ.....	737
А.И. Скрыгитель, А.Е. Лебедев МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ЭЛЕМЕНТОВ ХОДОВОЙ ЧАСТИ.....	740
О.В. Угодчикова, А.Е. Лебедев ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НАГРУЖЕННОСТИ АВТОБУСНОГО ПАРКА ПАССАЖИРСКОГО АВТОТРАНСПОРТНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ.....	743
Д.В. Федорова, И.С. Тюремнов ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ ПРИ МОДЕРНИЗАЦИИ ВИБРОВАЛЬЦОВОГО МОДУЛЯ КАТКА DM-614.....	748
Д.В. Черкудинов, Е.К. Чабуткин ФОРМИРОВАНИЕ ОТРЯДОВ МАШИН ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ.....	752
М.А. Шишкин, А.Е. Лебедев РАЗРАБОТКА СТЕНДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ГАЗОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВИГАТЕЛЯ RENAULT.....	756
Е.А. Шохичев, Д.В. Фурманов К ВОПРОСУ О ДИНАМИЧЕСКОМ ТОРМОЖЕНИИ ВИБРОПЛОЩАДОК.....	759
Н.С. Бахмицкий, А.И. Гудкевич, Ю.Е. Хрящёв АЛГОРИТМ КОРРЕКТИРОВКИ ВОЗДУХОПОДАЧИ ГАЗОВОГО ДВИГАТЕЛЯ ЯМЗ-53424 СНГ.....	764
Д.В. Жмак, Ю.Е. Хрящёв АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ АВИАЦИОННЫМ ПОРШНЕВЫМ ДВИГАТЕЛЕМ 110/120.....	767
И.А. Зубов, А.В. Жаров МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОМ МОТОРНЫХ МАСЕЛ.....	772
Д.С. Кондратьев, А.А. Ивнев ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГРАФИИ ВЕЛИКИХ УЧЁНЫХ - СОЗДАТЕЛЕЙ ЧИСЕЛ И КРИТЕРИЕВ ПОДОБИЯ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ.....	774
Д.В. Королев, А.А. Павлов СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ РОТОРНОЙ РАСШИРИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ.....	779
Д.В. Королев, А.А. Павлов АВТОНОМНАЯ КЛИМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА НА БАЗЕ РОТОРНОЙ РАСШИРИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ.....	782
А.С. Ладыгин, А.П. Перепелин НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМ ДИЗЕЛЕЙ.....	786
А.А. Панов, Ю.Е. Хрящёв РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА С ЧИСЛОВЫМ ПРОГРАММНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ.....	791
И.А. Путянкин, А.И. Яманин МОДЕЛЬ КРУТИЛЬНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АВИАЦИОННОГО ПОРШНЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ.....	794

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 502.3(470.316)

## ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ (Презентация)

**Ю.В. Фирсов**

Директор департамента охраны окружающей среды  
и природопользования Ярославской области



**ПРАВИТЕЛЬСТВО  
ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ**

## **Об экологическом состоянии Ярославской области**

**19 апреля 2017**

© Департамент охраны окружающей среды и природопользования  
Ярославской области, 2017



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## 2017 год - Год экологии и особо охраняемых природных территорий

### ПРАВИТЕЛЬСТВО РФ

РАСПОРЯЖЕНИЕ от 2 июня 2016 г. № 1082-р



2



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Объекты прошлого экологического ущерба



3



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Ликвидация кислородных прудов



Пруды-накопители кислого гудрона ОАО «НПЗ им. Д.И. Менделеева»

1. Накопление с 1879 года
2. Более 267 тыс. тонн отходов
3. 100 метров до р.Волга



4



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Нефтепродукты - «Зеленое масло»

Территория бывшего сажевого завода



5



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области



### Основные источники загрязнения – объекты федерального надзора

1. Ярославский нефтеперерабатывающий завод
2. НПО Сатурн - Рыбинск
3. Ярославский моторный завод
4. Тутаевский моторный завод
5. Ярославский шинный завод

## Выборы в атмосферу



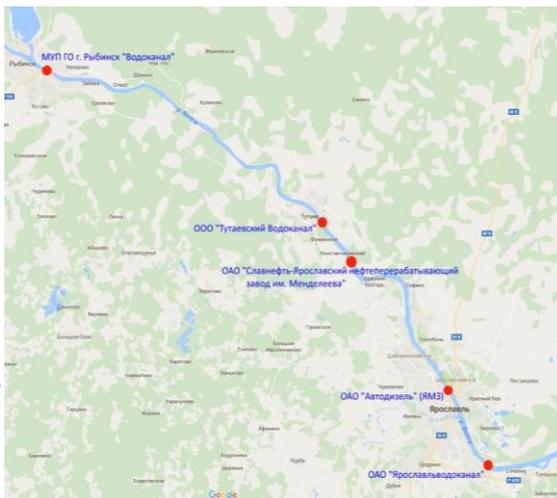
Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Загрязнение Горьковского водохранилища

Сброшено сточных вод в водные объекты области 201,82 млн. куб.м/год



прочие  
водоканал г. Тутаев  
водоканал г. Рыбинск  
водоканал г. Ярославль





Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Водные ресурсы области



Водные ресурсы Ярославской области в полном объеме обеспечивают потребность населения и предприятий области

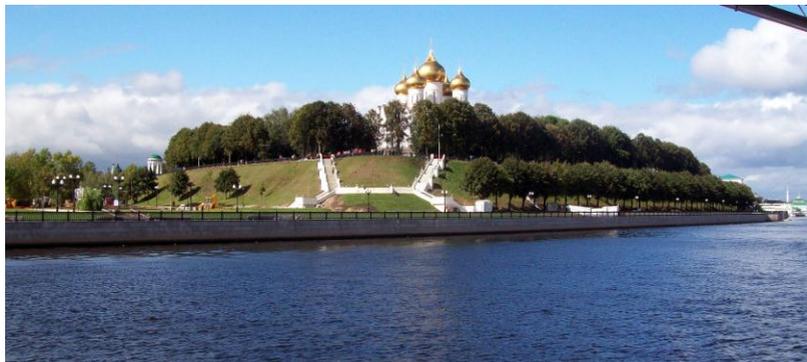
1. Водный фонд – 365 тыс. га.
2. 10% площади области
3. Более 4 300 рек - протяженность 19 340 км
4. 83 озера (крупнейшие – Неро, Плещеево)
5. Протяженность реки Волга по области 340 км
6. Р. Волга - каскад водохранилищ:  
- Угличское,  
- Рыбинское,  
Горьковское.

7



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## «Сделаем Волгу чистой рекой!»



9



Департамент охраны  
окружающей среды и  
природопользования  
Ярославской области

## «Комплексная экологическая реабилитация озера Неро»



10



Департамент охраны  
окружающей среды и  
природопользования  
Ярославской области

## Берегоразрушение



На территории области 41 участок  
обрушения береговой линии

11



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Отходы производства и потребления

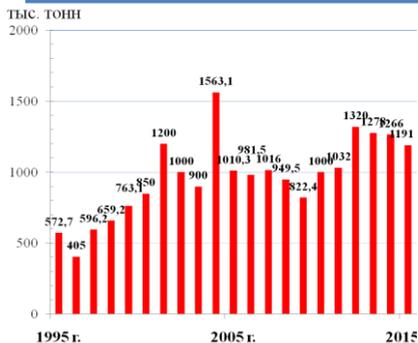
**1,2** млн. тонн отходов образуется ежегодно

**21** объект размещения отходов внесен в ГРОРО

**17** свалок, подлежащих рекультивации

**≈ 300** мест несанкционированного размещения отходов ежегодно

**14 место в ЦФО по образованию отходов**



12



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Организация раздельного сбора твердых коммунальных отходов



в Рыбинском МР



Площадка в п. Тихменево  
Даниловский МР



Возжаниковское сельское поселение  
Борисоглебский МР



Площадка в с. Глебово  
Рыбинский МР



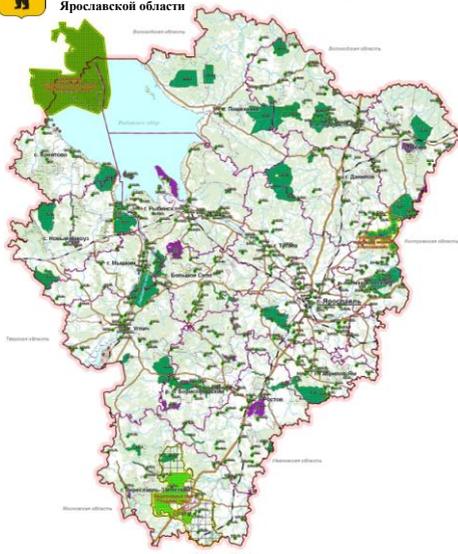
Ярославский муниципальный район

13



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Особо охраняемые природные территории



**5 место в ЦФО**  
по площади ООПТ

**10% площади ЯО**

**366,5 тыс. га**

**380 ООПТ:**

- 3 федеральных
- 366 региональных
- 11 местных

14



Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области

## Редкие и исчезающие виды в Красной книге ЯО



филин

**194 вида**

**животных**



костовник приречный

**180 видов**

**растений**



пальтигера многопалая

**10 видов**

**лишайников**



феолепиота золотистая

**16 видов**

**грибов**

*Требующие постоянного контроля и наблюдения:*

**188 видов животных**  
барсук



**32 вида растений**  
фиалка удивительная



15

УДК 502.3

# «ЗЕЛЕНАЯ» ЭКОНОМИКА КАК ВЕКТОР РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ (Презентация)

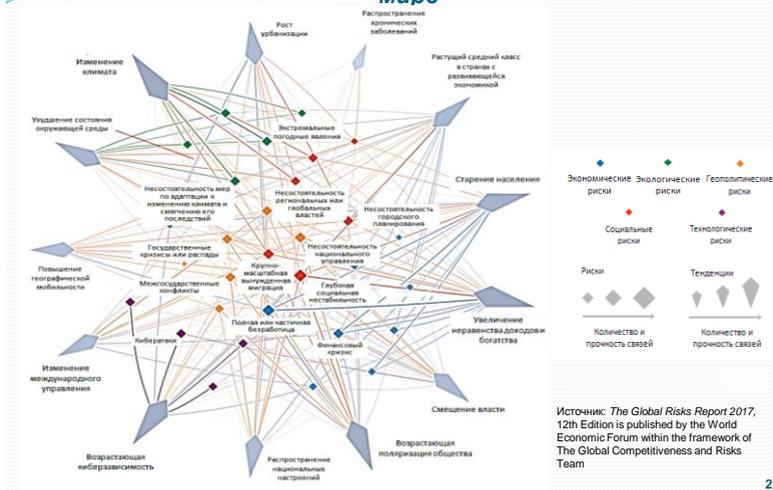
**Г.А. Фоменко**

Д-р геогр. наук, профессор, академик РАЕН,  
председатель Правления научно-исследовательского  
проектного института «Кадастр»



© Фоменко Г.А., 2017

## Карта взаимосвязей рисков-тенденций в современном мире



## Изменяющаяся картина рисков, 2007-2017

Топ 5 глобальных рисков с точки зрения вероятности

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Сбой хранения важнейшей информации	Падение цен на активы	Падение цен на активы	Падение цен на активы	Штормы и циклоны	Серьезное неравенство доходов	Серьезное неравенство доходов	Неравенство доходов	Межгосударственные конфликты с последствиями для регионов	Широкомасштабная вынужденная миграция	Экстремальные погодные явления
Хронические заболевания в развитых странах	Нестабильность в близлежащем регионе	Замедляющаяся экономика Китая (<6%)	Замедляющаяся экономика Китая (<6%)	Наводнение	Постоянные финансовые диспропорции	Постоянные финансовые диспропорции	Экстремальные погодные явления	Экстремальные погодные явления	Экстремальные погодные явления	Широкая вынужденная миграция
Скачок цен на нефть	Расширение и распадающиеся государства	Хронические заболевания	Хронические заболевания	Коррупция	Увеличение выбросов парниковых газов	Увеличение выбросов парниковых газов	Полная и частичная безработица	Несостоятельность государственного управления	Несостоятельность мер по адаптации к изменению климата и смежному его последствиям	Крупные природные бедствия
Снижение темпов экономического роста в Китае	Скачок цен на нефть и газ	Проблемы глобального управления	Финансовый кризис	Потеря биоразнообразия	Кибератаки	Кризис вооружения	Изменение климата	Государственный кризис или распад	Межгосударственные конфликты с последствиями для регионов	Крупномасштабные террористические атаки
Падение цен на активы	Хронические заболевания в развитых странах	Сокращение глобализации (начинающиеся)	Проблемы глобального управления	Изменения климата	Кризис водоснабжения	Неумелое руководство процессом старения населения	Кибератаки	Высокий уровень полной или частичной структурной безработицы	Крупные природные катастрофы	Массовая подделка или кража данных

Экономические Экологические Геополитические Социальные Технологические

### Топ 5 глобальных рисков с точки зрения влияния

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Падение цен на активы	Падение цен на активы	Падение цен на активы	Падение цен на активы	Финансовый кризис	Крупный системный финансовый сбой	Крупный системный финансовый сбой	Финансовый кризис	Военный кризис	Несостоятельность мер по адаптации к изменению климата и эмпирически его последствий	Оружие массового поражения
Сокращение глобализации	Сокращение глобализации (значительное)	Сокращение глобализации (значительное)	Сокращение глобализации (значительное)	Изменения климата	Кризис водоснабжения	Кризис водоснабжения	Изменения климата	Стремительное массовое распространение инфекционных заболеваний	Оружие массового поражения	Экстремальные погодные явления
Междоусобицы и гражданские войны	Замедляющаяся экономика Китая (<6%)	Скачок цен на нефть и газ	Скачки цен на нефть	Геополитический конфликт	Кризис нехватки продовольствия	Постоянные финансовые диспропорции	Военный кризис	Оружие массового поражения	Военный кризис	Военный кризис
Пандемии	Скачок цен на нефть и газ	Хронические заболевания	Хронические заболевания	Падение цен на активы	Постоянные финансовые диспропорции	Распространение оружия массового поражения	Полная и частичная безработица	Междоусобицы и конфликты с последствиями для регионов	Широкомасштабная вынужденная миграция	Крупные природные бедствия
Скачок цен на нефть	Пандемии	Финансовый кризис	Финансовый кризис	Крайняя неустойчивость цен на энергию	Крайняя неустойчивость цен на энергию и сельхозпродукцию	Несостоятельность мер по адаптации к изменению климата и эмпирически его последствий	Сбой хранения важнейшей информации	Несостоятельность мер по адаптации к изменению климата и эмпирически его последствий	Сильный скачок цен на энергию	Несостоятельность мер по адаптации к изменению климата и эмпирически его последствий

■ Экономические ■ Экологические ■ Геополитические ■ Социальные ■ Технологические

4

### Новая структура рисков формирует современный взгляд на экономический рост: 3 основных принципа роста и устойчивого развития



## Что такое зеленый рост? Рабочее определение

Зеленый рост означает стимулирование **экономического роста** и развития при одновременном обеспечении того, что **природные активы** продолжают предоставлять ресурсы и экологические услуги, от которых зависит наше **благополучие**.

Для этого он должен стимулировать **инвестиции** и **инновации**, которые будут поддерживать устойчивый рост и стимулировать новые **экономические возможности**.

## Зеленый рост: международный опыт

Зеленый рост - это **возможность**

В основе - предпосылка, что нет никакого противоречия между стремлением к экономическому росту и зелеными методами  
Нам нужен **рост**, и он **должен быть зеленым**

Зеленый рост порождает **новые вызовы**

Зеленый рост подразумевает системные структурные изменения в экономике; он будет всеобъемлющим → требует мобилизации всех сил

Зеленый рост **междисциплинарен** и **межсекторален**

➤ Представители министерств: экономики, финансов, торговли, экологии, энергетики, сельского хозяйства...

## Вызов для России

Увеличивается внимание к инклюзивным аспектам экономики, что означает «экономический рост, который создает возможность для всех континентов населения и более справедливо распределяет в обществе преимущества от увеличенного благосостояния как в денежном, так и в неденежном выражении» (Саммит G20 в Анталии, 2015 год)

В мире происходит технологический переход, когда параллельно внедряется много новых, в том числе критических технологий, их кумулятивный эффект непредсказуем. При этом институциональные условия большинства стран отстают от технологических изменений (материалы Первого глобального форума ОЭСР по «зеленой» экономике, Париж, ноябрь 2015 г.)

Одним из инструментов решения проблемы загрязнения и обеспечения стабильного экологического будущего является циркулярная экономика, предполагающая непрерывный оборот технических и биологических материалов при производстве и сохранении ценных природных ресурсов

Начавшийся в наиболее экономически развитых странах технологический переход неизбежно влечет за собой глобальное изменение рынков товаров и услуг, в том числе сырьевых, и это существенно скажется на развитии всех стран: возрастают риски снижения доходности сырьевых секторов бюджетов, сокращения занятости и доходов населения

Сегодня устойчивое развитие понимается не только как забота о будущих поколениях (sustainable), но, в первую очередь, с позиции выживаемости (resilience), повышения жизнестойкости стран, городов и поселений. Базовое в современном понимании устойчивого развития – ориентация на целерациональную экологизацию роста экономики при сохранении и даже повышении качества жизни за счет ускоренной технологической «зеленой» модернизации

Российская Федерация не может быть в стороне от нового глобального мейнстрима развития. Отставание с «зеленой» модернизацией, включая создание благоприятной институциональной среды, несет угрозу национальной безопасности. Этим объясняется актуальность выработки общеконцептуальных подходов, учитывающих специфику Российской Федерации, и разработки Дорожной карты Минприроды России

8

## Стратегия зеленого роста

Шаг

1

### Гармонизация целей экономического роста и экологических целей

Основные экономические принципы механизма взаимного усиления роста и сохранения природного капитала

Улучшение понимания долгосрочных взаимодополнений и компромиссов между экологическими и экономическими целями

### Внедрение рамок политики зеленого роста

Разработка комплекса мер для оценки загрязнения и создания стимулов для эффективного использования ресурсов

Первоочередное внимание более эффективному использованию анализа затрат и результатов

Механизм секторальной политики зеленого роста Обеспечение согласования политики как внутри, так и между секторами

2

Шаг

### Решение социальных последствий зеленого роста

Решение проблемы распределения для содействия реформам и поощрения инклюзивности

Шаг

3

### Определение прогресса

Развитие индикаторов для отслеживания прогресса

Рассмотрение отраслевых индикаторов, сбор данных для поддержки новых индикаторов, использование ключевые индикаторов для продвижения центральных элементов зеленого роста

## Инструменты политики зеленого роста

### 1) Сделать загрязнение более дорогостоящим, чем экологичные альтернативы

- Экологические налоги и схемы торговли квотами на выбросы

### 2) Повысить значение и ценность природных активов и экосистемных услуг

- Установление цен на воду, плата за экосистемные услуги

### 3) Отказаться от экологически вредных субсидий

- Субсидии на ископаемое топливо, субсидии на электроэнергию для нужд поливного земледелия

### 4) Эффективная разработка мер госрегулирования

- Зеленые инновации, зеленые инвестиции и финансы, торговля

## Основные задачи и приоритетные области формирования «зеленого» роста



## Ситуация в Российской Федерации

- РФ одобрила ЦУР, поддержала Батумскую инициативу по «зеленой» экономике (БИЗ-Э), направленную на практическую реализацию Панъевропейских стратегических рамок экологизации экономики на период 2016-2030 гг., подписалась под решениями Саммита G20 (Анталия, 2015 год) по инклюзивной экономике, Парижского соглашения по климату (2015 г.)
- Планируется разработка правительственных и ведомственных документов (в том числе Концепция перехода к «зеленому» росту и План действий Минприроды России)
- Осуществляется переход на НДТ как базовое условие «зеленой» модернизации
- Курс на реализацию новой модели обращения с отходами производства и потребления, предполагающей стимулирование повторного использования, переработки материалов и продуктов, их восстановление - важные шаги в направлении перехода к циркулярной экономике
- Сформирована нормативная правовая база и практические механизмы повышения энергетической эффективности как основа перехода к устойчивой энергетике
- Законодательно предусмотрены меры по налоговому стимулированию природоохранной деятельности
- Формируются системы СНС/СЭЭУ как информационная платформа «зеленого» инклюзивного роста на устойчивой основе

12

## Первоочередные меры

Первоочередные меры	Актуальность
1. Создание фонда «зеленых» инноваций Поддержка рынка «зеленых» облигаций	Формирование реального финансового механизма поддержки «зеленых» инвестиций. По опыту зарубежных стран, это могут быть как специально созданные фонды, так и экологические фонды, наделенные соответствующими функциями. Привлечение инвестиций в экологизацию экономики
2. Системная реализация мер по переходу на НДТ	Реальные побудительные стимулы к «зеленой» модернизации посредством соответствующих механизмов нормирования негативного воздействия на окружающую среду
3. Создание системы показателей для измерения перехода к «зеленому» росту (на основе СНС/СЭЭУ).	Создание информационно-аналитической платформы для измерения «зеленого» роста
4. Совершенствование инженерного образования	Внимание к зеленым технологиям, начавшийся переход на НДТ, внедрение стратегической экологической оценки требует соответствующих компетенций от инженерных кадров
5. Интеграция СЭО в процесс государственного управления	Совершенствование механизма экологической экспертизы в направлении большей интеграции экологических факторов в процесс подготовки и принятия решений

## **ВКЛАД УЧЕНЫХ ЯГТУ В РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ РЕГИОНА**

**С.З. Калаева**

зав. кафедрой «Охрана труда и природы»,  
канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются экологические проблемы Ярославской области и приводятся разработки ЯГТУ, связанные с выбросами в атмосферу, сбросами в водоемы и отходами производства.*

**Ключевые слова:** год экологии, Ярославская область, выбросы, сточные воды, токсичные отходы.

## **THE CONTRIBUTION OF SCIENTISTS YSTU IN SOLVING ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE REGION**

**S.Z. Kalaeva**

Head of the of Department of labor protection and environment,  
Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the environmental problems of the Yaroslavl region and are developing YAGTU associated with air emissions, discharges into water and waste production.*

**Keywords:** the year of the environment, Yaroslavl region, emissions, waste water, toxic waste.

Среди множества кризисных явлений в нашем обществе сегодня очень опасно игнорировать кризис экологический. Бессистемный, расточительный и разрушительный характер использования человеком природы, ее ресурсов, особенно сейчас, в период становления рыночных отношений, повсеместно и постоянно порождает новые, все более острые экологические проблемы. Для преодоления наступающего экологического кризиса необходимо коренное изменение всей политики природопользования, активное включение экономических и правовых рычагов влияния. Но и этого мало. Землю нашу может спасти жизнь и деятельность общества людей, глубоко понимающих и разумно использующих объек-

тивные законы природы. Четко осознающих, что человек – не властелин природы, а ее часть, и от отношения к ней сегодня зависит судьба следующих поколений.

Процесс этого осознания непросто, он невозможен без эффективно-го непрерывного экологического воспитания и образования всех людей. И начинаться этот сложный процесс должен с семьи, с детского садика, продолжаться в образовательной и профессиональной школе, в вузе, в процессе трудовой деятельности и всей жизни человека.

Надо расширять природоведческий и природопользовательский кругозор молодого поколения через знакомство с основами экологических знаний не вообще, а с учетом особенностей своего родного края, местных традиций природопользования. Лучших мировых ресурсо- и энергосберегающих технологий.

2017 год указом Президента России объявлен Годом экологии. Хорошо, что это делается с определенной регулярностью – 2013 год также был Годом экологии. В повестке этого 2017 года – наболевшие, жизненно важные для каждого жителя области вопросы. Это состояние воздушной среды, водоемов и питьевой воды, утилизация токсичных отходов и бытового мусора, повышение эффективности природоохранной деятельности. Распределение загрязнений воздушного бассейна по области неравномерно. Выделяются три проблемных региона – Ярославский, Рыбинский и Мышкинский, где расположена газоперекачивающая станция. Всего в атмосферу выбрасывается около 190 тонн загрязняющих веществ 240 видов, а контроль осуществляется только по 12 компонентам. Наиболее распространенными загрязнителями являются сернистый ангидрид, углеводороды, оксиды азота, оксид углерода. В меньшем количестве, но очень опасные для здоровья выбросы свинца, бенз(а)пирена, оксида ванадия, формальдегида, фенола и ряда других веществ. Особо опасными также являются диоксины – продукты сгорания при температурах ниже 1100 °С.

Выбросы предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности отличаются не только большими объемами, но и разнообразием содержащихся в них веществ, а также дальностью их распространения. По данным Ярославльстата за 2013 год на 1 км<sup>2</sup> территории Ярославской области выпадало 5 тонн загрязняющих веществ или 148 кг на человека. При этом выбросы от передвижных источников составляют около 100 тыс. тонн в год.

Проведена работа по выявлению приоритетных источников загрязнения атмосферного воздуха, а также вредных эффектов на здоровье населения при воздействии загрязняющих веществ. Приведу данные, касающиеся г. Ярославля в районе воздействия предприятий Северного и Южного промышленных узлов. Были определены 26 приоритетных хи-

мических токсиканта, обладающих неканцерогенным действием. Из них первое место занимает диоксид серы, второе – диоксид азота, третье – диметиламин. Сюда также вошли сульфат бария, марганец и его соединения, оксид углерода, пыль неорганическая и ряд других.

При ранжировании приоритетных загрязняющих веществ с канцерогенными свойствами были определены 10 загрязнителей. Первое место занял бензин нефтяной, второе место – ацетальдегид, третье место – формальдегид. Сюда также вошли шестивалентного хрома оксид, бенз(а)пирен, бензол, тухлуглерод (сажа), этилбензол, серная кислота, ксилол, толуол.

На состояние воздушного бассейна области заметное влияние оказывает сельскохозяйственное производство, которое в ближайшее время должно интенсивно развиваться. Губернатор Дмитрий Юрьевич Миронов поставил задачу вернуть в использование в 2017 году 40 тысяч гектаров посевных площадей. Загрязнение атмосферы происходит от автотранспортной техники, при обработке посевов с помощью авиации, от крупных животноводческих комплексов и птицефабрик, в выбросах которых находятся такие токсичные вещества как аммиак, сероводород, ацетон, органические кислоты, а так же аэробные бактерии.

Сегодня нет возможности дать полную оценку состояния атмосферного воздуха. Так как в области количество постов контроля и определяемых загрязняющих веществ явно недостаточно, кроме того отсутствует контроль за переносами загрязнений воздушными массами внутри области и с определенных территорий.

Ярославская область располагает значительными ресурсами поверхностных и подземных вод. На территории области протекает более 4300 рек общей протяженностью более 19 тысяч км, находится 83 озера. Из них 2 крупных: озеро Неро в Ростовском районе и озеро Плещеево в Переславском районе. Крупнейшая река центральной России, имеющая протяженность по территории области 340 км, к сожалению, зарегулирована плотинами и стала, практически, цепью водохранилищ: Углического, Рыбинского, Горьковского. В связи с этим резко (в 15 раз) снизилась скорость течения реки и ее самоочищающаяся возможность. Общие запасы пресных вод в области 254 куб. км. Это огромное богатство, которое возрастает в связи с наблюдающегося возрастания дефицита пресной воды на огромных мировых территориях. Водность рек колеблется по территории незначительно, левобережные притоки Волги несколько полноводнее правобережных, меньшими эксплуатационными ресурсами обладает северо-восточная часть области, плохо обеспечены водой районы Борисоглебской возвышенности и Ростовской низины.

Ярославская область обладает достаточно большими ресурсами пресных подземных вод 365 млн. м<sup>3</sup> в год, из которых используется око-

ло 8%. Они относятся к юрско-четвертичному водоносному комплексу, содержат воду лучшего качества по сравнению с поверхностными водоемами, но из-за специфики залегающих выше отложений эти воды не защищены в достаточной мере от загрязнений, особенно отходами производства и потребления. Менее защищенные участки расположены в долине реки Волги. Несмотря на обеспеченность, водными ресурсами и значительными ресурсами надо расходовать их экономно. С этой целью предприятиям – водопользователям устанавливаются лимиты водопотребления, поощряется развитие систем оборотного водоснабжения, повторное использование воды в других технологических процессах, применение сточных вод после их очистки.

К сожалению, абсолютное большинство стоков, попадающих в водоемы, не очищаются в должной мере. Повышение предельно- допустимых концентраций вредных веществ фиксируется, практически, по всем показателям. Этому способствует тот факт, что из 1000 предприятий, осуществляющих сброс сточных вод в Волгу, только у 120 имеется разрешение на этот сброс. Комплексы очистных сооружений необходимой очистки воды не обеспечивают: из-за несовершенной конструкции, неудовлетворительного технического состояния, из-за низкой квалификации обслуживающего персонала, из-за значительной перегрузки. Малые реки области, которые ранее собирали относительно чистые талые и дождевые воды, теперь также интенсивно используются для сброса промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. Не налажена работа по очистке сточных вод многочисленных молокозаводов, льнозаводов, крахмалопаточных, шерстомоечных, овчинно-шубных предприятий, воинских частей, домов отдыха, детских оздоровительных лагерей, допускаются грубые нарушения в использовании гербицидов, минеральных и органических удобрений.

Для преодоления этих недостатков по инициативе губернатора Ярославской области Д. Ю. Миронова разрабатывается программа под девизом «Сделаем Волгу самой чистой рекой Европы». Она нацелена на поэтапную модернизацию объектов водохозяйственного комплекса по берегам Волги в границах региона. В этом благородном деле ярославцы рассчитывают на поддержку других регионов, а также федерации и инвесторов. Это качественная питьевая вода, это здоровье людей, что является самым главным.

Образование больших объемов отходов характерно для всех видов экономической деятельности и коммунального хозяйства. Хотя имеются статистическая отчетность по форме №2-ТП (отходы), но она не полностью отражает действительную картину количества образующихся отходов, так как не все предприятия осуществляют государственную статистическую отчетность по форме №2-ТП (отходы), а только приблизи-

тельно половина. Коммунальные отходы составляют около 68%, остальное – токсичные отходы I-IV классов опасности для захоронения, которых нет общедоступных полигонов в Ярославской области. Некоторые виды деятельности по обращению с отходами оказывают негативное воздействие на атмосферный воздух. Это касается, прежде всего, термического обезвреживания отходов и образования полигонного газа на объектах размещения отходов. К сожалению, в Ярославской области, как и в целом по Российской Федерации, основным способом обращения с отходами является захоронение. В 2013 году на территории Ярославской области 27 объектов размещения отходов и множество несанкционированных свалок.

В сфере обращения с отходами производства функционируют около 30 предприятий – переработчиков. Хотя точные данные об их количестве отсутствуют.

Конечно, в Ярославской области много и других экологических проблем, но понимание проблем, связанных с выбросами в атмосферу, сбросами в водоемы и отходами производства, более близки техническому вузу, располагающему определенными возможностями для их решения.

Существенные результаты были достигнуты в разработке и испытании устройств, улавливающих тонкодисперсную пыль, оказывающую негативное влияние на органы дыхания.

В ЯГТУ разработан энергетический комплекс для утилизации низкопотенциальной тепловой энергии путем её преобразования в электрическую, который позволяет использовать низкопотенциальную тепловую энергию с температурами 80...100 °С.

Практическое применение энергетического комплекса будет заключаться в преобразовании в электрическую энергию низкопотенциального тепла:

- дымовых газов крупных котельных и ТЭЦ;
- отработанного пара на блоках конденсаторов ТЭЦ;
- отходящих газов крупных газотурбинных двигателей на компрессорных станциях газотранспортной системы;
- котельных, работающих на альтернативных возобновляемых источниках энергии (биомассы, щепы, торфа, угольной пыли);
- геотермальных источников;
- печей обжига;
- установок по пиролизному сжиганию отходов,
- металлургических и кирпичных заводов.

Поскольку ЯГТУ имеет многолетний опыт разработки технологии очистки сточных вод различного типа, возможно активное участие в реа-

лизации, объявленной правительством области программы модернизации всех очистных сооружений, сбрасывающих стоки в Волгу в пределах границ Ярославской области. В частности уже имеются разработанные предложения по очистке водомасляной эмульсии «зеленого масла», выклинивающегося на поверхность территории бывшего сажевого завода в районе Юбилейного моста, а также водной фазы кислородных прудов НПЗ им. Д.И. Менделеева – самых близких негативных сбросов, находящихся выше водозаборов г. Ярославля, подающих волжскую воду для использования, в том числе, и для питьевого использования.

Много внимания уделяется в исследовательской работе вуза образующимся отходам производства, в частности, самым токсичным, после радиоактивных. Гальваническим шламам, образующимся при очистке промывных сточных вод и отработанных рабочих растворов гальванических цехов и участков различных предприятий Ярославской области. Выполненные разработки показывают, что из этих наиболее вредоносных отходов, для захоронения которых отсутствуют полигоны, можно получить целый ряд востребованных продуктов. Это и магнитные жидкости для очистки воды от разливов нефтепродуктов, это наполнители для резиновой промышленности, пигменты для лакокраски, магнитно-мягкие материалы для защиты от воздействия электромагнитных полей и ряд других направлений.

Поскольку в очень многих районах Ярославской области население пользуется водой из подземных источников, проблемой является высокое содержание в ней железа. Правительство включило в долгосрочные планы строительство станций обезжелезивания воды. Мы разработали технологию использования образующихся осадков гидроксида железа.

Конечно, большой проблемой для области является ликвидация накопленного ранее экологического ущерба, ярким представителем которого является кислый гудрон – отход очистки минеральных масел серной кислотой, который образовался на НПЗ в поселке Константиновский в 25 км от Ярославля со времен Д.И. Менделеева, который когда-то работал на этом заводе.

Разработки ЯГТУ показывают, что из этого отхода можно получить строительный, кровельный, а также дорожный битум, комбинируя его с другими крупнотоннажными отходами.

И, конечно, наши направления исследований не могли игнорировать необходимость решения проблемы плохого качества асфальтобетона, который то и дело переукладывается на разбитые дороги. Для улучшения качества асфальтобетона предложено введение в его состав наночастиц оксидов железа, полученных из крупнотоннажных отходов производства.

К проведению исследований в интересах Ярославской области широко привлекаются студенты, которые в дальнейшем являются соавторами научных публикаций в различных изданиях и заявок на защиту интеллектуальной собственности. Это большой отряд будущих специалистов волеется в сферу эколого-экономической деятельности нашей области.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Ярославской области в 2013 году / Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области; под науч. ред. Г.А. Фоменко. Ярославль, 2014. 296 с.
2. Северный край. 2017. №1 (26504) от 12 января. С.5.

## **«ЗЕЛЕНАЯ» ЭКОНОМИКА КАК ВЕКТОР РАЗВИТИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Г.А. Фоменко**

Д-р геогр. наук, профессор, академик РАН

Ярославский государственный технический университет,  
Научно-исследовательский проектный институт «Кадастр»

*Рассматривается Концепция «зеленой» экономики как фактор развития страны. «Зеленый» рост в последние годы понимается не столько как развитие новых высокотехнологичных отраслей, но как системное повышение экологической устойчивости экономики.*

**Ключевые слова:** «зеленая» экономика, экология, природные ресурсы, отходы.

## **"GREEN" ECONOMY AS A VECTOR OF DEVELOPMENT OF THE RUSSIAN FEDERATION**

**G.A. Fomenko**

Doctor of Geographical Sciences, Professor,  
Academician of RANS

Yaroslavl State Technical University  
Research and Designing Institute "Cadaster"

*The concept of "green" economy is considered as a factor of development of the country. In recent years the "green" growth is seen less as the development of new high-tech sectors and more as the system enhancement of ecological stability of the economy.*

**Keywords:** "green" economy, ecology, natural resources, waste products.

Достойное будущее России в XXI веке невозможно без перехода на модель экологически устойчивого развития, основу которой составляет «зеленый» рост. Совсем недавно Президент Российской Федерации Владимир Владимирович Путин, на состоявшемся 27 декабря заседании Государственного совета по вопросу об экологическом развитии Россий-

ской Федерации в интересах будущих поколений, подчеркнул, что в настоящее время перед нами стоит важнейшая задача поэтапного перехода России к модели экологически устойчивого развития. По мнению Президента, «вопрос исключительно важный для повышения эффективности прежде всего всей национальной экономики, с одной стороны, и в то же время для улучшения качества жизни наших людей, для раскрытия потенциала наших регионов».

Такая стратегическая оценка весьма своевременна. Глобальный экономический кризис уже привел к нарастанию дисбалансов на сырьевых рынках, увеличил технологический разрыв между странами и вызвал нарастание институциональной неопределенности. В своей основе это связано с начавшимся переходом к новому технологическому укладу, когда массово внедряется целый ряд глобально значимых критических технологий, и их совместное воздействие на устойчивое развитие невозможно точно спрогнозировать.

Очевидно, что по завершению периода нестабильности и переходу к новому состоянию устойчивости облик глобальной картины мира претерпит существенные изменения, и важно, чтобы новый сценарий развития стал благоприятен для выживания человечества. Важно обеспечить достойное место России в новой системе международного разделения труда, чтобы страна была конкурентоспособна и могла достойно войти в новые рынки товаров и услуг.

Такая постановка задачи, безусловно, затрагивает природоохранное управление, поскольку методы государственного регулирования отстают от темпов технологического развития. Это препятствует инновациям, в частности, снижает эффективность использования природных ресурсов и не стимулирует вторичную переработку отходов.

Как ответ на экономический кризис 2008-2009 годов в качестве основного вектора развития во многих странах все чаще рассматривается Концепция «зеленой» экономики. В ее основе – возрастание роли человеческого капитала, что предъявляет повышенные требования к качеству жизни, экологическому и социальному благополучию людей.

Следует подчеркнуть, что сегодня акцент все чаще делается на «зеленый» рост. Этим подчеркивается важность экомодернизации и повышения производительности труда. Также все чаще применительно к «зеленому» росту используется понятие инклюзивности, поскольку любой рост несет в себе угрозу поляризации общества и увеличения неравенства, это следует учитывать при разработке регулирующих мер.

Наиболее важно, что «зеленый» рост в последние годы понимается не столько как развитие новых высокотехнологичных отраслей, но как системное повышение экологической устойчивости экономики – чтобы сделать инфраструктуру городов и поселений менее рискованной, здания

и сооружения – менее ресурсоемким и меньше загрязнять окружающую среду. Такой подход связан с ориентацией не только на повышение традиционно понимаемого экономического благосостояния, но и признание важности противодействия нарастанию климатических изменений, истощению природных ресурсов, экосистем и биоразнообразия, сокращению продолжительности жизни вследствие загрязнения окружающей среды.

Такой переход сложен, поскольку должен учитывать особенности и проблемы современного состояния российской экономики, о которых в настоящее время говорится достаточно много.

Отметим лишь, что для «зеленого» роста наиболее важно понимание значения ориентации на повышение производительности труда и ускоренную модернизацию, снижение ресурсной зависимости и диверсификацию экспорта, вхождение на новые рынки высокотехнологичной продукции.

Также следует учитывать неизбежное снижение в ближайшие десятилетия в России трудоспособного населения и нарастание урбанизации, значительный рост экономической привлекательности приморских территорий и увеличение проблем развития внутриконтинентальных, что вызывает обострение и усугубление различий экологических проблем. Важно принимать во внимание и усиление климатических изменений, последствия таких изменений могут быть положительными и отрицательными. Особенно опасны изменения гидрорежима рек, надежности ГЭС, распространение новых видов растений и животных, а также болезней.

С реализацией институциональных изменений нельзя медлить, поскольку некоторые природоохранные механизмы в современном виде могут реально замедлять модернизацию экономики и препятствовать «зеленому» росту. Следует подчеркнуть и важность разработки новых и корректировки существующих показателей развития Российской Федерации и субъектов РФ с учетом перехода к новому «зеленому» технологическому укладу и реализации мер по обеспечению устойчивого роста.

*Успех перехода к «зеленой» экономике во многом зависит от концентрации и степени развития интеллектуального потенциала страны.* Сегодня многие, в том числе и стратегические, отрасли экономики России оказались лицом к лицу с проблемой дефицита квалифицированных кадров. Без компетентных кадров сложно говорить об успехе перехода к «зеленой» экономике для устойчивого развития.

В последние десятилетия термин «образование в интересах устойчивого развития» (ОУР) широко используется специалистами, занимающимися проблемами окружающей среды, устойчивого развития и образования на всех уровнях. Понятие ОУР гораздо шире понятия экологического образования, т. к. оно объединяет образовательные усилия на про-

блемах экономического развития, окружающей природной среды и развития человеческой личности.

Основа современной концепции образования в интересах устойчивого развития (ОУР) была принята большинством стран мира 20 лет назад на Международной конференции по экологии и развитию, прошедшей в Рио-де-Жанейро, где главами всех стран в 1992 году единогласно был принят один из важнейших документов современности – «Повестка дня на 21 век» (Повестка 21). В нем сформулированы основные шаги человечества на пути достижения устойчивого развития<sup>1</sup>. В рамках Саммита «РИО+20» более 250 высших учебных учреждений (в т.ч. российских) обнародовали добровольное заявление, получившее название «Обязательства учреждений высшего образования в отношении практики обеспечения устойчивости в связи с Конференцией Организации Объединенных Наций по устойчивому развитию» (20-22 июня 2012 г., Рио-де-Жанейро)<sup>2</sup>.

На фоне возрастания значимости ОУР в современном мире, приходит осознание того, что инженерия во многом оказалась вне этого контекста. В связи с этим в 2005 году в Вильнюсе была принята «Стратегия ЕЭК ООН для образования в интересах устойчивого развития», разработанная по инициативе РФ и Швеции. Суть стратегии состоит в том, чтобы перейти от простой передачи знаний и навыков, необходимых для существования в современном обществе, к готовности действовать и жить в быстроменяющихся условиях, участвовать в планировании социального развития, учиться предвидеть последствия предпринимаемых действий, в том числе и возможные последствия в сфере устойчивости природных экосистем и социальных структур. Было признано, что в инженерные программы необходимо внести изменения, раскрывающие суть концепции устойчивого развития, при этом кроме теоретических основ изложить практические пути реализации такого развития. Ибо инженеры должны постоянно помнить о том, что проблемы технологического развития общества и окружающей среды неразделимы и их необходимо решать совместно.

---

<sup>1</sup> Повестка дня на 21 век, глава 36 «Содействие просвещению, информированию населения и подготовке кадров»: Конференция ООН по окружающей среде и развитию в Рио-де-Жанейро. Нью-Йорк: ООН, 1992.

<sup>2</sup> Инициатива HigherEducationSustainability создана при поддержке ЮНЕСКО, ЮНЕП, Глобального Договора ООН, PRME (Принципы ответственного управленческого образования), Университета ООН. Полный список университетов и колледжей, подписавших декларацию: [www.uncsd2012.org/HEI](http://www.uncsd2012.org/HEI).

**СЕКЦИЯ  
«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»**

УДК 547.53: 542.943: 547.563.1

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛМЕЗИТИЛЕНА  
В СОВМЕСТНОМ МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ  
2,4,6-ТРИМЕТИЛФЕНОЛА (МЕЗИТОЛА) И АЦЕТОНА**

**А.С. Константинова, Е.М. Яркина, Е.А. Курганова,  
А.С. Фролов, Г.Н. Кошель**

Научный руководитель – Г.Н. Кошель, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Изучены закономерности жидкофазного окисления изопропилмезитилена до третичного гидропероксида в присутствии N-гидроксифталимида. Наилучших результатов удалось добиться при температуре 140 °С, в присутствии 2 % мас. N-ГФИ за 1,5 часа. В данных условиях наблюдается образование 8,4 % третичного ГП ИПМ.*

*Ключевые слова:* мезитилен, изопропилмезитилен, N-гидроксифталимид, жидкофазное окисление

**THE JOINT METHODE FOR OBTAINING  
2,4,6-TRIMETHYLPHENOL (MESITOL)  
AND ACETONE BY LIQUID-PHASE OXIDATION  
ISOPROPYLMESITYLEN**

**A.S. Konstantinova, E.M. Yarkina, E.A. Kurganova, A.S. Frolov,  
G.N. Koshel**

Scientific Supervisor – G.N. Koshel, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

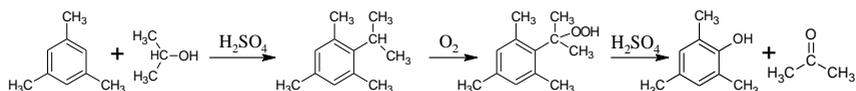
*The regularities of liquid phase oxidation obtained isopropylmesitylen to tertiary hydroperoxide with N-hydroxyphthalimide are studied. The best results were achieved at a temperature of 140 ° C in the presence of 2% by weight. N-GPI for 1.5 hours. Under these conditions, the formation of 8.4% tertiary GP IPM.*

*Keywords:* mesitylene, isopropylmesitylene, N-hydroxyphthalimide, liquid phase oxidation

Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов (ГП) составляет основу ряда крупнотоннажных нефтехимических производств. Так, например, «Кумольным» методом, основополагающей стадией которого является аэробное окисление изопропилбензола (ИПБ) до ГП, в мире производится более 95 % (около 12-14 млн тонн в год) фенола.

Расширить это важное направление получения ценных продуктов органического синтеза можно за счет использования других алкилароматических углеводородов и их ГП.

Настоящая работа посвящена изучению реакции жидкофазного селективного окисления изопропилмезитилена (ИПМ) до третичного ГП, лежащей в основе синтеза 2,4,6-триметилфенола – ценного продукта нефтехимического синтеза, широко применяющегося в производстве различных полимерных материалов, полифениленоксида окислительной полимеризацией 2,6-ксиленола и являющегося полупродуктом в производстве синтетического витамина Е, по схеме



Этот путь использования изопропилмезитилена и его ГП в синтезе триметилфенолов до сих пор в органическом и нефтехимическом синтезе не реализован.

В настоящее время основными источниками промышленного получения триметилфенолов являются переработка твердых топлив и отходы нефтехимического производства. Однако содержание триметилфенолов в твердых топливах и отходах нефтехимического производства недостаточно велико. Известные методы синтеза триметилфенолов (алкилирование фенола, конденсация фенола с формальдегидом и диметиламином, конденсация фенола и N,N-тетраметиленабисамина, гидроксילирование мезитилена под действием пероксида водорода или трифторнадукусной кислоты, сульфатный метод и диазотирование мезидина) не нашли широкого промышленного применения, поскольку они имеют ряд существенных недостатков, в основном это многостадийность, низкие выходы целевых продуктов, высокие температуры, а также невозможность получения индивидуальных триметилфенолов.

Таким образом, разработка основ гидропероксидного метода получения 2,4,6-триметилфенола является важной и актуальной задачей.

Первоначально в данной работе был синтезирован изопропилмезитилен алкилированием мезитилена изопропиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора при температуре 30 °С, в течение 3-х часов.

Жидкофазное окисление полученного изопропилмезитилена до гидропероксида является основополагающей в совместном методе получения 2,4,6-триметилфенола и ацетона. От показателей протекания данной стадии зависит эффективность всего процесса в целом. В отсутствие катализатора ИПМ практически не окисляется.

Для повышения конверсии ИПМ и селективности образования третичного ГП ИПМ был использован *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ), который ранее были успешно применен для интенсификации процессов жидкофазного окисления алкил- и циклогексилароматических углеводородов.

В работе изучены закономерности окисления ИПМ до соответствующего ГП в присутствии *N*-ГФИ. Установлено, что при использовании *N*-ГФИ повышение температуры со 120 до 150 °С позволяет повысить конверсию исходного углеводорода с 1-2 до 8-9 % за 1,5 часа реакции, при селективности образования третичного ГП не ниже 90 %. Наилучших результатов удалось добиться при температуре 140 °С, в присутствии 2 % масс. *N*-ГФИ за 1,5 часа. В данных условиях наблюдается образование 8,4 % третичного ГП ИПМ

Кислотным разложением полученного ГП был синтезирован 2,4,6-триметилфенол и ацетон.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харлампович Ю.Р. Фенолы / Ю.Р. Харлампович, Ю.В. Чуркин. М.: Наука, 1974. 380 с.
2. Пат. 1707936 Российская Федерация МПК<sup>7</sup> C07C39/07. Способ получения мезитола / В.Ф. Тимофеева, Э.В. Толстых, Р.С. Махатова, Р.А. Гаджиев, К.А. Жубанов, З.С. Шалимова, И.Ю. Логутов, Ф.Г. Хайруллина, Б. Пантух. № 4826258/04; заявл. 21.05.1990; опубл. 10.05.1995.
3. Соколов В.З. Производство и использование ароматических углеводородов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. М.: Химия, 1980. 336 с.
4. Интенсификация процесса окисления изопропилбензола / Г.Н. Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, И.Д. Екимова, Н.В. Лебедева, С.Г. Кошель, В.В. Плахтинский // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 26–29.
5. Пат. 2378253 РФ. Способ получения гидропероксида этилбензола / Г.Н. Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, В.В. Плахтинский, С.Г. Кошель, А.А. Шетнев.

**АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
2,6-ДИИЗОПРОПИЛНАФТАЛИНА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА**

**Н.А. Горголь, Г.Н. Кошель, Е.А. Курганова, А.С. Фролов**

Научный руководитель – Е.А. Курганова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Изучено аэробное жидкофазное окисление 2,6-диизопропилнафталины кислородом воздуха при атмосферном давлении. Исследовано влияние различных растворителей, температуры, продолжительности реакции, природы катализатора на скорость и селективность образования гидропероксида. Установлено, что использование N-гидроксифталимидов позволяет значительно повысить скорость и селективность окисления, при этом преимущественно образуется моногидропероксид 2,6-диизопропилнафталины.*

**Ключевые слова:** 2,6-диизопропилнафталин, окисление, N-гидроксифталимид, 2,6-дигидроксинафталин, гидропероксид.

**AEROBIC OXIDATION OF 2,6-DIISOPROPYLNAPHTHALENE  
TO HYDROPEROXIDE**

**N.A. Gorgol, G.N. Koshel, E.A. Kurganova, A.S. Frolov**

Scientific Supervisor – E.A. Kurganova, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor

Yaroslavl State Technical University

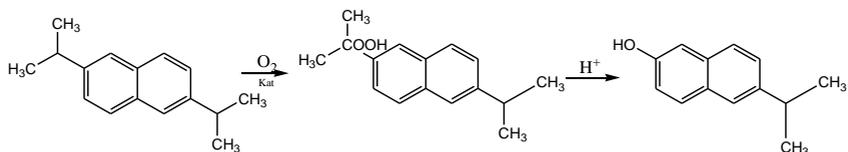
*Studied aerobic liquid phase oxidation of 2,6-diisopropylnaphthalene with oxygen in air at atmospheric pressure. The effect of different solvents, temperatures, reaction time, nature of the catalyst on the rate and selectivity of hydroperoxide. It is found that the use of N-hydroxyphthalimide can significantly increase the oxidation rate and selectivity, with predominantly mono-hydroperoxide formed 2,6-diisopropylnaphthalene.*

**Keywords:** 2,6-diisopropylnaphthalene, oxidation, N-hydroxyphthalimide, 2,6-dihydroxynaphthalene, hydroperoxide.

Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов (ГП) составляет основу ряда крупнотоннажных нефтехимических производств. Так, например, «Кумольным» методом, осно-

воплощающей стадией которого является аэробное окисление изопропилбензола (ИПБ) до ГП, в мире производится более 95 % (около 12-14 млн. тонн в год) фенола.

Расширить «окислительное» направление получения фенолов можно за счет использования в качестве исходного реагента диизопропилнафталин по схеме:



Окисление 2,6-диизопропилнафталина до гидропероксида является основой перспективного экономически и экологически эффективного метода совместного получения изопропилнафтола и ацетона.

Нафтолы относят к фенолам нафталинового ряда. Это бесцветные (иногда с желтоватым оттенком) кристаллические вещества, которые почти не растворимы в водной среде, но растворимы в спиртах, эфирах, бензоле, едких щелочных веществах. Аналогично фенолам, они представляют собой слабые кислоты. Характерная черта нафтолов – резкий запах.

Нафтолы находят широкое применение в химической промышленности, являясь промежуточным продуктом в синтезе разнообразных аэроокрасителей. Кроме использования в качестве антисептика, он может применяться еще и как антиоксидант в скипидаре и каучуке. При смешении с такими веществами, как тринитробензол, тринитротолуол и динитрохлорбензол нафтол выступает в качестве фунгицидного средства. Его можно найти и в составе некоторых средств по уходу за волосами, заменим он и как сырье для выработки многих душистых веществ.

Известны следующие методы получения нафтолов.

1. Реакцией 1-иоднафталина с водным раствором гидроксида калия в присутствии иодида меди (I), триэтанолamina и бромида тетрабутиламмония в атмосфере аргона при 120 °С в течение 24 часов [1].

2. Сульфирование нафталина серной кислотой при 160-163 °С, гидролиз, отдувка острым водяным паром и нейтрализация полученной сульфомассы, щелочное плавление полученной реакционной смеси с последующей обработкой полученного плава водой, подкисления полученного нафтолята натрия и выделения целевого продукта.

3. Гидролиз 2-хлорнафталина водой при 270-290 °С в присутствии катализатора (CuO/SiO<sub>2</sub>); сплавлением натриевой соли нафталин-2,6-сульфо кислоты с NaOH при 300-315 °С [2].

Указанные методы обладают рядом существенных недостатков: многостадийность, использование агрессивных реагентов, большой расход вспомогательных веществ, низкий выход нафтаола.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в настоящее время существует потребность в новом высокоэффективном способе получения нафтаолов. На наш взгляд, таким является предлагаемый окислительный метод синтеза, состоящий из окисления 2,6-изопропилнафталина до ГП и последующего кислотного разложения в целевые продукты.

От условий протекания стадии окисления во многом зависит эффективность всего процесса в целом. Поэтому важным и актуальным является поиск путей интенсификации аэробного жидкофазного окисления 2,6-диизопропилнафталина до гидропероксида.

В работе изучено влияние условий проведения окисления, в том числе природы растворителя (ацетонитрил, *o*-ксилол, *n*-ксилол, дистиллированная вода), температуры (60-120 °С), типа и концентрации катализатора (*N*-гидроксифталимид и его производные, нитрат меди, хлорид меди), наличия и содержания инициатора (АИБН и гидропероксид кумола) на основные технико-экономические показатели процесса.

Экспериментально установлено, что использование инициатора обязательно для выхода гидропероксида более 5 %. Применение неорганических катализаторов, как показывают опыты, не дает требуемых результатов. Наилучшие результаты достигнуты при температуре 60 °С, в растворителе *o*-ксилоле, в присутствии катализатора 4-фенил-*N*-гидроксифталимида в количестве 5 % от массы углеводорода и инициатора (АИБН). Спустя 6 часов реакции конверсия 2,6-диизопропилнафталина составляет 45 % при селективности образования гидропероксида 2,6-диизопропилнафталина. Анализ оксидата показал, что в указанных условиях преимущественно образуется моно-гидропероксид 2,6-диизопропилнафталина с селективностью более 85-90 %.

Высокая селективность окисления 2,6-диизопропилнафталина, доступный катализатор и умеренная температура дают основание считать, что данный метод получения производных нафтаола может представлять интерес для дальнейшего практического использования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гитис С.С. Практикум по органической химии: Органический синтез / С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. М.: Высшая школа, 1991. С. 243-244
2. Пат. 2073363 РФ. Способ получения 2-нафтаола / А.В. Аленкин, И.Ф. Бегов, А.Л. Гиржев, Г.Д. Гиржева, Л.С. Кузнецова, А.В. Миргородская, А.Ф. Тертычный. Опубл. 13.04.1995.

**ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА  
ДО ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ  
N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ  
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

**М.А. Казакова, Г.Н. Кошель, Е.А. Курганова**

Научный руководитель – Е.А. Курганова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Изучено жидкофазное окисление циклогексанола до циклогексанона в присутствии комплексного катализатора на основе N-гидроксифталимида и солей металлов переменной валентности.*

**Ключевые слова:** циклогексанол, циклогексанон, N-гидроксифталимид, ацетат кобальта (II), аэробное окисление.

**OXIDATION OF CYCLOHEXANOL  
TO CYCLOHEXANONE IN THE PRESENCE  
OF N-HYDROXYPHthalIMIDE AND TRANSITION METALS  
SALTS**

**M.A. Kazakova, G.N. Koshel, E.A. Kurganova**

Scientific Supervisor – E.A. Kurganova, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article discusses the synthesis of cyclohexanone by a liquid phase oxidation of cyclohexanol in the presence of N-hydroxyphthalimide and its derivatives together with salts of metals of variable valence.*

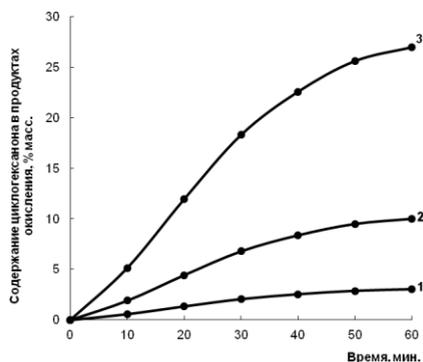
**Keywords:** cyclohexanol, cyclohexanone, N-hydroxyphthalimide, cobalt II acetate, aerobic oxidation.

Циклогексанон (ЦГ-нон) – один из основополагающих продуктов в технологии крупнотоннажного органического и нефтехимического синтеза, который находит свое применение в производстве синтетических

волокон, полиамидных пластмасс, биологически активных препаратов [1]. Потребность в ЦГ-ноне в различных отраслях промышленности растет с каждым годом. В настоящее время ЦГ-нон в промышленных масштабах чаще всего получают методом каталитического дегидрирования циклогексанола (ЦГ-ола) при температуре 400-450 °С. При этом селективность образования целевого продукта не превышает 80 % и образуется большое количество побочных продуктов (смолы, полимеры), которые приводят к быстрой дезактивации катализатора.

ЦГ-нон можно получить так же с помощью жидкофазного окисления ЦГ-ола, который является альтернативой вышеуказанному процессу, но уже имеет существенные преимущества, такие как снижение температуры (до 80-100 °С) и повышение селективности образования ЦГ-нон (более 95 %). Но невысокая конверсия ЦГ-ола сдерживает дальнейшую реализацию этого метода получения ЦГ-нона [2, 3]. Повысить эффективность данного процесса можно с помощью использования фталимидных катализаторов.

Данная работа посвящена изучению ряда закономерностей жидкофазного аэробного окисления ЦГ-ола в ЦГ-нон с использованием *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), его производных и солей металлов переменной валентности. *N*-ГФИ может быть легко получен на основе доступного сырья, обладает низкой стоимостью, высокой эффективностью в процессах окисления различных углеводородов, не теряет своей каталитической активности при повторном использовании и не требует регенерации [4]. При увеличении концентрации *N*-ГФИ наблюдается прямолинейная зависимость скорости окисления ЦГ-ола от концентрации *N*-ГФИ.



Температура 100 °С; содержание катализатора *N*-ГФИ, % мол.:  
1 – 3,5, 2 – 4,6, 3 – 6,7

**Рис. 1. Влияние концентрации *N*-ГФИ на процесс окисления циклогексанола до циклогексанола**

Наибольшего содержания ЦГ-нона в продуктах окисления 30-32 % удается достичь при температуре 100 °С за 1 час реакции. Снижение температуры до 90 °С или ее повышение до 120 °С не дает положительных результатов.

Повысить эффективность окисления ЦГ-ола можно так же с помощью использования, в качестве сокатализаторов процесса, солей металлов переменной валентности.

**Таблица 1. Влияние соотношения катализаторов на процесс окисления ЦГ-ола до ЦГ-она. Температура 100 °С, продолжительность реакции 1 ч**

Фталимидный катализатор	Соль металла переменной валентности	Мольное соотношение катализаторов	Содержание ЦГ-она в продуктах окисления, %	Селективность образования ЦГ-она, %
<i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5:1	32	97
<i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7:1	34	97
<i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10:1	52	98
<i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2$	5:1	28	97
<i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2$	7:1	31	96
<i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2$	10:1	44	97
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5:1	18	98
4-фенил- <i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10:1	28	99
4-метил- <i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	5:1	27	97
4-метил- <i>N</i> -ГФИ	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	10:1	38	98

В ходе исследований было выявлено, что совместное использование *N*-ГФИ, стеарата или ацетата Co (II) позволяет повысить конверсию ЦГ-ола до 45-50 % при селективности образования ЦГ-нона около 95-98 %. Применение ацетата Mn (II) совместно с *N*-ГФИ является малоэффективным.

Таким образом, высокая селективность (95-98 %) образования циклогексана и конверсия циклогексанола (45-50 %), уменьшение энергетических и материальных затрат, эффективность совместного использования фталимидного катализатора с солями металлов переменной валентности, умеренная температура дают основание считать данный метод получения циклогексана перспективным в дальнейшем практическом использовании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М. Химия, 1988. 522 с.

2. Антонова Т.Н. Изучение реакции окисления циклогексанона в адипиновую кислоту в растворе уксусной кислоты / Т.Н. Антонова, Г.Н. Кошель, М.И. Фарберов // Ученые записки: Химия и хим. технология. 1973. Т. XXVII. С. 100-103.
3. Совместное получение циклогексанона и перекиси водорода окислением циклогексанола и синтез циклогексаноноксима на их основе / Л.Л. Зальгин, Т.Н. Антонова, Г.Н. Кошель, М.И. Фарберов // Журн. прикладной химии. 1974. Т. XLVII, вып. 7. С. 1599-1603.
4. Жидкофазное окисление *п*-цимола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида / Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, Г.Н. Кошель, А.А. Иванова, Е.В. Смирнова // Хим. пром-сть сегодня. 2012. № 4. С. 20-25.

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА**

**О.В. Рыбакова, А.С. Фролов, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель**

Научный руководитель – Г.Н. Кошель, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Проведено математическое моделирование процесса жидкофазного окисления изопропилбензола в присутствии N-гидроксифталимида. Обсужден механизм реакции, рассчитаны константы стадий процесса.*

**Ключевые слова:** изопропилбензол, жидкофазное окисление, N-гидроксифталиимид, математическое моделирование.

## **MATHEMATICAL MODELING OF ISOPROPYL BENZENE OXIDATION IN THE PRESENCE OF N-HYDROXYPHthalIMIDE**

**O.V. Rubakova, A.S. Frolov, E.A. Kurganova, G.N. Koshel**

Scientific Supervisor - G.N. Koshel, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The mathematical modeling of liquid-phase oxidation of isopropylbenzene, catalyzed by N-hydroxyphthalimide, was carried out. The constants of the process steps were calculated and reaction mechanism was discussed.*

**Keywords:** isopropylbenzene, liquid phase oxidation, N-hydroxyphthalimide, mathematical modeling.

Жидкофазное окисление изопропилбензола (ИПБ) лежит в основе перспективного метода получения фенола совместно с ацетоном. Известно, что использование N-гидроксифталимида (N-ГФИ) при окислении ИПБ позволяет повысить скорость реакции и селективность образования третичного гидропероксида (ГП). В тоже время, не все детали этого процесса в настоящее время являются ясными.

В работе представлен новый оригинальный подход к изучению кинетики радикальных реакций, на примере аэробного окисления ИПБ в присутствии N-ГФИ, который заключается в рассмотрении кинетических

закономерностей образования побочных продуктов, как первого шага исследования процесса. Такой подход к проблеме повышает чувствительность экспериментальных данных в отношении параметра, влияние которого анализируется.

Механизм окисления ИПБ молекулярным кислородом с участием *N*-ГФИ состоит из следующих стадий:



Модель включает уравнения скоростей расходования исходного углеводорода (RH) (уравнение 9), образования ГП (ROOH) (уравнение 10) и выражения для концентрации перекисных радикалов ( $ROO^\bullet$ ) (уравнение 11), полученного при условии равенства скоростей инициирования ( $r_0$ ) и обрыва цепи.

$$-d[RH]/dt = (k_0[RH] + k_{01}[NHPI]) \cdot [ROO^\bullet] + f \cdot k_1[ROOH] + r_0 \quad (9)$$

$$d[ROOH]/dt = (k_0[RH] + k_{01}[NHPI]) \cdot [ROO^\bullet] - k_1[ROOH] \quad (10)$$

$$[ROO^\bullet] = \sqrt{r_0 + f \cdot k_1[ROOH]} / \sqrt{2k_1} \quad (11),$$

где [RH], [ROOH] и [Pr] – текущие концентрации реагентов;  $[ROO^\bullet]$  – концентрация пероксидного радикала;  $r_0$  – скорость инициирования;  $k_0$  – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с углеводородом;  $k_{01}$  – константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с NHPI;  $k_1$  – константа скорости разложения ГП;  $k_i$  – константа скорости квадратичного обрыва цепи;  $f$  – доля радикалов, образующихся из одной молекулы ГП и иницирующих цепной процесс.

Кинетическое уравнение образования нецелевых, «побочных» продуктов ([Pr]) выводится из материального баланса, т.е. из равенства

$$[RH]_0 = [RH] + [ROOH] + [Pr] \quad (12),$$

где  $[RH]_0$  – начальная концентрация углеводорода.

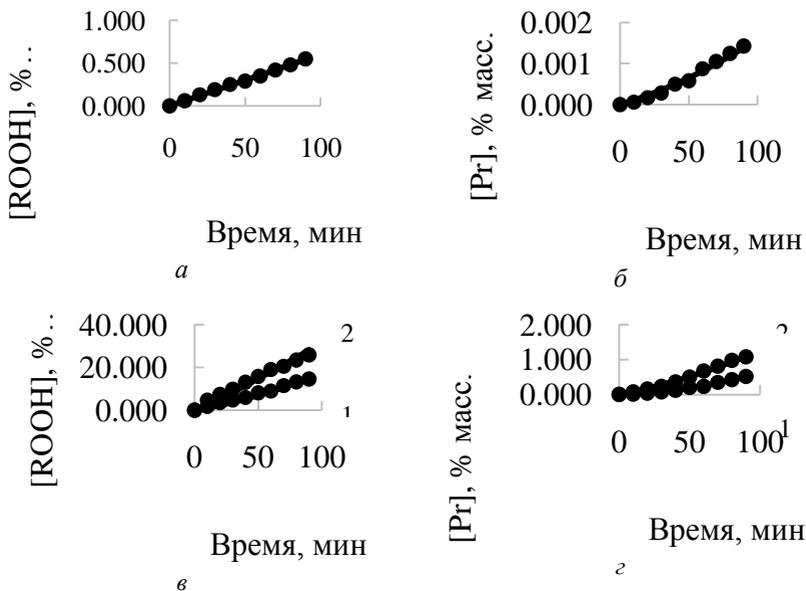
После дифференцирования уравнения (4) по времени и с учетом уравнений (1) и (2) получаем скорость образования указанных продуктов реакции:

$$d[\text{Pr}]/dt = r_0 + (f + 1) \cdot k_1 [\text{ROOH}] \quad (13)$$

Используя дифференциальный метод анализа кинетических кривых образования [Pr], были найдены численные значения определенных констант математической модели:

Параметр	Температура, °C		
	90	100	110
$r_0$ , (% мас. * мин <sup>-1</sup> )	0,00001	0,0019	0,0081
$k_1 \cdot 10^{-4}$ , (мин <sup>-1</sup> )	0,000019	0,00009	0,00085
$K$ , (% мас. <sup>1/2</sup> * мин <sup>-1</sup> )	1,877	2,3980	3,026
$f$	0,0526	5,6667	2,5294

Расчетные зависимости накопления ГП ИПБ и побочных продуктов от времени в интервале температур 90-110 °C хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 1).



**Рис. 1. Экспериментальные точки и расчетные кривые зависимости в процессе окисления изопропилбензола:**

*a* – зависимость образования ГП ИПБ при 90 °C;

*б* – зависимость образования поб. прод. окисления при 90 °C;

*в* – зависимость образования ГП ИПБ: 1 – при 100 °C; 2 – при 110 °C;

*г* – зависимость образования поб. прод. окисления: 1 – при 100 °C; 2 – при 110 °C.

Содержание *N*-ГФИ: 1,5 % мас.

Установлено, что окисление ИПБ кислородом инициируется *N*-ГФИ, хотя последний не является «классическим» инициатором.

Роль *N*-ГФИ, как инициатора процесса заключается в том, что в результате его взаимодействия с кислородом образуется стационарная концентрация *N*-оксифталиimidных радикалов, которые при взаимодействии с углеводородом инициируют процесс окисления. Движущей силой каталитической активности являются реакции (5) и (6).

## СИНТЕЗ ФЕНОКСИФТАЛОНИТРИЛОВ С ПИРИМИДИНТИОНОВЫМИ И ХРОМАНОВЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ

**В.Я. Куликова, А.А. Голубина, И.Г. Абрамов**

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

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены возможности использования 4-нитрофталонитрила в качестве субстрата в  $S_NAr$ -реакциях с гетероциклическими *O*-нуклеофилами, приводящими к получению феноксифталонитрилов с пиримидинтионовыми и хромановыми гетероциклическими системами - перспективным соединениям для синтеза новых полимерных материалов.*

**Ключевые слова:** реакция активированного ароматического нуклеофильного замещения, 4-нитрофталонитрил, пиримидинтионы, хроман, феноксифталонитрилы.

## SYNTHESIS OF PHENOKSIPHTHALONITRILES WITH PYRIMIDINETHIONE AND CHROMAN HETEROCYCLIC SYSTEMS

**V.Y. Kulikova, A.A.Golubina, I.G. Abramov**

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

Yaroslavl State Technical University

*Using 4-nitrophthalonitrile as substrate in the  $S_NAr$ -reactions with heterocyclic *O*-nucleophiles to result phenoxyphthalonitriles with pyrimidinethione and chroman heterocyclic systems, which are perspective for the synthesis of new polymeric materials.*

**Keywords:** reaction of the activated aromatic nucleophilic substitution, 4-nitroftalonitril, pyrimidinethiones, chroman, phenoksiphthalonitriles.

Развитие тонкого органического синтеза относится к направлению приоритетных исследований химии и химической технологии. Основное

внимание уделяется созданию новых веществ и материалов, применение которых способствует развитию большинства отраслей науки и техники.

Интерес к замещённым фталонитрилам, возрастающий с каждым годом, объясняется широким спектром применения этих соединений.

На основе феноксифталонитрилов получают лекарственные препараты, применяемые при диагностике и терапии онкологических заболеваний [1], высокопрочные красители, флуоресцирующие и нелинейно-оптические материалы. Мономеры на основе замещённых арилендиоксидифталонитрилов перспективны для разработки новых термостойких композиционных материалов, а тетракислоты и диангидриды, образующиеся после соответствующей функционализации цианогрупп, одни из лучших мономеров для полиэфиримидов.

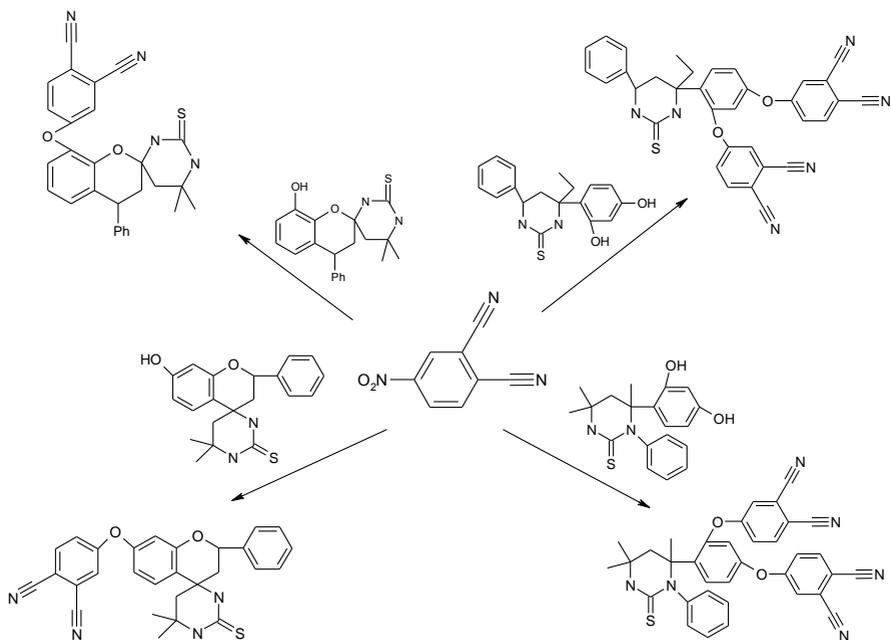
В основу синтеза феноксифталонитрилов с пиримидинтионовыми и хромановыми гетероциклическими системам положен разработанный в ЯГТУ метод получения 4,4'-(*m*-фенилендиокси)дифталонитрила, заключающийся в конденсации 4-нитрофталонитрила (4-НФН) с бисфенолами [2].

В результате проведённых исследований установлено, что в рассматриваемой гетерофазной реакции лимитирующей является первая стадия – образование *O*-нуклеофила. В самом начале реакции исходный фенол хемосорбировался на поверхности депротонирующего агента. Последующая реакция депротонизации приводила к образованию реакционноспособного *O*-нуклеофильного комплекса, который атаковал атом углерода в 4-НФН, связанный с нитрогруппой, что приводило к её замещению. Полученный продукт замещения десорбировался с поверхности депротонирующего агента в реакционную массу, освобождая, тем самым, место на поверхности карбоната калия для новых актов депротонизации [3].

Для генерируемых *in situ* *O*-нуклеофильных реагентов, содержащих электронодонорные заместители, в выбранных нами условиях оптимальным является использование в качестве растворителя бинарной системы ДМФА -  $H_2O$ .

Установлено, что максимальные выходы целевых продуктов достигаются при интенсивном перемешивании реакционной массы в течение 2-3 часов при температуре 70-80 °С. Кроме того, применение 75 %-ного водного ДМФА способствует выпадению образовавшихся продуктов замещения из зоны реакции по причине их меньшей растворимости в сравнении с исходными соединениями.

Проведённые исследования позволили нам разработать несколько методов синтеза не описанных в литературе феноксифталонитрилов и (*meta*-фенилендиокси)дифталонитрилов с пиримидинтионовыми и хромановыми гетероциклическими системами:



Индивидуальность и строение впервые полученных соединений доказаны совокупностью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Синтезированные соединения переданы в ИНЭОС им А.Н. Несмеянова РАН с целью получения на их основе образцов пористых и безпористых полимерных композиционных материалов и изучения свойств последних.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKeown H. B.* Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials / *H. B. McKeown, P.M. Budd* // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. No. 12. P.5163-5176.
2. Пат. 2459803 РФ. Способ получения 4,4'-(*m*-фенилендиокси)-дифталонитрила / *В.В. Плахтинский, В.И. Мильто, Г.Г. Красовская, О.В. Доброхотов, И.Г. Абрамов*. Заявл. 28.02.2011. Оpubл. 27.08.2012. Бюл. № 24. 4 с.
3. Кинетика замещения нитрогруппы в нитрофталонитрилах под действием системы фенол-карбонат калия в водном ДМФА / *В.В. Плахтинский, Г.С. Миронов, О.А. Ясинский, И.Г. Абрамов* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1997. Т. 40, вып. 2. С. 31-33.

## СИНТЕЗ АРИЛТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ

**А.М. Куркин, И.Г. Абрамов**

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

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены возможности использования замещённых фталонитрилов, содержащих в своей структуре циклоалифатические, ароматические и хромановые фрагменты в качестве исходных субстратов для получения ряда замещённых тетракарбонновых кислот – перспективных соединений для синтеза новых полимерных материалов.*

**Ключевые слова:** 4-Нитрофталонитрил, активированное ароматическое нуклеофильное замещение, циклоалифатические углеводороды, хроман, тетракарбонновые кислоты.

## SYNTHESIS OF ARILTETRAKARBONACIDS - MONOMERS FOR THERMOPLASTIC POLYETHERIMIDES

**A.M. Kurkin, I.G. Abramov**

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

Yaroslavl State Technical University

*The possibilities of the use of substituted phthalonitriles containing a cycloaliphatic structure, and aromatic moieties chroman as starting substrates for obtaining a number of substituted tetracarboxylic acids - promising compounds for the synthesis of new polymeric materials.*

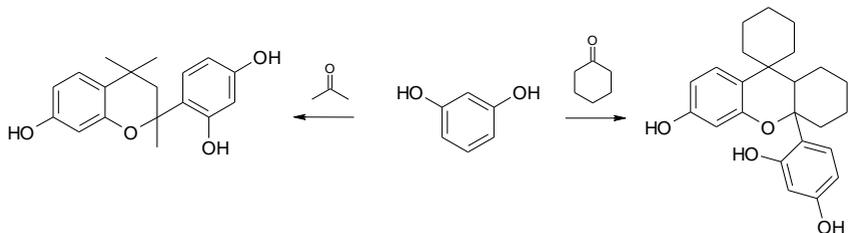
**Keywords:** 4-Nitroftalonitril, activated aromatic nucleophilic substitution, cycloaliphatic hydrocarbons, chroman, tetracarboxylic acids.

Химия высокомолекулярных соединений продолжает привлекать внимание многих ученых не только в нашей стране, но и во всём мире. Это объясняется перспективностью применения вновь создаваемых материалов для различных бытовых и промышленных целей, для получения

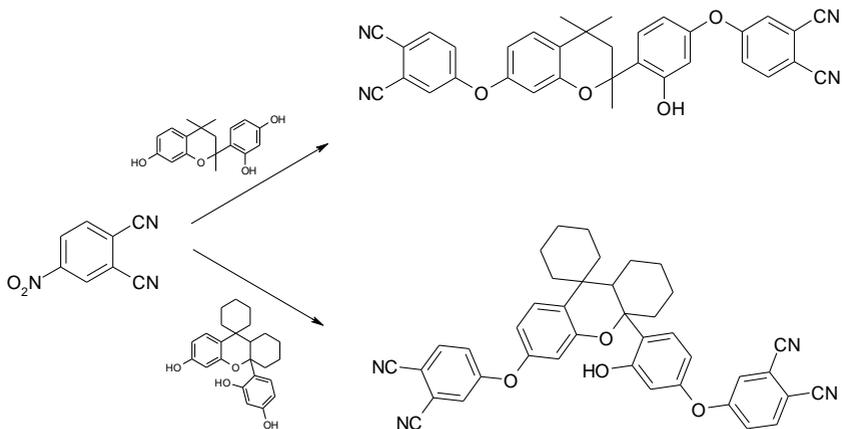
светоизлучающих элементов нового поколения, для изготовления отдельных элементов космической техники. К этой группе материалов относятся полиэфиримиды, содержащие в своей цепи различные гетероциклические, ароматические и циклоалифатические группировки и системы.

Одним из перспективных путей получения мономеров для указанных полимеров является трёхстадийный синтез арилтетракарбоновых кислот на основе коммерчески доступного 4-нитрофталонитрила (4-НФН) и соответствующих бисфенолов содержащих различные молекулярные системы.

Для получения неописанных в литературе тетракарбоновых кислот нами на первом этапе из резорцина и соответствующих кетонов были синтезированы бисфенолы с хромановыми фрагментами:

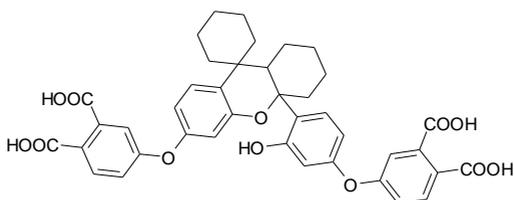
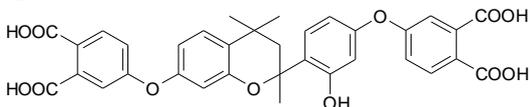


Далее, используя реакцию активированного ароматического нуклеофильного замещения на основе полученных соединений были синтезированы соответствующие арилендиоксидифталонитрилы:



В качестве субстрата в этой  $S_NAr$ -реакции нами был выбран 4-нитрофталонитрил. Реакция протекала в среде ДМФА в присутствии

$K_2CO_3$ . Особенностью данной реакции явилось то, что из трёх имеющихся в молекулах реагентов гидроксильных групп в замещении участвовали только две. Гидроксильная группа, находящаяся в *орто*-положении к хромановому заместителю в  $S_NAr$ -реакцию не вступала, по-видимому, из-за стерических факторов. После очистки полученные арилендиоксидифталонитрилы были использованы для синтеза целевых арилтетракарбоновых кислот:



С целью разработки эффективного метода синтеза указанных арилендиоксидифталевых кислот были изучены различные факторы, влияющие на время проведения реакции гидролиза цианогрупп в выбранных субстратах, а также на выход и качество целевого продукта. В результате проведённых исследований установлено, что наилучшие результаты достигаются при проведении реакции в водно-спиртовом растворе щёлочи. Для полного завершения реакции необходимо кипячение реакционной массы в течение 24 ч.

Индивидуальность и строение впервые полученных соединений доказаны совокупностью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Синтезированные арилтетракарбоновые кислоты переданы в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН с целью получения на их основе новых термопластичных полиэфиримидов и изучения их свойств.

## **СИНТЕЗ 3-ПИРАЗОЛЗАМЕЩЕННЫХ 2-МЕТИБЕНЗОФУРАН-5,6-ДИКАРБОНИТРИЛОВ**

**Т.Г. Макарьина, О.В. Овчинникова, А.А. Голубина,  
Ж.В. Чиркова**

Научный руководитель – Ж.В. Чиркова, канд. хим. наук, доцент;

Ярославский государственный технический университет

*Разработаны методы синтеза новых замещенных 3-(4-формил-1H-пиразол-3-ил)-2-метилбензофуран-5,6-дикарбонитрилов и 2-(1H-пиразол-4-ил)-бензофуран-5,6-дикарбонитрилов модификацией 2,3-дизамещенных бензофуран-5,6-дикарбонитрилов с использованием реакции Вильсмейера-Хаака.*

**Ключевые слова:** бензофуран-5,6-дикарбонитрилы, реакция Вильсмейера-Хаака, 3-(4-формил-1H-пиразол-3-ил)-2-метилбензофуран-5,6-дикарбонитрилы, 2-(1H-пиразол-4-ил)-бензофуран-5,6-дикарбонитрилы.

## **SYNTHESIS OF 3-PYRAZOL SUBSTITUTED 2-METHYLBENZOFURAN-5,6-DICARBONITRILES**

**T.G. Makar'ina, O.V. Ovchinnikova, A.A. Golubina,  
Zh.V. Chirkova**

Scientific Supervisor - Zh.V. Chirkova, Candidate  
of Chemical Sciences, Assistant Professor

Yaroslavl State Technical University

*Synthetic methods for preparation of novel substituted 3-(4-formyl-1H-pyrazole-3-yl)-2-methylbenzofuran-5,6-dicarbonitriles and 2-(1H-pyrazole-4-yl)-benzofuran-5,6-dicarbonitriles were developed by modification of 2,3-disubstituted benzofuran-5,6-dicarbonitriles via Vilsmeier-Haack reaction.*

**Keywords:** benzofuran-5,6-dicarbonitriles, Vilsmeier-Haack reaction, 3-(4-formyl-1H-pyrazole-3-yl)-2-methylbenzofuran-5,6-dicarbonitriles, 2-(1H-pyrazole-4-yl)-benzofuran-5,6-dicarbonitriles.

Известно, что 4-формил-1H-пиразолы проявляют разнообразные фармакологические свойства: противомикробные, противовоспалительные, противотуберкулезные, противоопухолевые, антипаразитарные, и

противовирусные. С точки зрения органической химии основным подходом к синтезу 4-формил-1*H*-пиразолов является реакция Вильсмейера-Хаака. Несмотря на продолжительную историю использования данной реакции для синтеза пиразолов различного строения, как правило, препаративно этот метод широко применяется при использовании в качестве субстратов разнообразных гидразонов, полученных из ацетофенонов. За редким исключением реакцию Вильсмейера-Хаака применяют для гетероциклических систем бензофурана. Также следует отметить, что соединения ряда 5-(бензофуран-2-ил)-пиразолов обладают противомикробной и антифунгицидной активностью.

Целью данной работы является разработка методов синтеза новых, не описанных ранее в литературе замещенных бензофуран-5,6-дикарбонитрилов, аннелированных с пиразольным фрагментом по положению 2 или 3 гетероциклического фрагмента, в том числе 3-(4-формил-1*H*-пиразол)-2-метил-1-бензофуран-5,6-дикарбонитрилов и 2-(1*H*-пиразол-4-ил)-бензофуран-5,6-дикарбонитрилов.

Новые замещенные 3-(4-формил-1*H*-пиразол)-2-метил-1-бензофуран-5,6-дикарбонитрилы **4** (а-с) были получены при взаимодействии 3-ацетил-2-метил-1-бензофуран-5,6-дикарбонитрила **1a** [1] с солянокислыми замещенными фенилгидразинами **2** (а-с) по описанной ранее методике [2] с последующей обработкой образующихся гидразонов **3** (а-с) реагентом Вильсмейера при температуре 50-60 °С в течение 3-4 ч (схема 1).

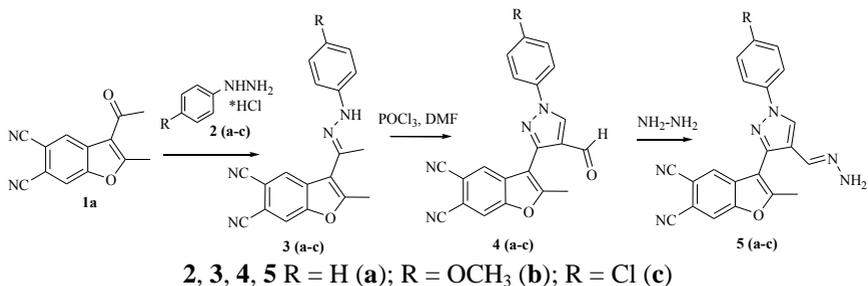


Схема 1

Строение синтезированных соединений **4** (а-с) подтверждено совокупностью данных ИК-, ЯМР-спектроскопий и масс-спектрометрией. Характерными сигналами в ИК-спектрах соединений **4** (а-с) являются сигналы цианогрупп в области 2231-2235 см<sup>-1</sup> и формильной группы в области 1664-1687 см<sup>-1</sup>. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах соединений **4** (а-с) наблюдаются характерные сигналы фталонитрильных протонов в области 8.3-8.7 м.д., сигнал протона альдегидной группы в области 9.91-9.95 м.д. и сиг-

налы протонов ароматического заместителя. Взаимное расположение заместителей пиразольного фрагмента было определено на основании данных двумерной спектроскопии соединения **4a**. В NOESY спектре этого соединения наблюдаются характерные кросс-пики взаимодействия атома водорода H<sup>2</sup>-5 как с протонами формильной группы, так и протонами фенильного заместителя, а также кросс-пики взаимодействия 2-метильной группы бензофуранового кольца с формильным протоном пиразольного цикла.

Химическим подтверждением строения синтезированных 4-формилпиразолов **4 (a-c)** является взаимодействие последних с гидразингидратом при кипячении в этаноле в течение 15-30 мин с получением соответствующих гидразонов **5 (a-c)**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of 5,6-dicyanobenzofurans based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile / S.I. Filimonov, Zh.V. Chirkova, I.G. Abramov, A.S. Shashkov, S.I. Firgang, G.A. Stashina // *Mendeleev Commun.* 2009. V. 19. P. 332-333.
2. Образование 4-гидрокси-5-[арил(алкил)-1H-пиразол-4-ил]бензол-1,2-дикарбонитрилов при взаимодействии бензофуранов с гидразинами / Ж.В. Чиркова, М.В. Кабанова, Д.В. Луфференко, С.И. Филимонов, И.Г. Абрамов // *Журн. орган. химии.* 2015. Т. 51. С. 663-668.

## СИНТЕЗ НОВЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[3,4-*F*]ИНДОЛ-5,7-ДИОНОВ

**И.В. Притужалов, Е.А. Васанов, Ф.А. Чернов,  
Ж. В. Чиркова**

Научный руководитель – Ж.В. Чиркова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработан общий метод синтеза новых 3-формилзамещенных 1-метоксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов. Установлено, что синтезированные альдегиды взаимодействуют с ароматическими ацетофенонами с получением халконов различного строения в условиях кислотного катализа.*

**Ключевые слова:** 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионы, реакция Вильсмейера-Хаака, 3-формил-1-метоксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионы, халконы.

## SYNTHESIS OF NEW 3-SUBSTITUTED PYRROLO [3,4-*f*]INDOLE-5,7-DIONE

**I.V. Prituzhalov, E.A. Vasanov, F.A. Chernov, Zh.V. Chirkova**

Scientific Supervisor - Zh.V. Chirkova, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The general method of synthesis of new 3-formyl substituted 1-methoxy-pyrrolo[3,4-*f*]indol-5,7-diones was developed. The synthesized aromatic aldehydes reacted with acetophenones to give a chalcones of different structure at conditions of acid catalysis.*

**Keywords:** 1-hydroxypyrrolo [3,4-*f*]indole-5,7-diones, Vilsmeier-Haack reaction, 3-formyl-1-methoxypyrrolo[3,4-*f*]indole-5,7-diones, chalcones.

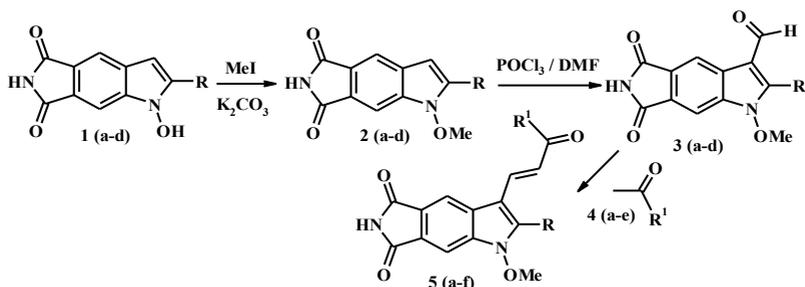
Производные индола, замещенные по положению 3 гетероцикла, являются одними из наиболее востребованных соединений благодаря своим практически полезным свойствам. Среди указанных соединений особый интерес представляют 3-формилзамещенные индолы, поскольку они широко используются для синтеза халконов различного строения, проявляющих разнообразные фармакологические свойства, например,

как высокоэффективные ингибиторы моноаминоксидазы.

Практически не изученными представителями этого класса гетероциклических соединений являются 3-замещенные пирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионы, поскольку до настоящего времени не было разработано простых общих методов синтеза соединений данного типа. Известны лишь отдельные примеры синтеза пирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов с использованием реакции Дильса-Альдера или аннелирования бензольного кольца с применением металлокатализа по реакции Хека. Синтез халконов с использованием 1-метокси-3-формилиндолов в качестве исходных соединений к настоящему времени не описан.

Ранее нами был разработан метод синтеза замещенных 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов [1] и 3-формилзамещенных 1-метоксииндол-5,6-дикарбонитрилов [2], являющихся структурными аналогами 1-метоксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов [1].

Целью данной работы является разработка общих методов синтеза новых 3-формилзамещенных 1-метоксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов и халконов на их основе. Для достижения поставленной цели было осуществлено селективное метилирование 1-гидроксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов **1 (a-d)** MeI по ранее описанной методике [1] с получением соответствующих метоксипроизводных **2 (a-d)**. На второй стадии соединения **2 (a-d)** обрабатывались реагентом Вильсмейера по разработанной ранее методике [2] новых 3-формилзамещенных 1-метоксипирроло[3,4-*f*]индол-5,7-дионов **3 (a-d)** с выходом до 75 % (схема 1).



**1, 2, 3 a**-R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **b**-R=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **c**-R=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **d**-R=2-тиенил;  
**4 a**-R<sup>1</sup>=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **b**-R<sup>1</sup>=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **c**-R<sup>1</sup>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **d**-R<sup>1</sup>=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**e**-R<sup>1</sup>=2-тиенил; **5 a**-R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **b**-R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=2-тиенил;  
**c**-R=4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **d**-R=2-тиенил, R<sup>1</sup>=4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
**e**-R=2-тиенил, R<sup>1</sup>=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **f**-R=2-тиенил, R<sup>1</sup>=4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;

Схема 1

Строение синтезированных соединений **3 (a-d)** установлено на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Харак-

терными сигналами в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах этих соединений являются синглет формильного протона в области 9.78-10.07 м.д., NH-протона имидного фрагмента в области 11.01-11.35 м.д. Взаимное расположение сближенных в пространстве протонов соединений **3 (a-d)** определено на основании данных NOESY-спектра продукта **3d**.

Халконы **5 (a-f)** с выходом до 78 % получали при взаимодействии 3-формилиндолов **3 (a-d)** с ароматическими и гетероциклическими ацетофенонами **4 (a-e)** в ледяной  $\text{AcOH}$  с использованием  $\text{MeSO}_3\text{H}$  (10 мол. %) в качестве катализатора.

Выбор кислотного катализа объясняется тем, что традиционно применяемый основной катализ (раствор спиртовых щелочей или пиперидин) в данном случае неприемлем из-за частичного или полного гидролиза имида до соответствующей дикарбоновой кислоты.

Следует отметить, что альдегиды **3 (a-d)** оказались малоактивны, что в свою очередь приводило к необходимости проводить реакцию в жестких условиях: температура 80-90 °C, время 8-20 ч.

Строение синтезированных соединений **5 (a-f)** также определено на основании совокупности данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Надо отметить, что продукты **5 (a-f)** образуются в виде *E*-изомера, что подтверждается большой КССВ протонов при двойной связи ( $J=15.3-16.1$  Гц). Данные спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  подтвердили наличие в молекулах халконов **5 (a-f)** карбонильных групп. В масс-спектрах этих соединений наблюдаются соответствующие малоинтенсивные молекулярные ионы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase / Zh.V. Chirkova, M.V. Kabanova, S.I. Filimonov, I.G. Abramov, A. Petzer, J.P. Petzer, K.Yu. Suponitsky // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2016. V. 26. P. 2214-2219.
2. Synthesis of 3-acyl-1-hydroxy-1H-indole-5,6-dicarbonitriles / Zh.V. Chirkova, M.V. Kabanova, S.S. Sergeev, S.I. Filimonov, I.G. Abramov, A.V. Samet, K.Yu. Suponitsky // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 315-317.

## КИНЕТИКА НАСЫЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ГИДРИРОВАНИЯ

**А.И. Новикова, Д.Р. Шангареев, Т.Н. Антонова**

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

Ярославский государственный технический университет

*Исследованы кинетические закономерности процесса гидрирования циклодиенов различной структуры (эндо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8 и цис,цис-1,5-циклооктадиена) водородом в жидкой фазе в присутствии суспендированного палладиевого катализатора. Сопоставлена реакционная способность их двойных связей, обусловленная электроно-донорными свойствами.*

**Ключевые слова:** жидкофазное гидрирование, 1,5-цис,цис-циклооктадиен, эндо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиена-3,8, циклооктен, дициклопентен.

## THE KINETICS OF SATURATION IN THE HYDROGENATION PROCESS OF THE DOUBLE BONDS IN ALICYCLIC DIENES

**A.I. Novikova, D.R. Shangareev, T.N. Antonova**

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

Yaroslavl State Technical University

*The article is explored the kinetics regularities of the hydrogenation process of cycloienes with various structure (endo-tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 3,8-decadiene and cis,cis-1,5-cyclooctadiene) by hydrogen in the liquid phase with the finely dispersed palladium catalyst. The reactivity of the double bonds due the electron-donating properties is compared.*

**Keywords:** hydrogenation in liquid phase, 1,5-cis,cis-cyclooctadiene, endo-tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 3,8-decadiene, cycloocten, dicyclopenten.

Гидрирование алициклических диенов по одной из двойных связей с образованием циклоалкенов представляет интерес для последующего получения на их основе производных различной функциональности. Эффективность использования циклоалкенов для практических целей во

многим определяется селективностью их образования в процессе гидрирования, что может иметь место лишь при последовательном насыщении двойных связей циклодиенов.

В настоящей работе представлены результаты кинетических исследований процесса гидрирования циклооктадиена и дициклопентадиена, позволяющие оценить относительную реакционную способность двойных связей, последовательность их насыщения и, как следствие, селективность образования целевых циклоалкенов.

Поскольку дициклопентадиен (*эндо*-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декадиен-3,8) и *цис,цис*-1,5-циклооктадиен – циклодиены, отличающиеся по своей структуре, изучение закономерностей процесса их гидрирования в отношении реакционной способности их двойных связей представляет не только практический, но и научный интерес.

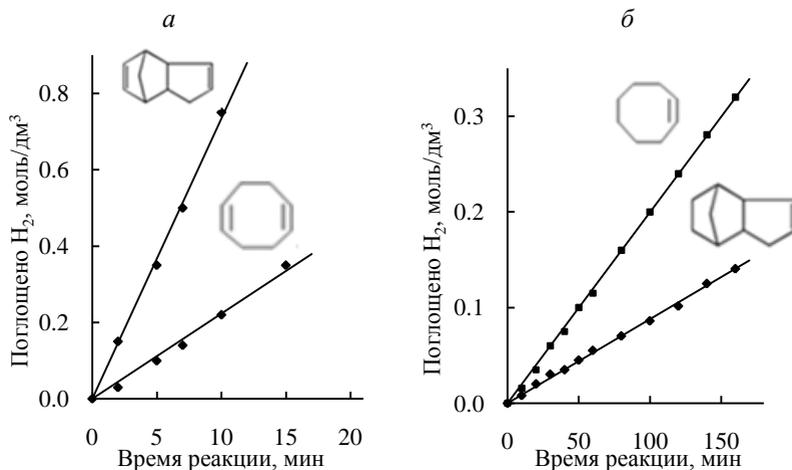
Гидрирование циклодиенов осуществлялось в трёхфазной системе газ – жидкость – твёрдый катализатор на волюмометрической установке замкнутого типа, а также в проточной системе в термостатированном реакторе, моделирующем реактор идеального смешения, снабженном мешалкой, диффузором для подачи водорода, обратным холодильником с каплеотбойником и термометром. В качестве катализатора реакции в настоящей работе использовался тонкодисперсный катализатор на основе палладия, нанесенного на аморфный уголь (1 % Pd/C).

Прежде всего, было установлено, что гидрирование двойных связей указанных диенов действительно протекает последовательно. Это может быть обусловлено природой используемого катализатора, особенностями механизма гетерогенного катализа, различием в реакционной способности двойных связей, а также условиями реакции.

Полученные экспериментальные данные показывают, что скорость насыщения первой двойной связи 1,5-циклооктадиена превышает скорость гидрирования второй связи практически на порядок (в 10 раз) как при гидрировании его в отсутствие растворителя, так и в растворе.

Таким образом, циклооктадиен, как ненасыщенный углеводород, гидрируется в циклооктен с большей скоростью, нежели циклооктен в циклооктан, несмотря на то, что двойные связи в восьмичленном цикле, казалось бы, равноценны по своей напряженности.

В то же время в молекуле дициклопентадиена первой насыщается двойная связь бициклогептенового фрагмента молекулы. Эта связь напряжена, регибридизована, обладает более высокими электронодонорными свойствами, в результате чего ее реакционная способность в процессе гидрирования достаточно высока. Скорость насыщения этой двойной связи в процессе гидрирования дициклопентадиена в дициклопентен превышает ту же величину при гидрировании циклооктадиена в циклооктен (рис. 1, а).



**Рис. 1. Влияние природы циклоолефина на реакциюную способность его двойных связей в процессе гидрирования**

Двойная связь в молекуле циклооктена, оставаясь напряженной, при его гидрировании в циклооктан насыщается с более высокой скоростью, по сравнению с двойной связью дициклопентена в пятичленном цикле – ненапряженном цикле обычного размера (рис. 1, б).

Установленное различие в скоростях гидрирования первой и второй двойной связи циклодиенов (1,5-циклооктадиена и дициклопентадиена) обеспечивает возможность избирательного получения соответствующих циклоалкенов (циклооктена и дициклопентена) в процессе их гидрирования, и чем большим является это различие, тем выше селективность процесса. В результате выход целевого дициклопентена составляет 98,5-99 % при гидрировании дициклопентадиена в растворе толуола, в то время как при гидрировании 1,5-циклооктадиена в присутствии тонкодисперсного 1 % Pd/C столь же высокий выход циклооктена достигается в случае проведения процесса в отсутствие растворителя. В качестве сопутствующего продукта реакции образуются незначительные количества насыщенного циклоалкана.

По своим кинетическим параметрам изучаемая реакция гидрирования циклодиенов, в соответствии с классификацией Сокольского относится к III типу реакций гидрогенизации, и лимитирующей стадией реакций этого типа является активация водорода на поверхности катализатора, что становится возможным в том случае, когда водород и субстрат адсорбируются на различных участках поверхности катализатора. Кине-

тика гидрирования циклических диенов моделируется в соответствии с уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда при реализации процесса как в замкнутой системе, так и в проточном реакторе идеального смешения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Закономерности образования дициклопентена в процессе гидрирования дициклопентадиена / Н.В. Верещагина, Т.Н. Антонова, А.А. Ильин, Ж.В. Чиркова // Нефтехимия. 2016. Т. 56, № 1. С. 46. (Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56. № 1. С. 38).
2. *Сокольский Д.В.* Механизмы катализа. Ч. I. Природа каталитического действия. Новосибирск: Наука, 1984. С. 87.

## СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ

**А.Г. Померанцева, Е.А. Смирнова**

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

Ярославский государственный технический университет

*Разработан метод синтеза тонкодисперсного порошка металлического палладия из водных растворов.*

**Ключевые слова:** палладий, порошок, синтез, раствор.

## SYNTHESIS OF FINELYDISPERSED PALLADIUM METAL POWDER

**A.G. Pomeranceva, E.A. Smirnova**

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

Yaroslavl State Technical University

*Developed a method of synthesis of finely dispersed palladium metal powder from aqueous solutions.*

**Keywords:** palladium, powder, synthesis, solution.

Широкое применение тонкодисперсных порошков металлов в качестве катализаторов промышленных процессов таких, как гидрирование, дегидрирование, изомеризация, циклизация, окисление, предъявляет высокие требования к их кристаллической структуре и размеру частиц. Это, в свою очередь, зависит от метода синтеза порошков, состава восстановителя, внешних условий.

Как известно, для синтеза порошков металлов широко используются водные растворы солей или комплексных соединений [1]. В качестве восстановителей применяют газообразный водород, формиат натрия, гидразин, спирты и др. Ранее были синтезированы и выбраны условия получения тонкодисперсных порошков железа и платины [2, 3].

Для получения коллоидного палладия известен метод восстановления из водных растворов  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  гидразином. Полученный раствор

содержал 1,5-1,7 % палладия. При вакуумировании или концентрировании над серной кислотой получали черные блестящие пластинки металла, полностью растворимые в воде.

Палладиевая чернь получается при восстановлении водных растворов солей палладия формиатом натрия или гидразингидратом. При этом происходит медленное осаждение черни при комнатной температуре и быстрое при температуре больше 50 °С [1].

Целью данной работы являлась разработка более экономичного и менее трудоемкого метода синтеза тонкодисперсного порошка палладия восстановлением его соединений из водных растворов, выбор оптимального восстановителя, а также идентификация полученных порошков.

Для получения тонкодисперсного порошка палладия использовали водный раствор хлорида палладия. В качестве восстановителей были испытаны гипофосфит аммония, формиат натрия, борогидрид натрия и гидразин-сульфат. Исходный водный раствор хлорида палладия предварительно профильтровали через бумажный фильтр. Очищенный раствор нагревали до температуры 70-80 °С.

Нагретый первый образец обрабатывали водным раствором гипофосфита натрия, добавляя данное соединение по каплям. После смешивания соединений наблюдали выпадение осадка - мелкодисперсного порошка палладия.

Во втором образце восстановление палладия проводили формиатом натрия в аммиачной среде. И в этом случае наблюдалось выпадение черного порошкообразного осадка.

Для третьего образца в качестве восстановителя использовали борогидрид натрия в присутствии уксусной кислоты. В данном опыте тоже произошло выделение черного осадка.

В четвертом образце восстановление палладия проводили гидразинсульфатом в аммиачной среде. В отличие от предыдущих опытов в данном случае получили крупнодисперсный осадок черного цвета.

После обработки полученные образцы выдерживали при комнатной температуре в течение семи суток, затем осадки отфильтровали, несколько раз промывали дистиллированной водой и помещали в сушильный шкаф при температуре 100 °С. Кристаллы полученных образцов первоначально анализировали с помощью микроскопа. Частицы осадка черного цвета имели кристаллическую форму с типичным металлическим блеском. Наилучшие кристаллы были получены при использовании в качестве восстановителя гидразинсульфата.

Полученная палладиевая чернь представляла собой черный порошок, обладающий сильной адсорбционной способностью. При нагревании размеры частиц увеличивались, и порошок превращался в металлическую губку.

Исследование дисперсности образцов проводилось на световом микроскопе МБИ-6 и электронном микроскопе УЭМВ-100К. Увеличение на электронном микроскопе составляло 24000, на оптическом 200. Микрофотографии тонкодисперсного порошка палладия позволили определить размеры и форму частиц. Полученные образцы порошков палладия представляли собой рыхлые агломераты с размером частиц 0,5-2 мкм.

Таким образом, в результате работы испытан усовершенствованный, менее трудоемкий метод получения тонкодисперсных порошков палладия, изучено влияние природы восстановителя и среды на размеры и форму частиц порошкообразного палладия. Для полученных кристаллов металлов определены размеры и форма частиц с использованием светового и электронного микроскопов. Опыты показали, что наилучшим восстановителем для соединений палладия является гидразин-сульфат, позволяющий получить кристаллы большего размера с четко выраженной формой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5 / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1828, 1829.
2. Захарова В.А. Разработка метода получения мелкодисперсного порошка железа / В.А. Захарова, Д.А. Евграфова, Е.А. Смирнова // 59 науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов с межд. участием: тез. докл. Ярославль: ЯГТУ, 2006. С. 288.
3. Индейкина А.Е. Разработка методов получения порошков металлов восьмой группы периодической системы / А.Е. Индейкина, Е.А. Смирнова // Вестник ЯГТУ. 1998. Вып.1. С. 22.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЙ

**А.И. Гелай, А.Г. Петуховская, М.В. Дяденко**

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

Белорусский государственный технологический университет

*Представлены результаты разработки составов радиозащитных стекол, предназначенных для ослабления интенсивности сверхвысокочастотного излучения (СВЧ). Приведены результаты исследования электрофизических характеристик стекол системы  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ .*

**Ключевые слова:** радиозащитное стекло, коэффициент стоячей волны, температурный коэффициент линейного расширения, кристаллизационная способность, плотность.

## DEVELOPMENT OF GLASS COMPOSITIONS FOR PROTECTION AGAINST SUPERHIGH-FREQUENCY RADIATIONS

**A.I. Gelai, A.G. Petuhovskaya, M.V. Dyadenko**

Scientific Supervisor – M.V. Dyadenko, Ph.D. (Engineering),  
Associate Professor

Belarusian State Technological University

*Results of the development of radio protective glass compositions intended for easing of intensity of superhigh-frequency radiation are presented. Results of a research of electrophysical characteristics of glasses of the  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$  system are given.*

**Keywords:** radio protective glass, coefficient of a standing wave, temperature coefficient of linear expansion, crystallization ability, density.

В настоящее время все более важную роль приобретают стекла с особым комплексом радиофизических характеристик, предназначенных для поглощения электромагнитных излучений (ЭМИ). Такие стекла называются радиозащитными [1].

Основными механизмами защиты является отражение, поглощение и многократное отражение СВЧ-излучения. Первичным механизмом за-

щиты является отражение ЭМИ, для чего нужны подвижные носители заряда (электроны или вакансии), взаимодействующие с внешними полями. В результате защита сводится к появлению электропроводности материала, используемого как радиозащитный.

Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение диэлектрической проницаемости, определенная величина поглощения (отражения) электромагнитного излучения радиочастного диапазона.

Излучение, особенно СВЧ, является вредным производственным фактором, приводящим к такому заболеванию как радиоволновая болезнь. Для защиты от действия СВЧ-излучения используют средства защиты, основанные на принципе отражения электромагнитных волн с использованием экранов, сеток, но они не позволяют полностью решить проблему защиты. В связи с этим приобретает актуальность проблема разработки качественно новых эффективных методов и средств защиты от СВЧ-излучений с учетом системных свойств защиты.

Целью исследований является разработка стекол, ослабляющих интенсивность воздействия СВЧ-излучения.

В качестве основы для исследования выбрана система  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$  (где  $R_2O - Na_2O, K_2O, Li_2O$ ) при следующем содержании компонентов, мол. %:  $R_2O - 17,5-27,5$ ;  $B_2O_3 - 10-17,5$ ;  $SiO_2 - 62,5-72,5$ . Выбор обусловлен тем, что химический состав радиозащитных стекол должен включать элементы, способствующие появлению в стеклах ионной и электронной проводимости.

К такому типу стекол предъявляется следующий комплекс требований: устойчивость стеклообразного состояния при их градиентной термообработке в интервале  $600-1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч; поглощение электромагнитного излучения радиочастотного диапазона более 60 %; показатели термостойкости не ниже  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

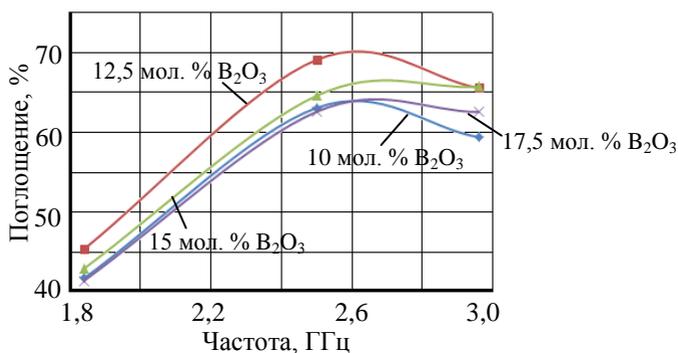
По результатам исследования кристаллизационной способности опытных стекол установлено, что образцы, включающие 65,0 и 67,5 мол. %  $SiO_2$  и 20,0 и 17,5 мол. %  $R_2O$ , в интервале температур  $930-1110\text{ }^\circ\text{C}$  характеризуются наличием кристаллической корки. Для стекол с содержанием 67,5–70 мол. %  $SiO_2$  и 10–12,5 мол. %  $B_2O_3$  характерна устойчивость стеклообразного состояния.

Как известно [1], энергия радиоволны при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую. В связи с этим, радиопрозрачный материал должен иметь высокую термостойкость. Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), определение которого осуществлялось dilatомет-

рическим методом. ТКЛР опытных стекол ( $\alpha_{20-300}$ ) изменяется от  $42,02 \cdot 10^{-7}$  до  $72,51 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . При этом с уменьшением содержания оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  наблюдается рост данного показателя. Эквимолярная замена  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  при постоянном содержании  $\text{R}_2\text{O}$  в опытных стеклах ведет к значительному снижению температурного коэффициента линейного расширения.

Электрофизические свойства опытных стекол оценивались волновым методом. Данный метод позволяет определить коэффициент стоячей волны, величину поглощения и отражения СВЧ-излучения опытными стеклами, что позволяет оценить исследуемый материал с точки зрения практического использования его в СВЧ диапазоне.

Установлено, что минимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) характерны для стекол, включающих, мол. %:  $\text{SiO}_2$  65,  $\text{R}_2\text{O}$  17,5–25,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10–17,5. Следует отметить, что при изменении частоты СВЧ-излучения с 1,85 до 2,96 ГГц  $\text{tg}\delta$  увеличивается. При увеличении частоты с 1,84 до 2,50 ГГц поглощение опытных стекол на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  уменьшается с 70 до 64 % (рис. 1).



**Рис. 1. Влияние частоты на величину поглощения СВЧ-излучения**

При этом с увеличением содержания оксида бора от 10 до 12,5 мол. % наблюдается рост величины поглощения, а последующее его введение в количестве до 17,5 мол. % вызывает снижение поглощения на 6–8 %.

Таким образом, проведенные исследования электрофизических свойств стекол системы  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как радиозащитные.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машкович В.П.* Защита от ионизирующих излучений. Минск: Энергоатомиздат, 1995. 440 с.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ СТЕКЛОЦЕМЕНТОВ

**В.В. Маскевич, М.В. Дяденко**

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

Белорусский государственный технологический университет

*Представлены результаты разработки составов стекол, предназначенных для получения стеклокристаллических цементов для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов с металлической оправой.*

**Ключевые слова:** *стекло, стеклоцемент, кристаллизационная способность, температурный коэффициент линейного расширения, химическая стойкость.*

## DEVELOPMENT OF GLASS COMPOSITIONS FOR GLASS-CERAMIC CEMENT

**V.V. Maskevich, M.V. Dyadenko**

Scientific Supervisor – M.V. Dyadenko, Ph.D. (Engineering),  
Associate Professor

Belarusian State Technological University

*Results of the development of glass compositions intended for receiving the glass-ceramic cements for vacuum tight connection of fiber-optical elements with a metal frame are presented.*

**Keywords:** *glass, glass-ceramic cement, crystallization ability, temperature coefficient of linear expansion, chemical resistance.*

Зарождение и развитие электроники в значительной степени обязано применению стекла в качестве конструкционного материала. Стекло характеризуется высокой технологичностью, возможностью оперативного изготовления стеклянных деталей сложной формы с точными размерами и вакуумноплотных спаев с металлами, требуемыми диэлектрическими свойствами, малой газопроницаемостью и низкой стоимостью.

Стеклоцементы, представляют собой легко кристаллизующиеся стекловидные составы, которые обеспечивают получение надежных вакуумплотных соединений стекол с металлами.

Например, в процессе получения волоконно-оптических изделий используют стеклоцементы для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов с металлическими оправами.

Такие материалы должны характеризоваться показателем температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), отличающимся от ТКЛР стекла световедущей жилы на величину, равную  $\pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что обеспечивает его согласование со стеклом для световедущей жилы по данному показателю. Возможность формирования вакуумплотного спая при низких температурах обжига определяется реологическими характеристиками стекол. Стеклоцемент должен обладать требуемой текучестью в сочетании с хорошей смачиваемостью стеклянных и металлических деталей.

Целью настоящей работы является разработка составов стекол, которые могут служить основой для получения стеклоцементов, предназначенных для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов с металлической оправой.

Основой для синтеза опытных стекол выбрана система  $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (где  $\text{RO} - \text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}$ ) при следующем содержании компонентов, % мас.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10–30,  $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  50–70, содержание оксидов группы  $\text{RO}$  фиксировалось постоянным и составляло 20 % мас. Выбор данной системы обусловлен необходимостью разработки стекол с комплексом указанных выше характеристик. Из литературных данных известно [1], что оксид алюминия в бесщелочных низкокремнеземистых стеклах может выступать в качестве компонента активно снижающего низкотемпературную вязкость.

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой пламенной печи периодического действия при температуре  $(1450 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$ , с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

Для определения кристаллизационной способности опытных стекол провели их градиентную термообработку с применением печи, в которой создается зона со стабильным падением температур. По результатам исследований установлено, что составы стекол, включающие 10 % мас.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , характеризуются устойчивостью стеклообразного состояния, а стекла с содержанием 15–30 % мас. оксида алюминия, проявляют признаки поверхностной кристаллизации.

Плотность стеклоцементов является аддитивной функцией плотностей кристаллических и стеклообразных фаз. Поскольку изменение объема, которым сопровождается переход из стеклообразного состояния в стеклоцемент, обычно мало, то различные оксиды влияют на плотность стеклоцементов аналогично, как и в случае обычных стекол. Хотя общий уровень плотности для стеклоцементов конкретного типа определяется

химическим составом, а плотность стеклоцементов специального назначения зависит от строения кристаллических и стеклообразных фаз [2].

Методом гидростатического взвешивания установлено, что плотность опытных стекол системы  $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  изменялась в пределах от 2290 до 2376 кг/м<sup>3</sup>, при этом определяющее влияние на рост данного показателя оказывал оксид кремния. При этом следует отметить, что минимальные значения плотности характерны для стекол, включающих 0,83–0,85 SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Температурный коэффициент линейного расширения является одной из важнейших характеристик стеклоцементов, так как имеет определяющее значение при практическом их использовании. Так как стеклоцемент предстоит соединять с металлом, то очень важно подобрать их ТКЛР, чтобы избежать возникновения высоких напряжений при нагревании или остывании такого составного изделия [1, 2].

ТКЛР определяли с использованием вертикального кварцевого dilatометра. Установлено, что данный показатель изменяется в интервале от  $39,4 \cdot 10^{-7}$  до  $59,6 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>. Минимальные значения ТКЛР характерны для стекол, в составах которых Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> составляло больше 1,0.

Величина термостойкости опытных стекол изменяется от 170 до 230 °С и определяется содержанием оксида бора.

Разрабатываемые материалы для стеклоцементов должны обеспечивать высокие электроизоляционные характеристики. В связи с чем проведено исследование электропроводности стекол системы  $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ . Выявлено, что определяющее влияние на величину данного показателя оказывает содержание оксида бора. Дело в том, что увеличение содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обуславливает рост доли группировок [BO<sub>3</sub>], которые не способствуют образованию более плотной упаковки структуры. Это, как результат, создает условия для лучшей миграции катионов в структуре стекла, повышая тем самым величину их электропроводности [1–3].

Таким образом, проведенные исследования физико-химических свойств стекол системы  $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как основа для стеклоцементов, применяемых для вакуумплотного соединения волоконно-оптических элементов с металлической оправой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов / под общ. ред. Н. М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
2. Макмиллан П. У. Стеклокерамика. М.: Мир, 1967. 263 с.
3. Анпен А. А. Химия стекла. М.: Химия, 1974. 360 с.

## СИНТЕЗ ДИАЛКИЛМАЛЕАТОВ

**Н.И. Алексеева, К.Л. Овчинников**

Научный руководитель – К.Л. Овчинников, канд. хим. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Предлагается простой метод синтеза диэтилмалеатов (цис-изомера) в мягких условиях с содержанием основного изомера более 98 %.*

**Ключевые слова:** *малеиновый ангидрид, реакция этерификации, диэтилмалеаты, диалкилмалеаты.*

## SYNTHESIS OF DIALKYL MALEATES

**N.I. Alekseeva, K.L. Ovchinnikov**

Scientific Supervisor – K.L. Ovchinnikov, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper suggests a simple method for the synthesis of dialkyl maleates (cis-isomer) in mild conditions with the content of the target isomer more than 98 %.*

**Keywords:** *maleic anhydride, esterification reaction, diethyl maleates, dialkyl maleates.*

Диалкилмалеаты используются в химической промышленности для получения полимеров: полиэфирных материалов, ионообменных смол. Также, вследствие своих химических свойств, они являются ценными полупродуктами в тонком органическом синтезе.

Целью работы является разработка простого лабораторного способа получения изомерно чистого диэтилового эфира малеиновой кислоты. Высокая реакционная способность двойной связи в производных малеиновой кислоты, а также легкость изомеризации в *транс*-изомер – производные фумаровой кислоты, накладывают определенные ограничения на способы синтеза диалкилмалеатов.

Наиболее распространенный метод синтеза диалкилмалеатов заключается в этерификации малеиновой кислоты соответствующим спиртом в условиях сернокислотного катализа [1, 2].

Модификации этой методики включают в себя использование малеинового ангидрида вместо кислоты и гетероазеотропную отгонку воды из реакционной массы, обычно с бензолом. Общим для таких методик является использование серной кислоты как катализатора, проведение реакции при температуре кипения и выделение продукта с помощью вакуумной перегонки. Выходы варьируются в интервале от 60 до 80 %. Недостатком этих методик является высокое содержание диалкилфумарата (*транс*-изомера) в продукте. Этой изомеризации способствует сернокислотная среда и повышенная температура.

Синтез диметилмалеата может быть осуществлен в мягких условиях посредством взаимодействия малеиновой кислоты с диазометаном. Недостатками этого способа являются: ограниченность только метиловым эфиром, сложность и опасность работы с диазометаном, сложность масштабирования, возможность появления примеси диметилового эфира циклопропандикарбоновой кислоты.

Еще одним способом синтеза диалкилмалеатов является использование триалкилоксониевых солей [3, 4]. Этот метод позволяет получать различные эфиры малеиновой кислоты.

Нами предложен способ синтеза диалкилмалеатов, основанный на методике, приведенной для получения этилформиата [5], в которой взаимодействие кислоты со спиртом происходит в присутствии большого количества хлорида кальция. Синтез протекает за две стадии:

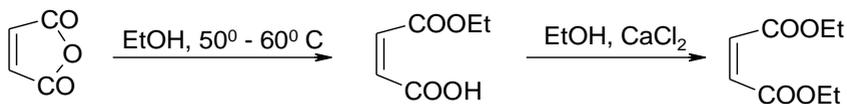


Схема 1

Метод был успешно опробован для синтеза диметилмалеата и диэтилмалеата. Достоинствами метода являются: высокая изомерная чистота продукта (достигается 98-99 %), отсутствие дорогих реагентов, легкая масштабируемость, простота методики. Недостатком является невысокий выход продукта – 30-40 % от теоретического.

В настоящее время продолжают исследования этого метода синтеза диалкилмалеатов с целью повышения выхода целевого продукта и определения границ применимости методики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голодников Г.В.* Практикум по органическому синтезу : учебное пособие / Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. 376 с.
2. *Fieser L. F.* Reagents for Organic Synthesis Vol.1 / L. F. Fieser, M. Fieser. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1967. 192 p.

3. *Meerwein H.* Of Tertiary Oxonium Salts / H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, et al. // J. Prakt. Chem. 1937. Vol. 147. P. 257-285.
4. *Hamada T.* Esterification of Model Peptides in Aqueous Solution / T. Hamada, O. Yonomitsu // Chem. Pharm. Bull. Tokyo. 1971. Vol. 19, № 7. P. 1444-1449.
5. *Агрономов А.Е.* Лабораторные работы в органическом практикуме / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. М.: Изд-во Химия, 1974. 376 с.

УДК 547.793.4;547.583

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫЙ ЦИКЛ

**Е.М. Денисова, К.Н. Смирнова, Е.Р. Кофанов, В.В. Соснина**

Научный руководитель – В.В. Соснина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Показан способ получения ароматических моно- и дикарбоновых кислот содержащих 1,3,4-оксадиазольный цикл.*

**Ключевые слова:** 1,3,4-оксадиазольный цикл, окисление.

## SYNTHESIS OF AROMATIC CARBOCILIC ACID WITH 1,3,4-OXADIAZOLE CYCLE

**E.M. Denisova, K.N. Smirnova, E.R. Kofanov  
V.V. Sosnina**

Scientific Supervisor – V.V. Sosnina, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

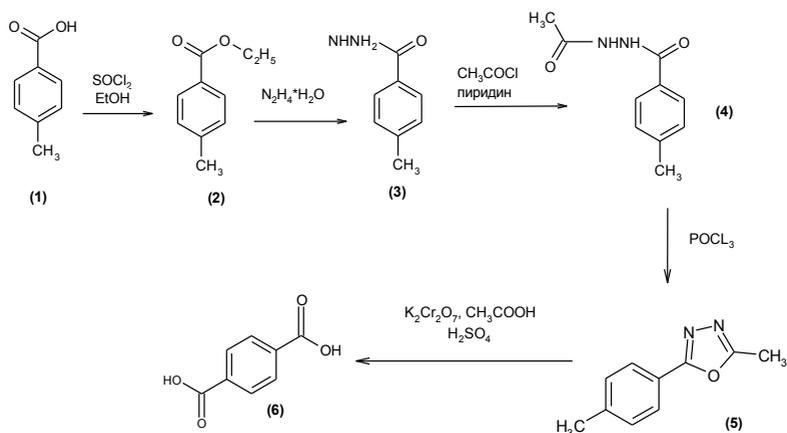
*The paper examines a synthesis of aromatic carbocilic acid with 1,3,4-oxadiazole cycle.*

**Keywords:** 1,3,4-oxadiazole cycle, oxidation.

Интерес к синтезу соединений, содержащих, 1,3,4-оксадиазольные циклы связан с тем, что эти соединения проявляют широкий спектр фармакологической активности [1]. Введение различных функциональных групп в этот цикл позволит расширить область применения полученных соединений. В этом плане ведение карбоксильных групп особенно перспективно, так как открывает возможность для дальнейшей их функционализации

**Целью** данной работы является получение моно- и дикарбоновых ароматических кислот, содержащих 1,3,4-оксадиазольный цикл.

Синтез монокарбоновой кислоты - 4-(5-метил-1,3,4-оксадиазол-2-ил)бензойной кислоты – осуществлен согласно общей схеме:



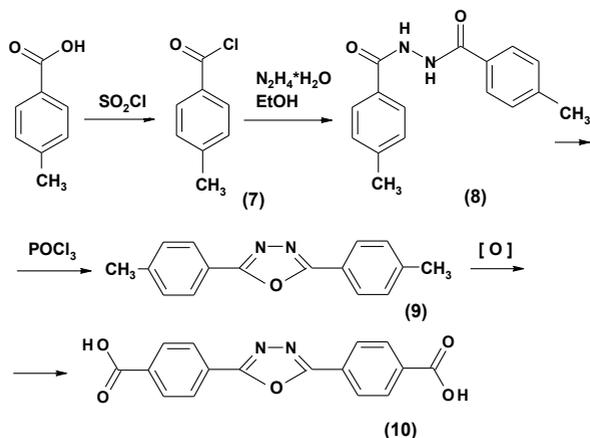
Этиловый эфир исходной *p*-толуиловой кислоты получен взаимодействием кислоты (1) с этиловым спиртом в присутствии хлористого тионила. Раствор кипятили в течение 2 часов. Соотношение реагентов кислота (1) : этанол :  $\text{SOCl}_2 = 1,0 : 2,0 : 1,5$  моль. Синтез 4-метилбензгидразида (3) проводили в избытке этанола взаимодействием эфира (2) с гидразингидратом, в соотношении реагентов эфир : гидразингидрат = 1 : 3.

*N*-ацетил-4-метилбензгидразид (4) получали взаимодействием соединения (3) с ацетилхлоридом в пиридине (мольное соотношение гидразин :  $\text{CH}_3\text{COCl} = 1 : 1,5$  моль).

Циклизация гидразида (4) осуществлялась действием на него хлорокси фосфора в течение 1,5 часа при кипячении. Соотношение реагентов гидразид (4) :  $\text{POCl}_3 = 1 : 6$  моль.

Хотя в оксадиазоле (5) содержится две метильные группы, окислению подвергается только группа в бензольном кольце, что подтверждается исследованиями, проведенными 1,2,4-оксадиазолами [2]. Окисление 2-метил-5-(4-метилфенил)-1,3,4-оксадиазола (5) проводили действием бихромата калия в растворе уксусной кислоты при кипячении в течение 5 часов, при 3-х кратном избытке бихромата калия. При окислении в этих условиях оксадиазольный цикл разрушается и единственным продуктом, который удалось выделить и идентифицировать, оказалась терефталевая кислота (6). Поэтому для окисления использовали другой способ – окисление кислородом при атмосферном давлении в присутствии смешанного катализатора – солей марганца и кобальта, в качестве растворителя использовалась уксусная кислота.

Также на основе *p*-толуиловой кислоты была получена дикарбоновая кислота – 4,4'([1,3,4]оксадиазол-2,5-илен)добензойная кислота – согласно следующей схеме:



Синтез хлорангида *n*-толуиловой кислоты (7) был получен кипячением кислоты с пяти кратным избытком хлористого тионила. Синтез 4,4'-дитолуилгидразида (8) проводили действием гидразингидрата на бензольный раствор хлорангида (7), молярное соотношение реагентов хлорангидрид : гидразингидрат = 2 : 1. Циклизация гидразида (8) осуществлялась действием на него хлорокиси фосфора в течение 1,5 часа при температуре  $90^0$  С. Соотношение реагентов гидразид (4) :  $\text{POCl}_3$  = 1 : 6 моль. Окисление 4,4'-дитолил-1,3,4-оксадиазола (9) проводили тем же способом, который использовался для синтеза монокарбоновой кислоты (5).

Строение и чистота всех синтезированных соединений были подтверждены методами ИК-спектроскопии, жидкостной хроматографии и неводного потенциометрического титрования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oliveira C. S.* Synthetic Approaches and Pharmacological Activity of 1,3,4-Oxadiazoles: A Review of the Literature from 2000–2012 // *Molecules journal*. Department of Chemistry, Federal University of Paraíba. ISSN 1420-3049. 2012. Pp. 1-40.
2. *Байков С.В.* Синтез карбоновых кислот на основе 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов : дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2013. 151 с.

**СИНТЕЗ 6-(3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ИЛ)ЦИКЛОГЕКС-3-ЕНКАРБОНОВОЙ И 3-(3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕНЕ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТ**

**Д.М. Конанова, М.В. Тарасенко, В.В. Соснина**

Научный руководитель – В.В. Соснина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются реакции получения-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)-карбоновых кислот цис- и транс- изомеров.*

*Ключевые слова:* 1,2,4-Оксадиазол, карбоновая кислота, цис- и транс-изомеры, суперосновная система.

**SYNTHESIS OF 6-(3-PHENYL-1,2,4-OXADIAZOL-5-YL)CYCLOHEX-3-ENECARBOXYLIC ACID AND 3-(3-PHENYL-1,2,4-OXADIAZOL-5-YL)BYCICLO[2.2.1]HEPT-5-ENE CARBOXYLIC ACID**

**D.M. Konanova, M.V. Tarasenko, V.V. Sosnina**

Scientific Supervisor – V.V. Sosnina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper examines the synthesis of cis- and trans-isomers of 3-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)carboxylic acids.*

*Keywords:* 1,2,4-Oxadiazol, carboxylic acid, cis- and trans- isomers, superbasic system.

Производные 1,2,4-оксадиазолов находят широкое применение в медицинской практике. Ряд производных 1,2,4-оксадиазола проявляют ингибирующие свойства по отношению к диглицеридацилтрансферазе 2, которая играет ключевую роль в производстве печеночного триглицерида [1].

Производные 1,2,4-оксадиазолов проявляют биологическую активность в качестве вакцин против желтой лихорадки и лихорадки денге,

которые, оказывая мощное воздействие на переносчика – желтолихорадочного комара, не являются токсичными для млекопитающих.[2,3].

Целью нашей работы является синтез 3-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил) карбоновых кислот для дальнейшего изучения их биологической активности.

Синтез 1,2,4-оксадиазолов проводили в две стадии: О-ацилирование проводили при взаимодействии незамещенного бензамидоксима с ангидридами дикарбоновых кислот в ацетоне согласно схеме 1.

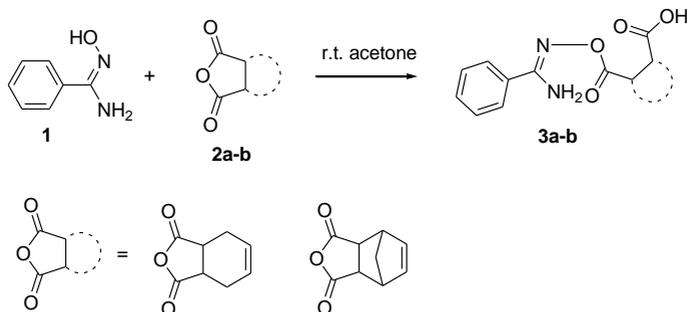


Схема 1

Вторая стадия – циклизация веществ **3a** и **3b** осуществляли несколькими способами. Традиционный способ - при нагревании в 1,4-диоксане с двойным избытком прокаленного карбоната калия, согласно схеме 2. В результате такой циклизации получена исключительно *цис*-конфигурация продуктов. При проведении этой же стадии в суперосновной системе KOH/ДМСО, при комнатной температуре, получался *транс*-изомер, согласно схеме 2. Строение синтезированных кислот **4a** и **4b** установлено по данным ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

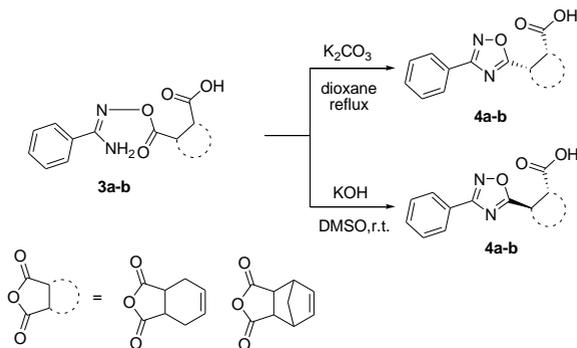


Схема 2

Проведение реакции в суперосновной системе увеличило выход продукта. Исходя из этого было решено провести однореакторный способ получения транс-изомеров кислот **4a** и **4b**, в котором ацилирование амидоксима **1** ангидридами **2** проводили в ДМСО, а после завершения ацилирования добавляли двойной избыток щелочи.

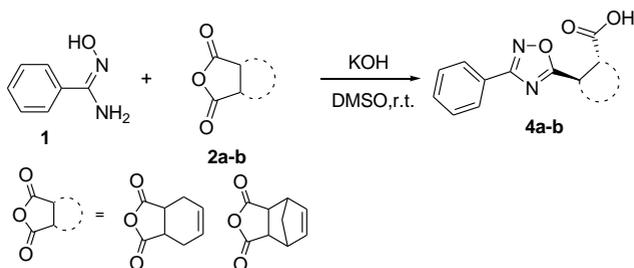


Схема 3

В таблице 1 приведены данные о выходах полученных кислот.

Таблица 1. Продукты циклизации IVa и IVb, условия реакции и выход

№	Структура	Условия	Выход, %
<b>a</b>		1,4-диоксан/ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75
<b>b</b>		1,4-диоксан/ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	76
<b>a</b>		ДМСО/КОН	81
<b>b</b>		ДМСО/КОН	82
<b>a</b>		ДМСО/КОН одно-реакторный	88
<b>b</b>		ДМСО/КОН одно-реакторный	86

В результате были синтезированы с высокими выходами 3-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил) карбоновые кислоты *цис*- и *транс*-конфигураций разными способами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imbriglio Jason E.* Discovery and Pharmacology of a Novel Class of Diacylglycerol Acyltransferase 2 Inhibitors // *Journal of Medicinal Chemistry* / Jason E. Imbriglio, Dong-Ming Shen at al. // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. N. 58 (23). P. 9345–9353.
2. *Oliveira V. S.* The enzyme 3-hydroxykynurenine transaminase as potential target for 1,2,4-oxadiazoles with larvicide activity against the Dengue vector *Aedes aegypti* / V. S. Oliveira, C. Pimenteira at al. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 15 November 2013. Vol. 21, Issue 22. P. 6996–7003.
3. *Diana C. B. da Silva-Alves* Larvicidal isoxazoles: Synthesis and their effective susceptibility towards *Aedes aegypti* larvae / *Diana C. B. da Silva-Alves, Janaína V. dos Anjos at al.* // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2013. Vol. 21, Issue 4. P. 940–947.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА

**А.А. Каморина, С.М. Двойникова, Н.С. Кичева**

Научный руководитель – Н.С. Кичева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Определяется константа диссоциации кислотного-основного индикатора бромкрезолового зеленого методом абсорбционной спектроскопии. Для определения спектров поглощения используется прибор SPECORT UV VIS.*

*Ключевые слова: абсорбционная спектроскопия, буферный раствор, кислотно-основные индикаторы, бромкрезоловый зеленый.*

## DEVELOPMENT TECHNIQUE FOR DETERMINING THE DISSOCIATION CONSTANT OF ACID-BASE INDICATORS

**A.A. Kamorina, S.M. Dvoynikova, N.S. Kicheva**

Scientific Supervisor – N.S. Kicheva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

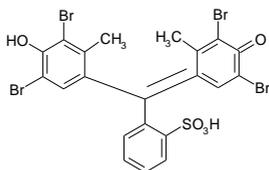
Yaroslavl State Technical University

*Determine the dissociation constant of the acid-base indicator bromocresol green method of absorption spectroscopy. To determine the absorption spectra used SPECORT UV VIS device.*

*Keywords: absorption spectroscopy, a buffer solution, acid-base indicators, bromocresol green.*

Целью работы является определение константы диссоциации кислотно-основного индикатора методом абсорбционной спектроскопии.

Объектом исследования был выбран краситель - бромкрезоловый зеленый (БКЗ), который используется в качестве индикатора в титриметрическом методе анализа ( $M.M. = 698,02 \text{ г/моль}$ ;  $\epsilon = 1 \cdot 10^4 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}}$ , длины волн перехода:  $\lambda_{\text{макс.}} = 444 - 617 \text{ нм}$ , интервал перехода pH: 3,8 - 5,4).



Кисотно-основные индикаторы чаще всего представляют собой органические красители - слабые кислоты или основания, которые при изменении pH раствора изменяют свою окраску вследствие перехода кислотной формы молекулы в основную и наоборот. Например, БКЗ при  $\text{pH} < 3,8$  имеет желтый цвет, при  $\text{pH} > 5,4$  - синий. Индикаторы широко используют для фиксирования точки эквивалентности в аналитической химии и биохимии. Достоинствами кислотно-основных индикаторов является дешевизна, быстрота и наглядность исследования. К основным характеристикам кислотно-основных индикаторов относится константа диссоциации. В настоящей работе предложено использовать для определения константы диссоциации БКЗ метод абсорбционной спектроскопии.

Метод абсорбционной спектроскопии основан на изучении спектров поглощения анализируемых растворов в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра. Для окрашенных растворов, к которым относятся растворы красителей (индикаторов) спектры снимаются в видимой области, занимающей диапазон 400-750 нм. Спектры поглощения отражают вероятность поглощения анализируемым веществом электромагнитного излучения определенной длины волны.

В аналитической химии спектры поглощения используются для качественного, количественного анализа индивидуальных веществ и их смесей, определения термодинамических величин (констант диссоциации красителей, энтальпии и др.), структуры органических молекул, изучения механизма кинетических реакций.

Количественный анализ индивидуальных веществ основан на законе Ламберта-Бугера-Бера  $A = \epsilon \cdot C \cdot l$ , где  $A$  - абсорбция раствора, измеряется в относительных единицах, поскольку численно равна логарифму отношения интенсивности падающего и прошедшего через раствор световых потоков;  $\epsilon$  - коэффициент экстинкции,  $\text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}$ ,  $C$  - концентрация раствора,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ;  $l$  - толщина кюветы, см.

Возможность использования метода абсорбционной спектроскопии для определения константы диссоциации БКЗ обусловлена тем, что кислотная и основная форма индикатора имеют максимумы полос поглощения в видимой области. Для реакции взаимодействия индикатора с водой ( $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ), константу диссоциации БКЗ ( $K$ ) можно рассчитать по формуле

$$pK = pH + \lg \frac{[HA]}{[A^-]} = pH + \lg \frac{A(HA) \cdot \varepsilon(A^-)}{A(A^-) \cdot \varepsilon(HA)},$$

где  $pK = -\lg K$ ;  $[HA]$ ,  $[A^-]$  – равновесные концентрации,  $A(HA)$ ,  $A(A^-)$  – абсорбции;  $\varepsilon(HA)$ ,  $\varepsilon(A^-)$  – коэффициенты экстинкции для кислотной (HA) и основной ( $A^-$ ) форм индикатора соответственно.

Для анализа был приготовлен стандартный раствор БКЗ с молярной концентрацией  $0,0002 \text{ моль/дм}^3$ , буферные растворы с различными значениями pH. Буферные растворы приготавливали путем смешения раствора, содержащего смесь фосфорной, уксусной и борной кислот (концентрация каждой кислоты  $0,04 \text{ моль/дм}^3$ ) и раствора гидроксида натрия ( $C_{NaOH} = 0,2 \text{ моль/дм}^3$ ). Для получения буферного раствора с требуемым значением pH к  $100 \text{ см}^3$  смеси кислот добавляли указанный в табл. 1 объем ( $V_{NaOH}$ ). Значение pH буферных растворов контролировали по pH-метру.

**Таблица 1. Значения pH буферных растворов**

№	$V_{NaOH}, \text{ см}^3$	pH
1	22	4,04
2	25	4,50
3	28	4,78
4	32	5,22
5	35	5,52
6	37	5,75

Для записи спектров поглощения были приготовлены в мерных колбах 6 растворов, в каждую колбу добавляли один и тот же объем стандартного раствора индикатора и буферный раствор с определенным значением pH.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре *SPECORT UV VIS* в диапазоне 400-720 мкм, используя кюветы с толщиной 1 см.

По спектрам поглощения на аналитических длинах волн измеряли абсорбцию  $A(HA)$ ,  $A(A^-)$ , рассчитывали коэффициенты экстинкции  $\varepsilon(HA)$ ,  $\varepsilon(A^-)$ . Константу диссоциации индикатора БКЗ определяли по графику зависимости pH от  $\lg \frac{A(HA) \cdot \varepsilon(A^-)}{A(A^-) \cdot \varepsilon(HA)}$ , результаты приведены в табл. 2.

**Таблица 2. Результаты эксперимента**

№ колбы	Значение рН	A (HA), отн.ед.аб.	A (A <sup>-</sup> ), отн.ед.аб.	[HA]/[A <sup>-</sup> ]	lg[HA]/[A <sup>-</sup> ]	pK
1	4,04	0,31	0,17	5,09	0,71	4,75
2	4,50	0,24	0,36	2,05	0,31	
3	4,78	0,16	0,56	0,83	-0,082	
4	5,22	0,08	0,78	0,29	-0,54	
5	5,52	0,05	0,94	0,15	-0,81	
6	5,75	0,01	1,07	0,03	-1,57	

Значение константы диссоциации индикатора бромкрезолового зеленого соизмеримо с литературными данными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Т. 1 / Ю.А. Золотов, Б.Н. Дорохова, В.И. Фадеева; под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 1996. 383 с.
2. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Ч. 1. Спектральные методы анализа: Учебное пособие / Н.С. Кичева, С.А. Машина, О.П. Яблонский, О.В. Кузьмичев, В.Н. Крутецкая, О.С. Горячева, И.Ю. Звонкина. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 92 с.
- 3 *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

## СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДОВ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

**К.А. Кузнецова, А.А. Фирстова, А.Ф. Бетнев**

Научный руководитель – А.Ф. Бетнев, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются способы синтеза N-замещенных имидов 4-карбоксифенилциклоалкандикарбоновых кислот – перспективных мономеров для полиамидоимидов.*

**Ключевые слова:** N-замещенные имиды 4-карбоксифенилциклоалкандикарбоновых кислот, норборановый и циклогексановый фрагменты.

## SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED IMIDES – MONOMERS FOR POLYAMIDOIMIDES

**K.A. Kuznetsova, A.A. Firstova, A.F. Betnev**

Scientific Supervisor – A.F. Betnev, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper examines methods of synthesis N-substituted imides of 4-carboxyphenylcycloalkandicarboxylic acid – perspective monomer for polyamidoimides*

**Keywords:** N-substituted imide 4-carboxyphenylcycloalkandicarboxylic acids, norbornane and cyclohexane fragments.

Потребность в новых полимерных материалах с точными молекулярными структурами продолжает увеличиваться и в настоящее время. Среди различных классов термостойких полимеров видное место занимают полиимиды благодаря сочетанию хороших термических, диэлектрических и физико-механических свойств. При введении в макромолекулы полиимидов алициклических фрагментов приводит к улучшению ряда эксплуатационных характеристик таких полимеров, которые находят применение в медицине, оптике, микроэлектронике и других областях, прежде всего как термостойкие диэлектрики. Еще более широкое

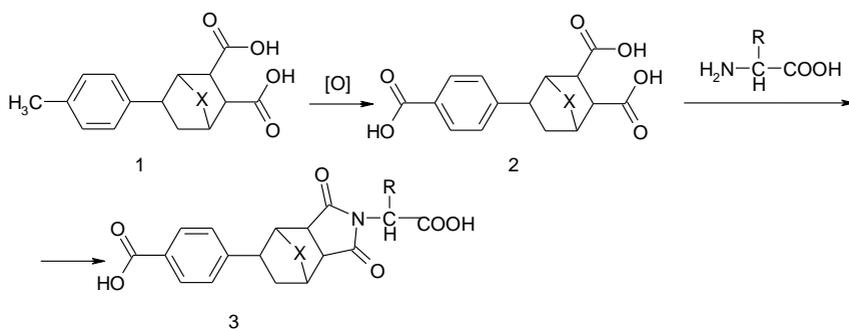
практическое использование таких полимеров может быть обеспечено за счет расширения мономерной базы, основанной на применении технологичных, экономически оправданных схем синтеза функциональных производных полициклических соединений [1].

Полиамиды находят применение в разных отраслях промышленности. Благодаря высокой механической прочности, износоустойчивости, сопротивлению многократному изгибу, красивому внешнему виду из них делают детали машин (шестерни, подшипники, втулки и др.), авиа- и автоторд, канаты, конвейерные ленты, фильтровальные ткани, текстильные изделия, рыболовные сети и др. Так, в пищевой промышленности и других отраслях широко распространены транспортные ленты, звенья которых изготавливают из легких и коррозионностойких полиамидов. Из полиамидов изготавливают подшипники, смазкой для них служит вода. Использование такой смазки или самосмазывающихся материалов для трущихся деталей позволяет сохранить вкусовые качества и питательную ценность пищевых продуктов [2].

N-замещенные имиды представляют собой интересный класс органических соединений с различными химическими и фармацевтическими свойствами. Они применяются в качестве антимикробных, противотуберкулезных, противовоспалительных веществ [3].

Целью нашей работы является синтез соединений на основе толилциклоалкандикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнанный фрагменты, имидный цикл.

Синтез целевых продуктов представлен на схеме 1.



X=CH<sub>2</sub> or none, R=H, CH<sub>3</sub>, iPr, iBu, -CH<sub>2</sub>Ph

Схема 1

Синтез поликарбоновых кислот, содержащих циклоалифатический, ароматический фрагменты и имидный цикл получали окислением

толилциклоалкандикарбоновых кислот **1** кислородом в уксусной кислоте в присутствии ацетатных катализаторов (ацетат кобальта(II), ацетат марганца (II)) и бромида натрия при температуре 90 °С.

Синтез N-замещенных имидов карбоксифенилциклоалкандикарбоновых кислот, содержащих циклогексановый и норборнанный фрагменты **3** осуществляли кипячением соответствующих кислот **2** с природными аминокислотами (аминоуксусная кислота, 2-аминопропановая кислота, 2-амино-3-метилбутановой кислота, 2-амино-4-метилпентановой кислота) в уксусной кислоте.

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждена методами ИК, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 5148300 US; МПК C08G73/10; G02F1/1337; C08G73/00; G02F1/13. Liquid crystal display device / Shigeaki Mizushima, Tatsuo Shimasaki, Tuneso Nakamura, Norico Watanabe, SHARP KK [JP]. Заявл.1.01.1989; опубли. 15.09.1990.
2. *Максанова Л.А.* Полимерные соединения и их применение: Учебное пособие / Л.А. Максанова, О.Ж.Аюрова. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. 356 с.
3. Synthesis and antimicrobial activities of N-substituted imides / Frederic Zentz, Alain Valla, Regis Le Guillou, Roger Labia, Anne-Gabrielle Mathot, Danielle Sirot // *Il Farmaco*. 2002. № 57. P. 421–426.

## **СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЙ И НОРБОРНАНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ**

**Д.А. Морозова, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов**

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

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются способы синтеза N-замещенных имидов дикарбоновых кислот, содержащих ароматический и норборнанный фрагменты – перспективных мономеров для получения полиамидоимидов.*

**Ключевые слова:** N-замещенные имиды дикарбоновых кислот, ароматический и норборнанный фрагменты, имидный цикл, алкилирование, нитрование.

## **SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED IMIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS WITH AROMATIC AND NORBORNANE FRAGMENTS**

**D.A. Morozova, A.A. Firstova, E.R. Kofanov**

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

Yaroslavl State Technical University

*The synthesis of N-substituted imides of dicarboxylic acids with aromatic and norbornane fragments - perspective monomers for polyaminoamide.*

**Keywords:** N-substituted imides of dicarboxylic acids, aromatic and norbornane fragments, imide cycle, alkylation, nitration.

Современное общество стремительно идет вперед в своём развитии. Одним из направлений является развитие химической промышленности. В данной работе мы рассматриваем синтез соединений, являющихся основой для получения перспективных мономеров для полиамидоимидов.

Полиамидоимиды - это класс полимеров, которые широко используются в различных отраслях промышленности, например в электронике

в качестве буферных покрытий для защиты, так как имеют отличные свойства: стабильность, прочность, высокая химическая активность [1].

Для синтеза данного класса соединений применяются различные ароматические диангидриды, ароматические и алифатические диамины, что дает большое разнообразие соединений с различными свойствами и коммерческой доступностью.

В нашей работе рассмотрены соединения, которые в силу своих структурных особенностей (наличие циклоалифатического фрагмента) могут устранить такое свойство полимеров, как плохая растворимость, а также придать улучшенные свойства: высокую температуру стеклования, высокую термическую стабильность и хорошие механические свойства [2].

Целью нашей работы является синтез соединений на основе ангидридов карбоновых кислот, содержащих циклоалкановый и ароматический фрагменты, имидный цикл, карбоксильную и нитро-группы.

Синтез целевых продуктов представлен на схеме 1.

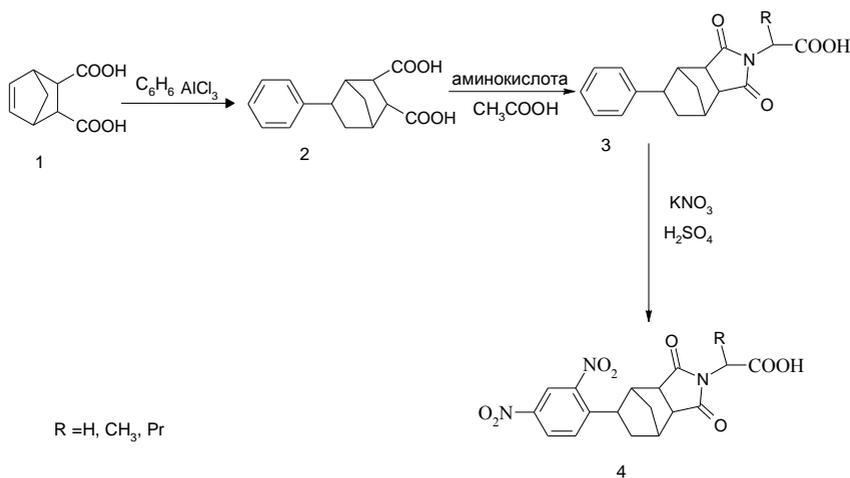


Схема 1

В качестве исходного соединения использовали циклоалкендикарбоновую кислоту 1.

Соединение 2 получали по реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу. В качестве катализатора для данной реакции использовали хлорид алюминия, а бензол выступал как в роли реагента, так и растворителя. Соотношение реагентов брали следующее: на 1 моль исходного вещества 3 моль хлорида алюминия и 8 моль бензола.

В современной химии существует множество методов синтеза N-замещенных иминов дикарбоновых кислот. В нашей работе был использован один из распространенных методов синтеза иминов – ацилирование аминокислот.

Так из синтезированной нами кислоты 2 в реакции с различными аминокислотами (глицин, *l*-аланин, *l*-валин) получали имины. Растворителем в данной реакции выступала уксусная кислота. Далее имины дикарбоновых кислот 3 вводили в следующую реакцию нитрования.

Для проведения реакции нитрования в качестве нитрующей смеси использовали нитрат калия и серную кислоту. Соотношение реагентов в данной реакции: на 1 моль полученного имида 3 1,94 моль нитрата калия и 21,76 моль серной кислоты. Соединение 4, полученное в ходе данного синтеза, не содержит посторонних примесей, а выход после очистки был 70-80 %.

Чистота и строение синтезированных соединений подтверждены методами ИК, ЯМР-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomohito Ogura. Facile Synthesis of Semiaromatic Poly(amic acid)s from *trans*-1,4-Cyclohexanediamine and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides / Tomohito Ogura and Mitsuru Ueda // J. Macromolecules. 2007. № 40. P. 3527-3529.
2. Lei Zhai. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines / Lei Zhai, Shiyong Yang, Lin Fan // J. Polymer. 2012. № 53. P. 3529-3539.

**ПОЛУЧЕНИЕ  
3-(3-ФЕНИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5-ИЛ)ПРОПАНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

**В.В. Сиднева, М.В. Тарасенко, А.А. Фирстова, Е.Р. Кофанов**

Научный руководитель – А.А. Фирстова, ассистент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается синтез 3,5-замещенного 1,2,4-оксадиазола, содержащего ароматический фрагмент и карбоксильную группу. Приведены результаты исследований влияния соотношений реагентов на выход целевого продукта.*

**Ключевые слова:** 3,5-замещенные оксадиазолы, бензамидоксим, ангидрид янтарной кислоты, ацилирование, циклизация.

**SYNTHEIS OF 3-(3-PHENYL-1,2,4-OXADIAZOL-5-YL)  
PROPANE ACID**

**V.V.Sidneva, M.V. Tarasenko, A.A. Firstova, E.R. Kofanov**

Scientific Supervisor – A.A. Firstova, Assistant

Yaroslavl State Technical University

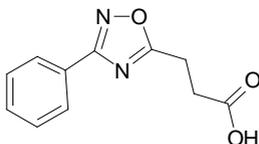
*The paper examines the synthesis of 3,5-substituted - 1,2,4-oxadiazole, containing aromatic fragment and carboxylic group. The influence of reagents ratio on goal product yield is explored.*

**Keywords:** 3,5-substituted 1,2,4-oxadiazoles, benzamidoxym, succinic acid anhydride, acylation, cyclization.

Гетероциклические соединения обладают ярко выраженной биологической активностью. Полигетероатомные системы широко востребованы в различных отраслях науки и промышленности. В частности, 1,2,4-оксадиазолы – пятичленные ароматические гетероциклические соединения, содержащие два атома азота и один атом кислорода, обладают противовоспалительной, анальгетической, антибактериальной активностью [1]. Синтез различных производных 1,2,4-оксадиазола и изучение их свойств привлекает внимание исследователей во всем мире, как с точки зрения изучения биологической активности, так и вариантов осуществ-

ления синтеза, обеспечивающих высокий выход и возможность выделения продукта с требуемым уровнем чистоты, т.е. данные соединения представляют большой научный и практический интерес.

Целью нашей работы является получение 3,5-замещенного 1,2,4-оксадиазола, содержащего ароматический фрагмент в положении 3 и карбоксильную группу в положении 5 оксадиазольного кольца, и исследование влияния условий проведения синтеза на выход целевого продукта.



В литературе описаны два основных подхода к синтезу 1,2,4-оксадиазолов. В обоих случаях в качестве исходного соединения используется нитрил:

1. 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрила к оксиду нитрила.
2. Получение амидоксима из нитрила и последующее взаимодействие амидоксима с производным карбоновой кислоты [2].

Выбор одного из классических способов получения 3,5-замещенного 1,2,4-оксадиазола определяется требуемым положением определенных функциональных групп в молекуле синтезируемого вещества и доступностью исходных соединений.

В данной работе был осуществлен двустадийный синтез 3-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)пропановой кислоты с выделением промежуточного соединения 4-(амино(фенил)метиленаминоокси)-4-оксобутановой кислоты.

Предварительно из бензонитрила (1), гидроксилamina солянокислого и карбоната натрия был получен бензамидоксим (2). В качестве растворителя использовался этиловый спирт (схема 1).

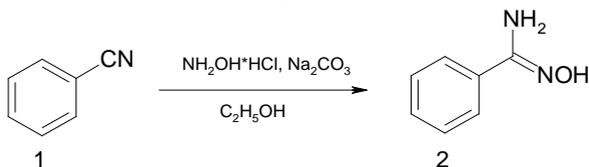


Схема 1

Далее бензамидоксим (2) вводили в реакцию ацилирования с ангидридом янтарной кислоты (3) в ацетоне при комнатной температуре в течение 2 часов до получения соединения (4).

Циклизацию полученного на предыдущем этапе эфира можно осуществить несколькими способами. Известны способы циклизации под действием микроволнового излучения или температуры [1]. Недостаток этих способов состоит в том, что они являются довольно энергозатратными и требующими наличия специального оборудования, например источника микроволнового излучения. Также в литературе описан способ циклизации промежуточных соединений синтеза 1,2,4-оксадиазолов в суперосновной среде [3]. Нами была проведена реакция циклизации соединения (4) под действием различных щелочей: LiOH, NaOH и KOH. Максимальный выход наблюдается при использовании двукратного избытка KOH (71 %), поэтому в дальнейшем для циклизации использовалась эта щелочь.

Следующим этапом работы было исследование соотношения щелочи с промежуточным эфиром (4), который обеспечил бы максимальный выход целевого продукта. В нашей работе щелочь использовалась в избытке 1,1; 1,5; 2; и 2,5 (моль). В качестве растворителя на стадии ацилирования использовался ацетон, на стадии циклизации – диметилсульфоксид (ДМСО). Строение и чистота полученных соединений подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

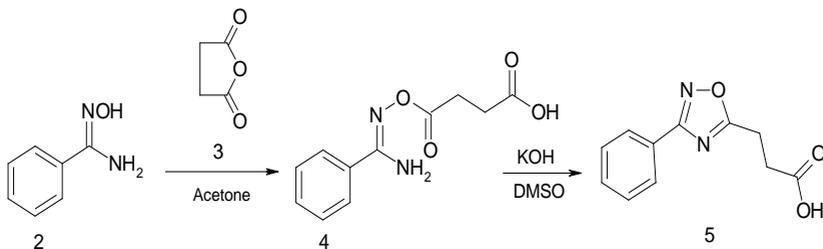


Схема 2

Результаты исследования выхода 3-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)пропановой кислоты (5) в зависимости от избытка щелочи представлены в таблице.

Из данных таблицы 1 видно, что выход 3-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)пропановой кислоты (5) увеличивается с повышением избытка щелочи, при этом, максимальный выход (68,3 %) наблюдается при соотношении KOH : 4-(амино(фенил)метиленаминоокси)-4-оксобутановая кислота (4) = 2,0:1 и 2,5:1 (моль). При увеличении избытка щелочи выше 1:2 (моль) выход целевого продукта не изменился, следовательно, соотношение реагентов 1:2 является оптимальным, и дальнейшее увеличение избытка щелочи нецелесообразно.

**Таблица 1. Зависимость выхода целевого продукта от избытка щелочи. Условия реакции: комнатная температура, 2 часа, ДМСО**

Избыток щелочи, (моль : моль)	Выход продукта, %
1:1,1	30
1:1,5	48,8
1:2	68,3
1:2,5	68,3

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pace A.* The new era of 1,2,4-oxadiazoles / A. Pace, P. Pierro // *Organic and Bimolecular Chemistry*. 2009. Vol. 7. P. 4337- 4348.
2. *Pace A.* Recent advances in the Chemistry of 1,2,4-oxadiazoles / A. Pace, S. Buscemi, A. Palumbo Piccionello, I. Pibiri // *Advances in Heterocyclic chemistry*. 2015. Vol. 116. P. 1-52.
3. A convenient and mild method for 1, 2,4-oxadiazole preparation: Cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbases system MOH/DMSO / S. Baykov, T. Sharonova, A. Osipyanyan, S. Rozhkov, A. Shetnev, A. Smirnov // *Tetrahedron Letters* 57(26). doi: 10.1016/j.tetlet.2016.05.071. Pp. 2898–2900.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКИХ ЭКСТРАКТОВ

**А.П. Шишанова, Н.С. Кичева**

Научный руководитель – Н.С. Кичева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Дана общая характеристика методов, способов приготовления и использования жидких экстрактов на примере спиртового экстракта мяты. Исследована зависимость скорости и полноты экстракции от температуры экстрагента и способа экстрагирования. Приведен расчет основных параметров перколятора.*

**Ключевые слова:** жидкие экстрагенты, мацерация, перколяция, показатель преломления, спектры поглощения, абсорбционная спектроскопия.

## ESPECIALLY THE PRODUCTION OF LIQUID EXTRACT

**A.P. Shishanova, N.S. Kicheva**

Scientific Supervisor – N.S. Kicheva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The general characteristic of methods, methods of preparation and use of liquid extracts an example alcoholic mint extract. The dependence of the rate and completeness of the extractant from the extraction temperature and the extraction method. The calculation of the basic parameters of percolator.*

**Keywords:** liquid extractants, maceration, percolation, the index of refraction, absorption spectra, absorption spectroscopy.

В настоящей работе представлена методика приготовления жидкого экстракта мяты. Экстракты являются одной из старейших лекарственных форм официальной медицины. Жидкие экстракты мяты в медицине широко используются для внутреннего (депрессия, мигрень, головокружение, бессонница, плохой аппетит, заболевания желудка и кишечника, спастические колиты, запоры, заболевания печени и желчного пузыря и др.) и наружного (как вяжущее средство, уменьшающее раздраже-

ние кожи; как антисептическое и освежающее средство для полоскания полости рта и др.).

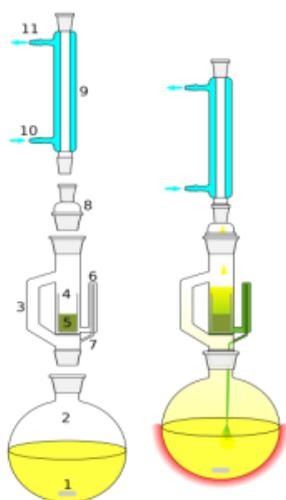
Экстракты представляют собой вытяжки (извлечения) из лекарственного растительного сырья растворителями (экстрагентами). По консистенции полученного извлечения, экстракты делятся на жидкие, густые (мягкие) и твердые (сухие). Жидкие экстракты содержат экстрагент (спирт) в исходной концентрации. Экстракты густые представляют собой вязкие жидкости, содержащие до 25-35 % влаги. Экстракты сухие представляют собой порошки или легкие губчатые массы, содержащие до 5 % влаги. В зависимости от природы экстрагента, различают водные, спиртовые, эфирные, масляные и полученные с помощью сжиженных газов экстракты. Кроме того, выделяют стандартизованные экстракты или экстракты-концентраты. Жидкие экстракты могут быть только спиртовые. Характерной особенностью жидких экстрактов является то, что содержание действующих веществ в них равно содержанию действующих веществ в исходном сырье. Жидкие экстракты приготавливают в концентрации 1:1. Жидкие экстракты удобны для отмеривания бюретками, пипетками в аптечных условиях. Способы их приготовления просты и не требуют использования вакуумного оборудования. Если жидкие экстракты получены без применения выпаривания, то действующие вещества в них не изменяют своих свойств, а летучие вещества (эфирные масла) полностью остаются в экстракте. Благодаря этим особенностям жидкие экстракты находят широкое применение в фармацевтической промышленности. Следует отметить и недостатки жидких экстрактов: присутствие сопутствующих веществ, извлеченных из растительного сырья, выпадение осадков или испарение спирта при изменении температуры, необходимость герметической упаковки.

На фармацевтических предприятиях жидкие экстракты приготавливают по массе (из 1 кг сырья получают 1 кг жидкого экстракта). Приготовление проводят в емкостях различной конструкции, они называются перколяторами-экстракторами. Конструкция перколяторов различна, они могут иметь цилиндрическую, коническую форму, колонную, с паровой рубашкой или без нее, опрокидывающиеся и самоопрокидывающиеся. Перколяторы изготавливают из нержавеющей стали, алюминия, луженой меди или других материалов.

В лабораториях условиях для приготовления жидких экстрактов обычно используют экстрактор Сокслета (рис. 1). Установка для экстрагирования состоит из экстрактора Сокслета, круглодонной колбы и холодильника. Прибор позволяет проводить многократную экстракцию за счет повторного использования небольшого объема растворителя.

Жидкие экстракты получают методами мацерации, перколяции, реперколяции, растворением густых и сухих экстрактов. В настоящей

работе использованы два метода - мацерации и перколяции. Метод мацерации предполагает настаивание растительного сырья в этиловом спирте при комнатной температуре. Метод перколяции включает три последовательно протекающие стадии: намачивание (набухание сырья), настаивание и перколяция. Намачивание проводят вне перколятора, используя при этом мацерационные баки. За время намачивания (4-5 часов) экстрагент проникает между частичками растительного материала и внутрь клеток, сырье набухает, увеличиваясь в объеме. Настаивание – набухший материал загружают в перколятор на ложное дно с оптимальной плотностью, чтобы в сырье оставалось как можно меньше воздуха. Время настаивания порядка 24-48 часов.



**Рис. 1. Экстрактор Сокслета:**

- 1 – якорь магнитной мешалки;
- 2 – колба для кипячения экстрагента;
- 3 – трубка для паров растворителя;
- 4 – патрон из пористого материала;
- 5 – сухая смесь; 6 – сифон; 7 – слив сифона;
- 8 – шлифовый переходник;
- 9 – обратный холодильник;
- 10, 11 – патрубki для холодной воды

Перколяция – непрерывное прохождение экстрагента через слой сырья и сбор перколятора. Слив перколятора и одновременно подача сверху экстрагента проводится со скоростью  $1/24$  ( $1/48$ ) части используемого объема перколятора за 1 час. Насыщенная вытяжка вытесняется из растительного материала током свежего экстрагента, при этом создается разность концентраций экстрагируемых веществ в сырье и экстрагенте. Скорость перколяции должна быть такой, чтобы успевала произойти диффузия экстрагируемых веществ в вытяжку.

Очистка – полученные извлечения в производстве жидких экстрактов отстаивают не менее двух суток при температуре не выше 10 градусов до получения прозрачной жидкости, иногда в присутствии адсорбентов. Затем проводят фильтрование или центрифугирование.

Стандартизация. В жидких экстрактах определяют содержание действующих веществ химическими и физико-химическими методами. Качество некоторых жидких экстрагентов устанавливают по сумме экстрагированных веществ. Например, в жидком экстракте мяты могут присутствовать следующие вещества – эфирные масла (55 % ментола), дубильные вещества, флавоноиды, макроэлементы (фосфор, кальций, магний, натрий), микроэлементы (железо, медь, цинк), витамины группы В, С, Е.

В работе жидкие экстракты приготавливали методом мацерации и перколяции. В обоих методах в качестве экстрагента использовали 40 % этиловый спирт. Мацерацию проводили при комнатной температуре и при 40 градусах, выдерживая одинаковое время экстрагирования. Контроль готового экстракта проводили по показателю преломления и по спектрам поглощения. Спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрофотометр SPECORTUVVIS в диапазоне длин волн от 200 до 700 нм. Обнаружено, что скорость экстрагирования и содержание основного вещества находится в прямой зависимости от температуры и времени экстрагирования.

Расчет основных параметров перколяторов проведен на примере перколятора колонного типа. Рассчитаны следующие параметры: скорость движения экстрагента (0,034 м/с), объемный коэффициент массопередачи ( $2,08 \cdot 10^{-6}$ ), расчет времени экстрагирования ментола (818 с). Проведен конструктивный и механический расчет перколятора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов В.И. Превращения зеленых пигментов при экстракционной переработке древесной зелени хвойных / В.И. Антонов, В.И. Ягодин // Химия растительного сырья. 2006. № 1. С. 41-44
2. Аксельруд Г.А. Экстрагирование (система твердое тело — жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М.Лысянский. Л.: Химия, 1974. 256 с.
3. Каухова И.Е. Теоретические и экспериментальные основы разработки эффективных ресурсосберегающих технологий лекарственных средств растительного происхождения: автореф. дис. ... д-ра фарм. наук. Санкт-Петербург, 2007. 48 с.
4. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ЭКСТРАКТА РОДИОЛЫ РОЗОВОЙ

**С.В. Трифонова, О.С. Горячева**

Научный руководитель – О.С. Горячева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается процесс получения экстракта родиолы розовой. Обосновывается выбор этилового спирта в качестве экстрагента. Рассматриваются методы контроля качества полученного экстракта.*

**Ключевые слова:** экстракция, родиола розовая, настойки

## PRODUCTION AND QUALITY CONTROL RHODIOLA ROSEA EXTRACT

**S.V. Trifonova, O.S. Goryacheva**

Scientific Supervisor – O.S. Goryacheva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The process for producing an extract of Rhodiola rosea is considered. Choosing ethanol is justified as the extractant. We consider methods of quality control of the extract obtained.*

**Keywords:** extraction, rhodiola rosea, tinctures.

Родиола розовая (золотой корень) - многолетнее растение, произрастает в суровом горном климате. В лекарственных целях используются скрытые под землей корневища и корни родиолы. Данное растение популярно в народной медицине и используется в медицинской практике Российской Федерации в качестве тонизирующих и адаптогенных средств.

Экстракт родиолы оказывает терапевтический эффект при состояниях нервного истощения, хронической усталости, различных типов неврозов, анорексии, раздражительности, мигрени, бессоннице, проблемах с концентрацией. В настоящее время экстракт родиолы является одним из сильнейших адаптогенов и особенно рекомендуется спортсменам, в период реабилитации после болезни, и пожилым людям. Благодаря современным исследованиям стало известно, что родиола розовая включает не

менее ста сорока органических соединений, многие из которых редко встречаются в дикой природе.

Также культура содержит флаваноиды, эфирные масла, сахара, органические кислоты, фенолы и их производные, углеводы, дубильные вещества. Кроме того, на основе глубокого изучения химического состава корневищ родиолы розовой разработаны новые подходы к стандартизации сырья и препаратов данного растения.

Производство лекарственного средства на основе экстракта корней родиолы должно осуществляться в соответствии с действующим на территории Российской Федерации законодательством.

Экстракция – извлечение вещества из раствора или сухой смеси с помощью селективного растворителя. Наиболее распространена экстракция в системе твердое тело – жидкость, где твердым телом является растительное сырье, а жидкостью – растворитель (экстрагент).

Процесс экстракции состоит из двух этапов: извлечения компонентов из растительного сырья и удаления растворителя. После освобождения от растворителя получается полужидкая или твердая масса темного цвета, которая называется конкрет. В нем наряду с летучими ароматическими соединениями содержится очень много нелетучих компонентов (парафины, воск, эфиры высших жирных кислот и смолы). Содержание эфирного масла в конкрете 5-20 %. Из конкрета эти эфирные масла чаще всего извлекают этиловым спиртом.

Для многих очень важных ароматических растений перегонка с паром не дает результата или приводит к получению масла непригодного для использования. В этом случае применяется экстракция летучими органическими растворителями. В качестве растворителя чаще всего используют этиловый спирт и очищенный петролейный эфир. Применение других растворителей (хлороформ, этиловый эфир, бензол) часто экономически невыгодно, так как эти растворители сравнительно дороги, кроме того, их применение приводит к получению сильно окрашенных продуктов.

В процессе экстракции очень важно правильно подобрать экстрагент, он должен обладать способностью проникать через стенки клетки, избирательно растворять внутри клетки биологически активные вещества, после чего последним необходимо пройти через различные твердые оболочки и выйти за пределы растительного материала. К экстрагентам предъявляются определенные требования, вытекающие из специфических особенностей фармацевтического производства.

Экстрагент должен обладать:

- избирательностью;
- высокой смачивающей способностью, обеспечивающей хорошее проникновение его через поры материала и стенки клеток;

- способностью препятствовать развитию в вытяжке микрофлоры;
- летучестью, возможно низкой температурой кипения, легкой регенерируемостью;
- минимальной токсичностью и огнеопасностью;
- доступностью по стоимости.

В нашем случае был выбран этиловый спирт в качестве экстрагента, так как по сравнению с экстрагированием в воде он обладает рядом преимуществ:

- является хорошим растворителем многих соединений, которые не извлекаются водой, например жиры, алкалоиды, хлорофилл, гликозиды, эфирные масла, смолы и др.;
- обладает антисептическими свойствами (в спиртоводных растворах более 20 % не развиваются микроорганизмы и плесени);
- достаточно летуч, поэтому спиртовые извлечения легко сгущаются и высушиваются до порошкообразных веществ. Для сохранения термолабильных веществ выпаривание и сушка проводятся под вакуумом;
- фармакологически неиндифферентен; он оказывает как местное, так и общее действие, что необходимо учитывать при производстве извлечений.

Контроль качества настоек в соответствии с Государственной Фармакопеей оценивают по следующим показателям:

- влажность исходного растительного сырья;
- потерю в массе при высушивании;
- содержание сока в растительном сырье;
- прозрачность;
- специфические цвет и запах;
- подлинность;
- плотность;
- содержание действующих веществ;
- и другие.

При контроле качества разведений контролируют разведения. Проверяют внешний вид, цвет, прозрачность, запах, плотность, содержание этанола, номинальный объем.

Из корневищ родиолы розовой можно получить ряд извлечений, строение которых определяется с помощью ИН-ЯМР-, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии, ТСХ, различных химических превращений (ацетилирование, метилирование, кислотный и ферментативный гидролиз).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарёв В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. М.: Медицина, 1976. 202 с.

2. *Масликов В.А.* Технологическое оборудование производства растительных масел. М.: Пищевая промышленность, 1974. 439 с.
3. *Фармацевтическая технология: Технология лекарственных форм: Учебник для студ. сред. проф. учеб. заведений / И. И. Краснокут, Г. В. Михайлова, Е.Т. Чижова; Под ред. И. И. Краснокута и Г. В. Михайловой.* М.: Издат. центр «Академия», 2004. 464 с.
4. *Родиола розовая: аналитические и технологические аспекты переработки лекарственного сырья / С.В. Барабаш, В.Н. Ежков, Е.В. Авдеева, М.В. Лященко, Е.С. Петрова // Рынок БАД.* 2006. № 2(28). С. 5-8.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОМЕРНЫХ НИТРОФЕНИЛМАЛЕИНИМИДОВ С ФУРФУРИЛБЕНЗОАТОМ

**А.А. Авруйская, Ю.Н. Митрасов, О.М. Стапеева**

Научный руководитель – Ю.Н. Митрасов, д-р хим. наук,  
профессор

Чувашский государственный педагогический  
университет им. И.Я. Яковлева

*Рассмотрено взаимодействие изомерных нитрофенилмалеинимидов с фурфурилбензоатом. Установлено, что реакция идет по схеме [2+4]-циклоприсоединения.*

**Ключевые слова:** нитрофенилмалеинимид, фурфурилбензоат, диеновый синтез.

## INTERACTION OF ISOMERIC NITROPHENYLMALEINIMIDS WITH FURFURILBENZOAT

**A.A. Avruyskaya, Y.N. Mitrasov, O.M. Stapeeva**

Scientific Supervisor – Y.N. Mitrasov, Doctor of of Chemical Sciences  
Professor

Chuvash I.Yakovlev State Pedagogical University

*The interaction of isomeric nitrophenylacetylene with furfurylbenzoat. It was found that the reaction proceeds according to the scheme [4 + 2]-cycloaddition.*

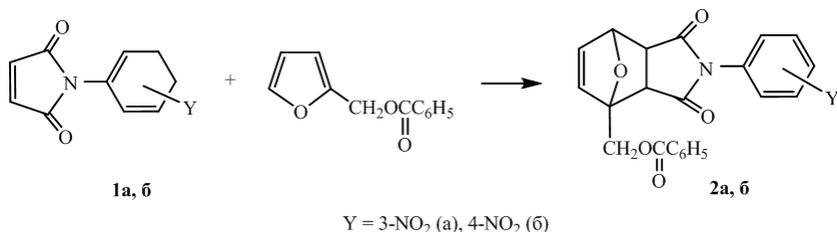
**Keywords:** nitrophenilmaleinimide, furfurylbenzoat, diene synthesis.

Ранее нами было показано, что изомерные нитрофенилмалеинимиды вступают в реакцию с фурфуроловым спиртом и фурфуролом по схеме [4+2]-циклоприсоединения [1-3]. В продолжение этих исследований особый интерес представляло изучение их реакций с фурфурилбензоатом.

Взаимодействие изомерных нитрофенилмалеинимидов (**1а**, **б**) с фурфурилбензоатом проводили при эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали абсо-

лютный 1,4-диоксан. После завершения реакции (контроль по данным тонкослойной хроматографии) образующиеся аддукты диенового синтеза выпадают в виде осадков светло-желтого или палевого цвета, которые отфильтровывали и высушивали. В итоге получили аддукты с выходами 60-68 %. По данным элементного и функционального анализов, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров им соответствуют структуры [4-N-(нитрофенил)-3,5-диоксо-4-аза-10-оксатрицикло[5.2.1 $^{1,7}$ .0 $^{2,6}$ ]]дец-8-ен-1-ил]метил бензоатов (**2a, б**).

Процесс протекания реакции можно представить следующей схемой:



В ИК-спектрах эфиров (**2a, б**) содержатся интенсивные полосы поглощения в области 1711-1785  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям C=O связей имидной группы. Наряду с этим в спектрах имеются полосы поглощения, характерные для колебаний N–O ( $\nu_{\text{as}}$  1525-1529  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}$  1333-1347  $\text{см}^{-1}$ ) и C–O (1026-1184  $\text{см}^{-1}$ ) связей. На наличие двойной связи и ароматического кольца указывает поглощение в области 3053-3095 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1594-1598 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) и 1488-1584  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$  аром.). Присутствие сложноэфирной группы однозначно подтверждается интенсивными полосами поглощения в области 1727  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) и 1264  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ).

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах соединений (**2a, б**) этиленовые протоны проявляются в виде дублетов в области  $\delta$  6,54-6,55 и 6,66-6,67 м.д.,  $^3J_{\text{HH}}$  5,77 Гц. Протоны алицикла характеризуются мультиплетами в области 3,61-3,63 м.д. ( $\delta$  C<sup>6</sup>H), 4,76-4,78 м.д., ( $\delta$  C<sup>7</sup>H) и дублетом 4,07-4,08 м.д.,  $^3J_{\text{HH}}$  8,55 Гц ( $\delta$  C<sup>2</sup>H). Протоны бензольного кольца дают мультиплетные сигналы в области 6,89-8,34 м.д.

Анализ методом тонкослойной хроматографии проводили на пластинках «Silufol», подвижная фаза – этанол-хлороформ, 1 : 8; проявитель – пары йода. Элементный анализ осуществили на анализаторе фирмы *Parkin Elmer 2400 CHN*. ИК-спектры снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1202; призма KBr в диапазоне 500-4000  $\text{см}^{-1}$ , твердые вещества исследовались в виде суспензии в вазелиновом масле, а спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – на приборе Bruker WP-250 (250 МГц), растворитель – (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Митрасов Ю. Н.* Конденсация нитро- и аминозамещенных фенилмалеинимидов с фурфуриловым спиртом / Ю. Н. Митрасов, А. А. Авруйская, О. В. Кондратьева // Журн. общей химии. 2015. № 1 (85). С. 82-85.
2. *Авруйская А.А.* Конденсация 2,5-дигидропиррол-2,5-дионов с фуран-2-карбальдегидом / А. А. Авруйская, Ю. Н. Митрасов // Науч.-информ. вестник докторантов, аспирантов, студентов. 2015. № 1 (22). С. 3-5.
3. *Козлов В.А.* Фотометрия 4-аза-4-арил-1-гидроксиметил-10-окса-3,5-диоксотрицикло[5,2,1<sup>1,7</sup>,0<sup>2,6</sup>]дец-8-енов // В. А. Козлов, Ю. Н. Митрасов, О.В. Кондратьева и др. // Наука и инновации – 2012. ISS «SI - 2012» : материалы седьмой межд. науч. школы. Йошкар-Ола : МарГУ, 2012. С. 232-235.

## СИНТЕЗ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-(4-ОКСИФЕНИЛ)МАЛЕИНИМИДА

**М.В. Иванова, О.А. Колямшин**

Научный руководитель – О.А. Колямшин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

*Приведен синтез N-(4-оксифенил)малеинимида и изучены его реакции с различными изоцианатами. Изучены свойства полученных уретансодержащих малеинимидов.*

**Ключевые слова:** амид малеиновой кислоты, малеинимиды, изоцианаты, уретаны.

## SYNTHESIS OF URETHANE-CONTAINING MONOMERS BASED ON N-(4-OXYPHENYL)MALEINIMIDE

**M.V. Ivanova, O.A. Kolyamshin**

Scientific Supervisor – O.A. Kolyamshin, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer

Chuvash State University

*Given synthesis of N-(4-oxyphenyl)maleinimide and studied its reaction with various isocyanates. The properties of the obtained urethane-containing maleinimide.*

**Keywords:** the amide of maleic acid, maleimide, isocyanates, urethanes.

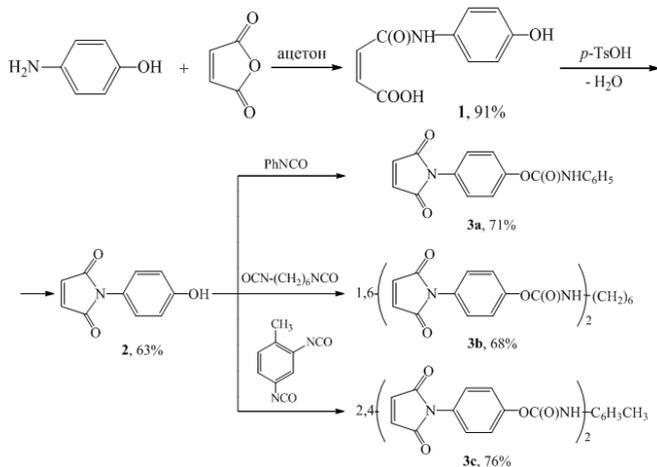
Имиды малеиновой кислоты представляют собой перспективный класс органических соединений. Благодаря наличию высокоактивной двойной связи они легко полимеризуются и сополимеризуются с различными непредельными мономерами. Малеинимиды также могут участвовать в ряде химических реакций: например, реакции Дильса-Альдера в присутствии подходящих диенов, реакции с двойными связями аллильного типа, во взаимодействии с первичными и вторичными аминами, с цианатами, изоцианатами, азометинами и эпоксидами [1].

Наибольшее значение на практике имеют малеинимидные связующие [2]. Они предназначены для изготовления изделий конструкционного, электроизоляционного, триботехнического и т.п. назначения, длительно работоспособных при 220-250 °С. Имидопласты на основе

термореактивных малеинимидных связующих обладают технологичностью эпокси- и фенопластов, перерабатываются традиционными для реактопластов методами на обычном оборудовании. Термореактивные малеинимидные связующие на основе *бис*-малеинимидов наиболее освоены промышленностью благодаря доступности исходных мономеров и относительной их дешевизне, возможности широкого регулирования технологических свойств, обеспечивающих использование традиционных методов как для пропитки наполнителей, так и для переработки их в изделия. Конструкционные углепластики на основе *бис*-малеинимидов (БМИ) прочнее титановых сплавов до 230 °С (эпоксидные – до 120 °С).

Ряд производных малеинимида находит применение в качестве пестицидов: они проявляют высокую инсектицидную, фунгицидную и гербицидную активность [3]. Малейнимиды предложены в качестве высокоэффективных фармацевтических препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, болезни Альцгеймера, диабета 2-го типа, рака и ВИЧ [4].

Исходя из выше изложенного, нами проведен синтез новых уретансодержащих малеинимидов содержащих в своем составе уретановые группы. Двухстадийным синтезом, исходя из 4-аминофенола и малеинового ангидрида, через промежуточное образование моноамида малеиновой кислоты (**1**) с последующей его циклизацией в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получен N-(4-оксифенил)малеинимид (**2**). Реакцию проводили по усовершенствованной методике [5]. Реакцией малеинимида (**2**) с различными диизоцианатами в среде растворителей (ДМФА + диоксан) выделены соответствующие уретансодержащие малеинимиды (**3а-с**), изучены их физические и спектральные свойства.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архипова И.А.* Новые гетероцепные полимеры на основе циклических имидов карбоновых кислот / И.А. Архипова, Б.А. Жубанов, С.Р. Рафиков // *Успехи химии*. 1978. Т.47, вып.4. С. 705-738.
2. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006. С. 528-623.
3. Патент 938 Япония. Новые инсектицидные эфиры циклопропандикарбоновой кислоты / Й. Окуно, Т. Каванами, Т. Мидзутани, Н. Сакадани, С. Танака. Заявл. 10.12.1969; опубл. 12.01.1973 // *РЖХим*. 1973. 22Н528П.
4. Заявка 2006102130/04 Россия. Производные пиррол-2,5-диона в качестве модуляторов печеночных X-рецепторов / Й. Бострейм, К. Брикманн, П. Хольм, П. Сандберг, М. Свансон, К. Вестерлунд Заявл. 08.07.2004; опубл. 20.08.2004 // *РЖХим*. 08.04-90.117П.
5. *Wen-Yen Chiang*. A novel silicon-concontaining copolymer for near-u.v. resist / Wen-Yen Chiang, Jin-Yuh Lu. // *Eur. Polym. J.* 1993. Vol.29, №6. P. 837-841.

## СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОВ С МОЧЕВИННЫМИ ГРУППАМИ

**М.В. Иванова, О.А. Колямшин**

Научный руководитель – О.А. Колямшин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

*Синтезирован 1-(2-аминоэтил)-3,5-диаллилизотиоцианурат и изучены его реакции с различными изоцианатами. Исследованы свойства полученных диаллилизотиоциануратов с мочевиными группами.*

**Ключевые слова:** 1-(2-аминоэтил)-3,5-диаллилизотиоцианурат, изоцианаты, мочевины.

## THE SYNTHESIS OF DIALLYLIZOCIANURATES WITH UREA GROUPS

**M.V. Ivanova, O.A. Kolyamshin**

Scientific Supervisor – O.A. Kolyamshin, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer

Chuvash State University

*Synthesized 1,3-diallyl-(5-amineethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione and studied its reaction with various isocyanates. The investigated properties of the obtained diallilizocianurates with urea groups.*

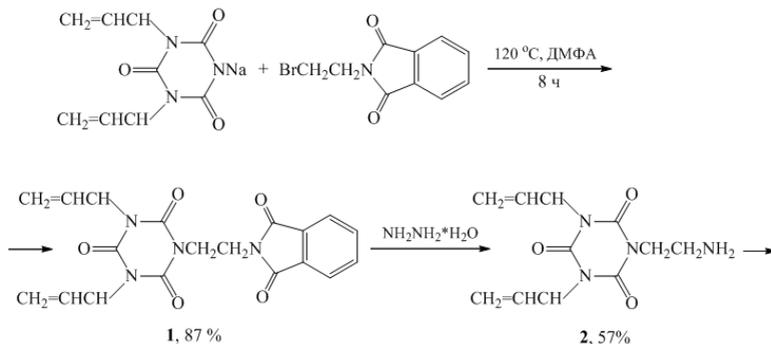
**Keywords:** 1,3-diallyl-(5-amineethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione, isocyanates, urea.

Известно, что производные *симм*-триазина обладают комплексом ценных, порой уникальных свойств: они проявляют биологическую и гербицидную активность, их можно применять в качестве модификаторов, антиоксидантов, термостабилизаторов, антипиренов, отбеливателей, красителей и т.п. Кроме того, производные *симм*-триазина представляют особенно большой интерес для химии высокомолекулярных соединений, где они имеют как самостоятельное значение в качестве мономеров при получении полимеров, так и вспомогательное – в качестве высокоэффек-

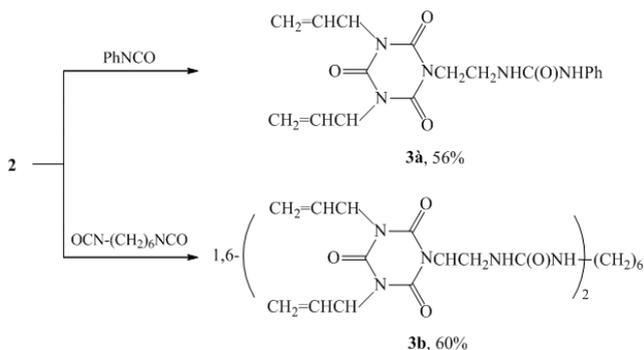
тивных модифицирующих добавок для промышленных термо- и реактопластов [1]. В этом плане актуальны работы как по расширению ассортимента указанных соединений и полимеров на их основе с целью получения новых материалов с комплексом заданных ценных свойств, так и по изысканию новых областей применения уже известных соединений и полимеров триазинового ряда.

Исходя из вышеизложенного, нами проведен синтез новых *симм*-триазинов, содержащих в своем составе мочевинные группы и изучены их свойства.

Взаимодействием натриевой соли 1,3-диаллилизотиоцианурата с *N*-(2-бромэтил)фталимидом в среде ДМФА при 115-120 °С в течение 8 ч получили триазин (**1**), обработка которого гидразин-гидратом привела к 1-(2-аминоэтил)-3,5-ди-(2-пропенил)-2,4,6-триоксо-*симм*-триазину (**2**) [2].



Реакцией синтезированного *симм*-триазина (**2**) с фенилизотиоцианатом и 1,6-гексаметилендиизоцианатом в среде диоксана выделены соответствующие *симм*-триазины с мочевинными группами (**3a,b**) и изучены их свойства. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК- и масс-спектров.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Политриазины / Г.М. Погосян, В.А. Панкратов, В.Н. Заплишный, С.Г. Мацюян. Ереван: Изд. АрмССР, 1987. 615 с.
2. Синтез 1-[2-(2,5-дигидро-2,5-диоксо-1*H*-пирролил)-2,4,6-триоксо-3,5-ди-(2-пропенил)-симм-триазина / О.А. Колямшин, В.А. Данилов, С.Н. Дмитриев, Н.И. Кольцов // Журн. орган. химии. 2006. Т.42, № 7. С. 1119-1120.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ  
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ОВОЩАХ  
РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ**

**А.И. Григорьева, В.В. Мартазова**

Научный руководитель – В.В. Мартазова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Воздействие нитрат – ионов на организм человека, которые появляются в овощах в процессе использования минеральных удобрений и определение этих нитратов в помидорах.*

*Ключевые слова:* минеральные удобрения, токсичность, фотометрия.

**DETERMINATION NITRATE- IONS  
BY THE PHOTOMETRIC METHOD IN VEGETABLES  
OF VARIOUS PRODUCERS**

**A.I. Grigoreva, V.V. Martazova**

Scientific Supervisor – V.V. Martazova, PhD of Chemical Science,  
Associate Professor

Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky

*Influence nitrate – ions on a human body which appear in vegetables in the course of use of mineral fertilizers and definition of these nitrates in tomatoes.*

*Keywords:* mineral fertilizers, toxicity, photometry.

Качество овощей - это целый комплекс входящих в них веществ. У овощных культур оно зависит не столько от абсолютного содержания в продукции этих веществ, сколько от соотношения их между собой, что в значительной мере усложняет выделение стандартных качественных показателей.

Стандарт качества овощей формируется в зависимости от условий питания растений, в частности, от применения удобрений и орошения [1].

Для своего развития растения нуждаются в определенном количестве биогенных веществ (соединений азота, фосфора, калия), обычно поглощаемых из почвы. В естественных экосистемах биогены, ассимилированные растительностью, возвращаются в почву в результате процессов деструкции в круговороте вещества (разложения плодов, растительного опада, отмерших побегов, корней). Некоторое количество соединений азота фиксируется бактериями из атмосферы. Часть биогенов привносится с осадками.

Сельское хозяйство нарушает естественный, практически замкнутый баланс биогенов. Ежегодный урожай уносит часть биогенов, содержащихся в произведенном продукте. В агроэкосистемах скорость выноса питательных веществ на 1-3 порядка больше, чем в природных системах, причем, чем выше урожай, тем относительно больше интенсивность выноса. Следовательно, даже если первоначальный запас питательных веществ в почве и был значительным, в агроэкосистеме он может израсходоваться сравнительно быстро.

Всего в мире с урожаем зерна выносятся, например, около 40 млн т азота в год, или примерно 63 кг на 1 га площади зерновых. Отсюда следует необходимость применения удобрений для поддержания плодородия почвы и повышения урожаев, так как при интенсивном земледелии без удобрений плодородие почвы снижается уже на второй год. Обычно применяются азотные, фосфорные и калийные удобрения в различных формах и сочетаниях, в зависимости от местных условий. В то же время, применение удобрений маскирует деградацию почв, заменяя естественное плодородие на плодородие, базирующееся в основном на химических веществах.

Наряду с положительными эффектами, удобрения создают также экологические проблемы, в особенности в странах с высоким уровнем их применения.

Нитраты опасны для здоровья человека, если их концентрация в питьевой воде или продуктах сельского хозяйства выше установленной ПДК [2].

Сейчас общеизвестно, что нитраты обладают высокой токсичностью для человека и сельскохозяйственных животных. Так накопление нитратов в организме приводит к таким патологиям как: увеличение щитовидной железы, резкое расширение сосудов, возникновение раковых опухолей в желудочно-кишечном тракте, развитие патогенной (вредной) кишечной микрофлоры.

Наибольшая же опасность повышенного содержания нитратов в организме заключается в способности нитрит-иона участвовать в реакции нитрозирования аминов и амидов, в результате которой образуются нитрозосоединения, обладающие канцерогенным и мутагенным действием [3].

В настоящее время на прилавках появляется всё больше импортных продуктов, и никто, смотря на красивый внешний вид, даже не подозревает о том, что в них может содержаться недопустимое количество тех или иных веществ. В связи с этим актуальным в наше время является контроль над содержанием нитратов в овощах.

Целью нашей работы стало определение нитрат-ионов в помидорах различных производителей фотометрическим методом. В качестве объекта исследования нами были выбраны помидоры трёх производителей лей «Арвийа», «Голдфрут», «Евроопт».

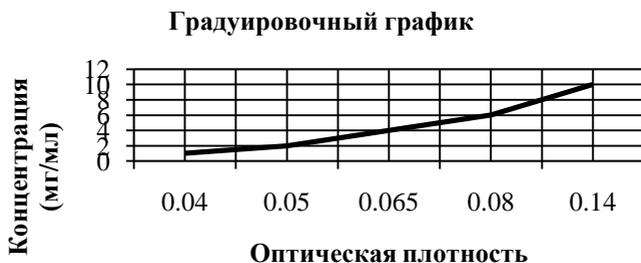
Измерения проводились на фотоэлектроколориметре КФК-2, при следующих условиях:

Длина волны ( $\lambda$ ) – 410 нм

Кювета (рабочая поверхность) – 10 мм

Для фотометрирования нами были приготовлены растворы 7-и концентраций: 0,1; 0,5; 1; 2; 4; 6; 10 мг/мл, которые впоследствии растворяли салициловой кислотой.

Для измерения содержания нитрат — ионов мы построили градуировочный график (рис. 1).



**Рис 1. Градуировочный график**

По градуировочному графику, представленному на рис. 1, мы определили содержание нитрат-ионов в исследуемых образцах. Результаты записаны в табл. 1.

**Таблица 1. Содержание нитрат-ионов в исследуемых образцах**

№ образца	Название компании	Концентрация нитрат-ионов
1	«Арвийа»	11,9
2	«Голдфрут»	5,7
3	«Евроопт»	6,8

Исходя из данных табл. 1, можно сделать вывод, что наибольшее содержание нитрат-ионов находится в образце 1 (компания «Арвий»), а наименьшее - в образце 2 (компания «Голдфрут»).

Содержание нитрат-ионов в помидорах всех трёх сортов не превышает нормативного значения СанПиНа [4], равного 15 мг/мл. Таким образом, все исследуемые образцы пригодны для употребления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.floraprice.ru/articles/ogorod/ogurchik-xrustyashhij-dushistyj-tomat-chast-1.html>
2. <http://www.ronl.ru/referaty/ekologiya/432466/>
3. «Нитратная проблема» и пути ее решения / В.Д. Антипина, З.П. Фалунина, Ю.В. Моисеев, Н.Н. Рощина. М.: Мосгорагропром НПО «Хранение», 1990. 43 с.
4. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 14 ноября 2001 г. № 36 «О введении в действие санитарных правил» (с изменениями от 1 июня 2011 г.). С. 167.

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ «ДАРУНАВИР»

**Д.Е. Платов, В.В. Мартазова**

Научный руководитель - В.В. Мартазова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Рассматривается способ получения активной фармацевтической субстанции «Дарунавир этанолат», обсуждается возможность изготовления из полученной субстанции твёрдой лекарственной формы.*

***Ключевые слова:** вирус иммунодефицита человека, ингибитор протеазы, дарунавир этанолат, кристаллический порошок.*

## THE METHOD OF PRODUCING AN ACTIVE PHARMACEUTICAL INGREDIENT «DARUNAVIRUM»

**D.E. Platov, V.V. Martazova**

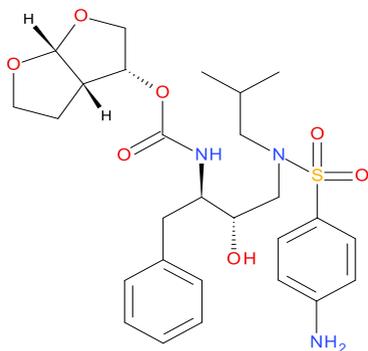
Scientific Supervisor – V.V. Martazova, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky

*The paper examines a method of producing an active pharmaceutical ingredient "The Darunavirum ethanolate", discusses the possibility of manufacture solid dosage forms.*

***Keywords:** HIV, protease inhibitor, darunavirum ethanolate, crystalline powder.*

Дарунавир (Darunavirum) - ингибитор протеазы вируса иммунодефицита человека (HIV-1 protease), применяется для лечения синдрома приобретённого иммунодефицита (СПИД). Избирательно ингибирует расщепление полипротеинов Gag-Pol ВИЧ в инфицированных вирусами клетках, предотвращая образование полноценных вирусных частиц. Дарунавир прочно связывается с HIV-1 protease ( $K_D 4,5 \times 10^{-12}$  М), устойчив к мутациям. Структурная формула приведена ниже:



(3R, 3aS, 6aR)-гексагидрофуоро[2,3-*b*]фуран-3-ил ((1S, 2R)-1-бензил-2-гидрокси-3-(изобутил(4-нитрофенилсульфонил)амино)пропил)карбамат  
 Брутто-формула: C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S

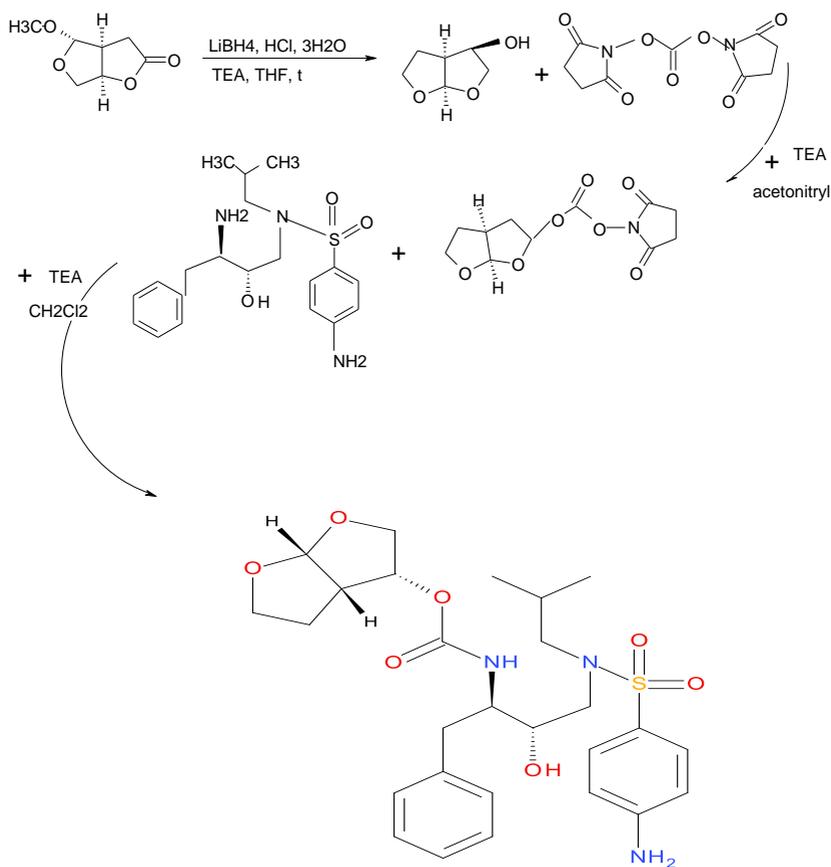
В Российской Федерации по состоянию на 2017 год зарегистрированы следующие лекарственные препараты на основе дарунавира: дженерики «Дарунавир» (4 наименования) и оригинальные препараты Kemeruvir® (4 наименования) и Prezista® (изготовитель: ООО «Джонсон & Джонсон»). Мировой объём (в денежном эквиваленте) продаж препарата Prezista® в 2015 году превысил 1,81 млрд долларов США.

В целях снижения стоимости лечения ВИЧ-инфицированных больных и в рамках реализации ФЦП «Фарма-2020» возникла необходимость в разработке отечественного препарата-дженерика с аналогичными фармако-технологическими свойствами. В настоящей работе рассматривается способ получения активной фармацевтической субстанции «дарунавира этанолат», а также обсуждается возможность изготовления из полученной субстанции твёрдой лекарственной формы.

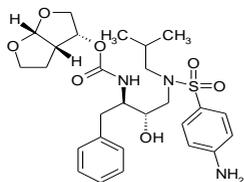
Фармако-технологические свойства активной фармацевтической субстанции обусловлены её химической чистотой, морфологией кристаллов, биодоступностью, устойчивостью при хранении и удобством изготовления готовых лекарственных форм в промышленном масштабе. Биодоступность фармацевтической субстанции зависит не только от чистоты вещества, но и от формы и размера кристаллов [3]. На молекулярном уровне все лекарственные вещества могут находиться в двух формах: аморфной или кристаллической. Аморфные вещества, как правило, имеют высокую биодоступность и очень сложны в изготовлении, кристаллические субстанции обладают хорошими технологическими свойствами для получения твёрдых, мягких и жидких лекарственных форм, стабильны при хранении.

В зависимости от применяемых растворителей дарунавир можно получить в одиннадцати кристаллических формах [5]: этанолат, гидрат, метанолат, ацетонат, дихлорометанат, этилацетатный сольват, 1-метокси-2-пропанолат, анизолат, тетрагидрофуранат, изопропанолат, мезилат. Наилучшими технологическими свойствами (фракционный состав, насыпная плотность, сыпучесть, прессуемость) обладает дарунавир этанолат.

На основании лабораторных экспериментов предложена следующая концептуальная последовательность получения субстанции дарунавир этанолата из коммерчески доступного сырья:

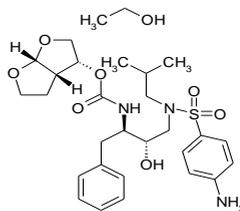
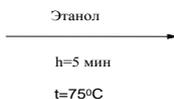


Очистка целевого продукта, выделение кристаллической формы в виде дарунавир этанолата (технического)



(3R,3aS,6aR)-гексагидрофуоро[2,3-б]фуран-3-ил [(2S,3R)-4-[[[(4-аминофенил)сульфонил](2-метилпропил)амино]-3-гидрокси-1-фенилбутан-2-ил]карбамат этанолат (Дарунавир)

М М =547,68



(3R,3aS,6aR)-гексагидрофуоро[2,3-б]фуран-3-ил [(2S,3R)-4-[[[(4-аминофенил)сульфонил](2-метилпропил)амино]-3-гидрокси-1-фенилбутан-2-ил]карбамат этанолат (Дарунавир этанолат)

М М =593,75

Показатели целевого продукта и их нормативные значения приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Показатель	Нормативное значение
Внешний вид образца	От белого до почти белого цвета кристаллический порошок
Растворимость	Легко растворим в ацетоне и диметилсульфоксиде, умеренно растворим в метаноле, мало растворим в этаноле, практически нерастворим в воде
Соответствие ИК-спектра испытуемого образца эталонному спектру	Соответствует
УФ-спектр поглощения	УФ спектр имеет максимум при $(268 \pm 2)$ нм, минимум при $(230 \pm 2)$ нм
Удельное вращение	$-0,05 - +0,05^0$
Посторонние примеси	Содержание единичной примеси – не более 0,15 % Суммарно примесей – не более 1,0 %
Вода	От 7,0 до 9,0 %
Этанол	(5,0-8,5) %
Остаточные органические растворители	Этанол – не более 0,5 %
Сульфатная зола	Не более 0,1 %
Тяжелые металлы	Не более 0,001 %
Количественное определение	Не менее 98,0 % и не более 102,0 % $C_{27}H_{37}N_3O_7S \cdot C_2H_5OH$ в пересчёте на безводное вещество

На стадии 3 схемы синтеза дарунавира этанолат образуется полидисперсный кристаллический порошок. Значительный «разбег» размеров полученных кристаллов, видимых в микроскоп МБС-9 с увеличением  $40\times$ , отрицательно влияет на фармакологические (распадаемость, растворимость) и технологические (сыпучесть, насыпная плотность) свойства субстанции. Для усреднения размеров кристаллов предложен алгоритм действий:

- растворение дарунавира этанолата технического в этаноле;
- кипячение реакционной смеси до полного растворения субстанции (5 минут) при перемешивании;
- фильтрование «по-горячему» на воронке Шотта пористостью S3;
- охлаждение до комнатной температуры при перемешивании (3 ч);
- фильтрация выпавшего осадка, промывка осадка этиловым спиртом на воронке Бюхнера;
- сушка вещества под вакуумом.

Таким образом, получен визуально однородный порошок со следующими характеристиками:

- насыпная плотность порошка: (700-800) г/л;
- угол естественного откоса:  $(23-25)^\circ$ , что обеспечивает оптимальное соотношение констант агрегации/сегрегации в уравнении Роуза [2] и тем самым позволяет получить таблетки-ядра с требуемыми фармако-технологическими свойствами.

Ещё одной фармако-технологической проблемой на пути получения дарунавира является полиморфизм. В составе дарунавира этанолата преобладают призматические кристаллы низшей (ромбической) сингонии. Согласно [4], наилучшей прессуемостью обладают кристаллы средней (тетрагональный трапецоэдр) и высшей (тетраэдр, октаэдр) сингоний. Теоретически данные виды кристаллов можно получить, подбирая условия кристаллизации (тип растворителя, время кристаллизации, способ фильтрации и сушки). Это является предметом дальнейшего исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIII изд. Т. 1. М., 2015. 1470 с.
2. *Меньшутина Н.В.* Инновационные технологии и оборудование фармацевтического производства / Н.В. Меньшутина, Ю.В. Мишина, С.В. Алвес. М.: Изд-во БИНОМ, 2012. Т. 1. 328 с.
3. *Варфоломеев С. Д.* Биокинетика / С. Д. Варфоломеев, К. Г. Гуревич. М.: ФАИР-ПРЕСС, 2009. 240 с.
4. *Косенков В. М.* Основы кристаллографии. Димитровград: Изд-во ДИТУД, 2012. 106 с.
5. Пат. 007120 ЕАПО. Псевдополимерфные формы ингибитора ВИЧ-протеазы / Ханс Вим Питер Вермеерш, Даниел Джозеф Кристиан Тоне, Люк Донне Мари-Луиз Янссенс, Пиет Том Берт Пауль Вигеринк. Оpubл. 2006.06.30, Бюл. № 3.

**НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗО[*b*,*f*][1,4,5]ОКСАТИАЗЕПИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**

**В.А. Панова, А.В. Сапегин, А.В. Колобов**

Научный руководитель – А.В. Колобов, д-р хим. наук

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Рассматривается метод синтеза трициклических конденсированных соединений, содержащих оксатиазепиндионовый фрагмент, с помощью тандемной реакции денитро- и дегалогенизации. В качестве реагентов используются сульфонамиды и *o*-дигало-, *o*-нитрогалоарены.*

**Ключевые слова:** тандемные реакции, оксатиазепиндионовые производные, бинуклеофилы, перегруппировка Смайлса.

**ANEW WAY OF PRODUC IN GCONDENSED SYSTEMS WITH BENZO [b, f] [1,4,5] OKSATIAZEPINES FRAGMENT**

**V.A. Panova, A.V. Sapegin, A.V. Kolobov**

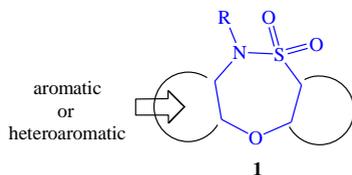
Scientific Supervisor – A.V. Kolobov, Doctor of Chemical Sciences

Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky

*In this article discusses a method of synthesis of condensed tricyclic compounds containind oxothiazepindoxide fragment via tandem reaction of denitro- or dehalocyclization. As regents are used sulfonamides and *o*-dihalo-or *o*-nitrohaloarenes.*

**Keywords:** tandem reaction, oxadiazolidine derivatives, binucleophiles, rearrangement of Smiles.

Полициклические системы, содержащие оксатиазепиндионовый фрагмент **1** проявляют разнообразный спектр биологической активности [1, 2]. В этой связи поиск простых и удобных путей синтеза их биоизо-стерных аналогов является интересной задачей химии гетероциклических соединений.



**Рис. 1. Оксатиазепиндионовый фрагмент**

Ранее нами разработана методология получения гетероциклических систем [3,4], основанная на использовании в тандемных реакциях  $S_NAr$  бифункциональных *N*-,*O*-бинуклеофилов, позволяющая с хорошими выходами получать широкий круг три- и тетра-циклических производных оксазепина (схема 1).

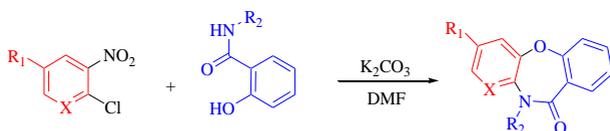


Схема 1

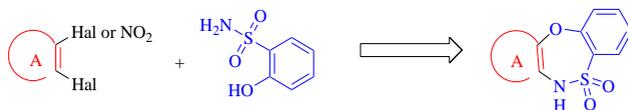
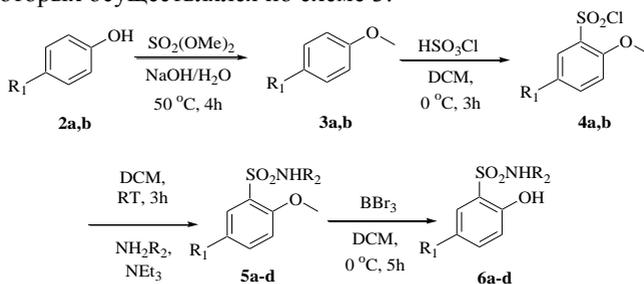


Схема 2

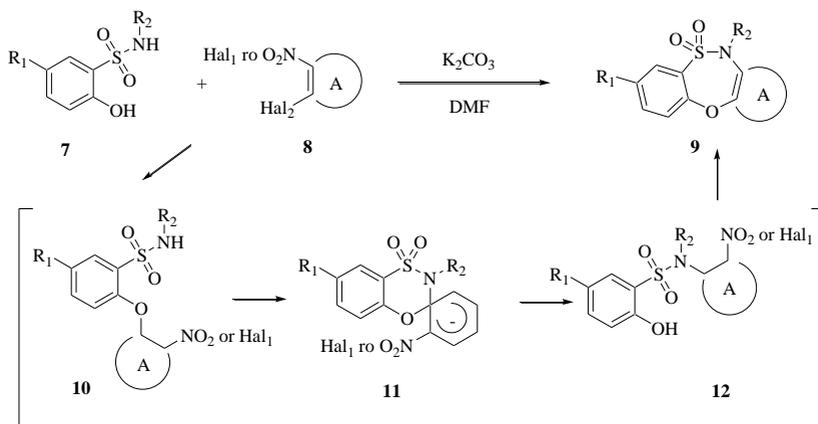
В данной работе нами изучена возможность синтеза оксатиазепиндионовых производных (схема 2), с использованием в качестве исходных бисэлектрофильных реагентов *o*-гидрокси-сульфонамидов **6a-d**, синтез которых осуществлялся по схеме 3:



**2-4a:**  $R_1 = Cl$ ; **2-4b:**  $R_1 = F$ ; **5,6a:**  $R_1 = Cl$ ,  $R_2 = Me$ ; **5,6b:**  $R_1 = Cl$ ,  $R_2 = i-Pr$ ;  
**5,6c:**  $R_1 = F$ ,  $R_2 = Et$ ; **5,6d:**  $R_1 = Cl$ ,  $R_2 = cyclo-C_3H_5$ .

Схема 3

Затем сульфонамиды **6a-d** вводились в реакцию с *o*-дигало и *o*-нитрогалоаренами, в результате которой был получен целый круг не описанных ранее трициклических систем, производных арилбензо[*b,f*][1,4,5]оксатиазепина. Нами было показано, что оптимальными условиями для проведения синтеза является использование в качестве депротонирующего агента трехкратного мольного избытка карбоната калия и проведение реакции в растворе ДМФА. Рассматриваемая реакция представляет собой тандемный процесс, состоящий из несколько стадий (схема 4).



R<sub>1</sub> = F or Cl; R<sub>2</sub> = Me, Et, i-Pr, cyclo-Pr; Hal<sub>1</sub> = Cl, Br, F; Hal<sub>2</sub> = Cl, Br;

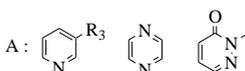
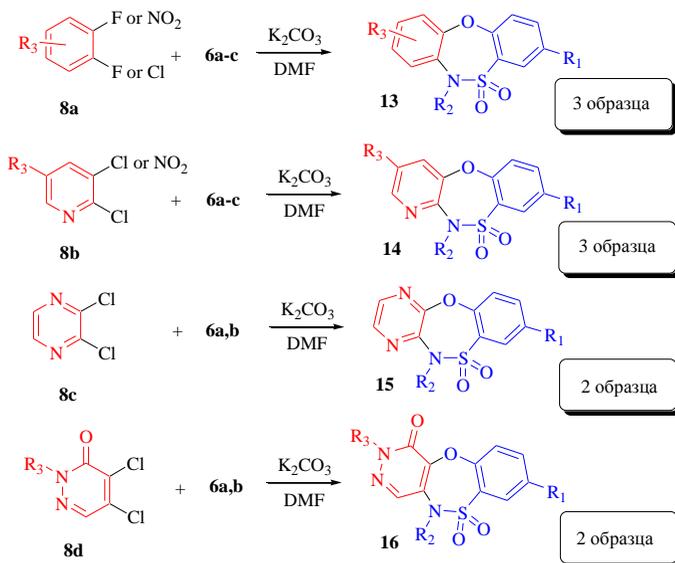


Схема 4

На первой стадии в качестве нуклеофильного реакционного центра в молекуле реагента выступает фенольная группа, при этом промежуточными продуктами на пути формирования целевых тетрациклических систем являются дифенилоксиды **10**.

Дальнейшая перегруппировка Смайлса, протекающая через стадию образования промежуточных интермедиатов **11** и **12**, и последующая реакция внутримолекулярного ароматического замещения нитрогруппы приводят к формированию целевых производных арилбензо[*b,f*][1,4,5]оксатиазепинам **9** [3].

В ходе работы синтезирован ряд соединений с выходами 52-73 % (рис. 2).



**Рис. 2. Синтезированные соединения**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedi V. Tricyclic structures in medicinal chemistry: an overview of their recent uses in non-CNS pathologies / V. Fedi, A. Guidi and M. Altamura // *Mini-Rev Med. Chem.* 2008. № 8. P. 1464-1484.
2. Histone deacetylase inhibitors: from bench to clinic / M. Paris, M. Porcelloni, M. Binaschi and D. Fattori // *J. Med.Chem.* 2008. 51. Pp. 1505-1529.
3. New tetracyclic 1,4-oxazepines constructed via practically simple tandem condensation strategy from readily available synthons / A.V. Sapegin, S.A. Kalinin, A.V. Smirnov, D.M. Vorogov, M. Krasavin // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70, № 5. P. 1077-1083.
4. Atom-economical construction of tetracyclic [1,4]oxazepines involving intramolecular arylation of a 2-imidazoline moiety / K. Karamysheva, E. Reutskaya, A. Sapegin, M. Dorogov, M. Krasavin // *Tetrahedron Lett.* 2015. Vol. 56, No 41. P. 5632-5636.

**СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ,  
СОДЕРЖАЩИХ N-ГИДРОКСИ- И  
N-АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫЙ ОКСАЗЕПИНОВЫЙ  
ФРАГМЕНТ**

**Е.Ю. Реутская, А.В. Сапегин, А.В. Колобов**

Научный руководитель – А.В. Колобов, д-р хим. наук

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Рассмотрен синтез потенциально биологически активных конденсированных полициклических соединений, включающих N-алкоксизамещенный оксазепиновый фрагмент путем тандемной реакции денитро- и дегалогенизации. Последующее деалкилирование приводит к соответствующим N-гидроксипроизводным данных соединений.*

***Ключевые слова:** Бензо[1,4]оксазепины, тандемная циклизация, ароматическое нуклеофильное замещение, перегруппировка Смэйлса, биснуклеофилы, бисэлектрофилы, перегруппировка Лоссена.*

**SYNTHESIS OF CONDENSED SYSTEMS CONTAINING  
N-HYDROXY - AND  
N-ALKOXYSUBSTITUTED OXAZEPINONES FRAGMENT**

**E.Y. Reutskaya, A.V. Sapegin, A.V. Kolobov**

Scientific Supervisor – A. V. Kolobov, Doctor of Chemical Sciences

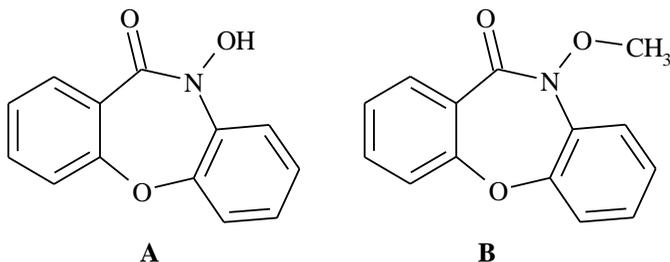
Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky

*The article describes the synthesis of potentially bioactive condensed polycyclic compounds including N-alkoxy-substituted oxazepinones fragment by tandem reaction denitro- and dehalocyclization. Subsequent dealkylation leads to the corresponding N-hydroxyderivatives of these compounds.*

***Keywords:** Benzo[1,4]oxazepine, tandem cyclization, nucleophilic aromatic substitution, Smiles rearrangement, bis-nucleophiles, bis-electrophiles, Lossen rearrangement.*

Известно, что полициклические системы, содержащие в своем составе N-алкоксиазепиновый фрагмент, проявляют широкий спектр био-

логической активности. В частности, производные дибензо[*b,f*][1,4]оксазепин-11(10*H*)-она **A** и **B** являются ингибиторами обратной транскриптазы вируса иммунодефицита человека 1 типа [1, 2] (рис. 1).



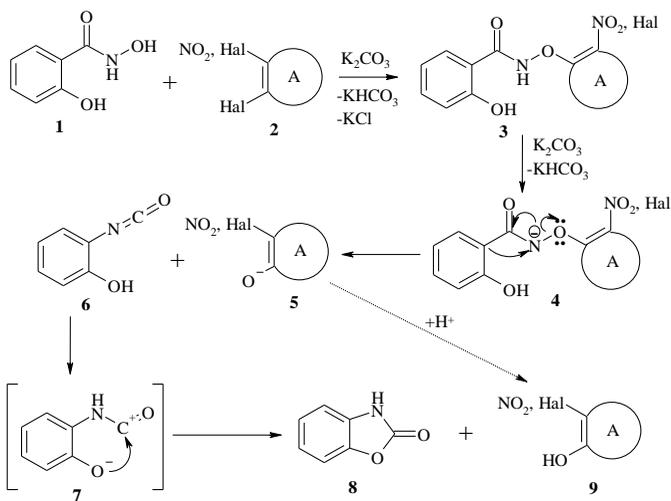
**Рис. 1. Примеры биологически активных соединений, содержащих *N*-алкоксиксазепиновый фрагмент**

Все описанные на сегодняшний день методы синтеза подобных соединений характеризуются многостадийностью, а также низкими выходами целевых продуктов. Работы, направленные на разработку эффективных методов получения данных молекулярных систем, отвечают повышенному интересу исследователей.

Нашими коллегами ранее было показано, что амиды салициловой кислоты, вступая в тандемную реакцию  $S_NAr$  с *o*-нитрохлор- и *o*-дигалобензолами и пиридидами, приводят к формированию широкого круга замещённых производных дибензокса- и пиридобензоксазепинов. Указанные тандемные реакции протекают через 3 последовательные стадии: замещение атома хлора бисэлектрофильного субстрата/перегруппировка Смайлса/денитро- или дегалоциклизация [3].

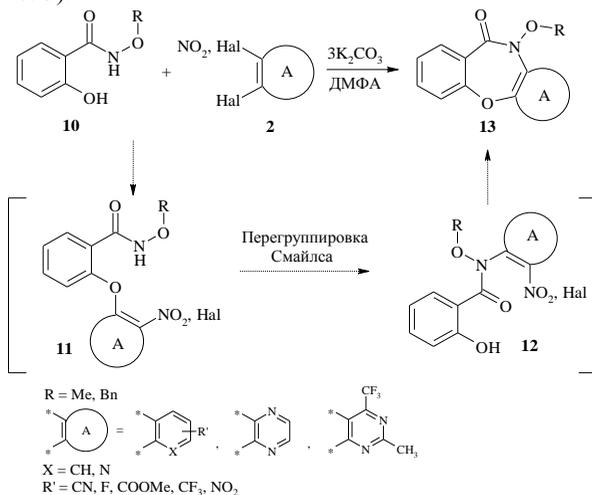
В продолжение данных исследований нами была изучена реакция взаимодействия *N*-гидрокси- **1** и *N*-алкоксизамещённых **10** амидов салициловой кислоты с бисэлектрофильными ароматическими субстратами **2** (рис. 2).

При введении в реакцию *N*-гидрокси-салициламида **1c** *o*-нитрогалогалоаренами **2** нами была выделена смесь, состоящая из замещённого фенола **9** и бензо[*d*]оксазол-2(3*H*)-она **8**. Механизм данного превращения показан на рис. 2. Он обусловлен наличием в молекуле исходного реагента **1** высоко реакционноспособного центра – атома кислорода при амидном фрагменте, нуклеофильность которого значительно выше нуклеофильности феноксигруппы.



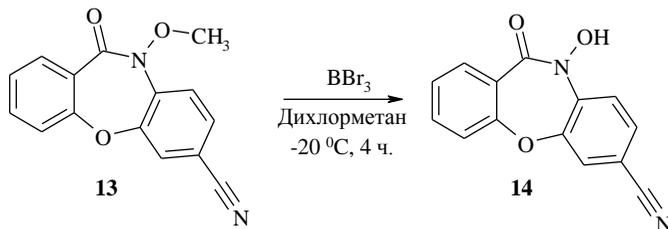
**Рис. 2. Реакции *N*-гидроксиамида с бисэлектрофильными субстратами 2**

При взаимодействии *N*-алкильных производных 10 с бисэлектрофильными ароматическими субстратами 2 нами был получен ряд новых трициклических систем 13, содержащих *N*-алкоксиоксазепиновый фрагмент (рис. 3).



**Рис. 3. Реакции денитро- и дегалогенизации с использованием *N*-алкоксипроизводныхамида салициловой кислоты**

Для синтеза целевых *N*-гидрокси-производных оксазепина **14** было решено использовать полученные трициклические *N*-алкоксибензоказепиноны **13**. Мы проводили *O*-деалкилирование *N*-метоксипроизводных **13** с помощью триборида бора (рис. 4).



**Рис. 4. Пример *O*-деалкилирования *N*-метоксипроизводных **14****

На основании результатов работы можно сделать следующие выводы:

- предложен новый путь синтеза *N*-алкоксипроизводных дибензоказепинона на основе тандемной реакции ароматического нуклеофильного замещения;
- получен ряд новых трициклических систем, аналогов дибензоказепинона (структура всех впервые полученных соединений доказана с помощью современных методов физико-химического анализа:  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{13}\text{C}$  ЯМР);
- показана возможность *O*-деалкилирования *N*-метоксипроизводных дибензоказепинона для получения *N*-гидрокси-продуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lv M. Dipiridodiazepinoneanalogs as human immunodeficiency virus type 1-specific non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors: an overview / M. Lv, H. Xu // Current Medicinal Chemistry. 2010. Vol. 17. P. 1874-1898
2. Klunder J.M. Novel non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase. 2. Tricyclic pyridobenzoazepinones and dibenzoxazepinones / J.M. Klunder, K.D. Hargrave, M. West, et al. // J. Med. Chem. 1992. Vol. 35. P. 1887-1897.
3. Synthesis of dibenzo[*b,f*][1,4]oxazepin-11(10*H*)-one and pyrido[2,3-*b*][1,4]benzoxazepin-10(11*H*)-one compounds based on *o*-nitrochloro derivatives of benzene and pyridine / A. V. Sapegin, V. N. Sakharov, L.S Kalandadze, et al. // Mendeleev Commun. 2008. Vol. 18. P. 281-283.

## **ONE-POT МЕТОД СИНТЕЗА 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ ИЗ АМИДОКСИМОВ И ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

**Т.В. Шаронова, С.В. Байков, А.А. Шетнев, А.В. Колобов**

Научный руководитель – А.В. Колобов, д-р хим. наук

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Данная статья посвящена синтезу 1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов и эфиров карбоновых кислот при комнатной температуре в суперосновной среде MOH/DMCO. Исследован широкий спектр алкил-, арил- и гетериламидоксимов и сложных эфиров карбоновых кислот. Данная реакция обеспечивает эффективный и мягкий метод получения 1,2,4-оксадиазолов, что является актуальным в настоящее время, так как 1,2,4-оксадиазолы входят в строение многих современных терапевтических препаратов.*

***Ключевые слова:** 1,2,4-оксадиазол, суперосновная среда, амидоксимы, сложные эфиры, комнатная температура.*

## **THE ONE-POT AMBIENT-TEMPERATURE SYNTHESIS OF 1,2,4-OXADIAZOLES FROM AMIDOXIMES AND CARBOXYLIC ACID ESTERS**

**T.V. Sharonova, S.V. Baykov, A.A. Shetnev, A.V. Kolobov**

Scientific Supervisor – A.V. Kolobov, Doctor of Chemical Sciences

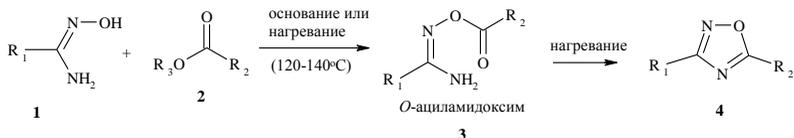
Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University

*The first one-pot room-temperature protocol for the synthesis of 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles via the condensation between amidoximes and carboxylic acid esters in superbase medium MOH/DMSO is reported. A broad spectrum of alkyl, aryl and heterylamidoximes and esters was examined. This reaction route provides convenient access to 1,2,4-oxadiazoles, which is highly desirable because in the light of this privileged scaffold is recognized as an important core in the design of novel therapeutic agents and high-tech materials.*

***Keywords:** 1,2,4-oxadiazole, superbase medium, amidoximes, esters, ambient temperature*

1,2,4-Оксадиазолы впервые привлекли к себе внимание медицинской химии еще в 1940-х годах, а уже в 60-х появились первые коммерческие лекарственные средства. В настоящее время данные пятичленные гетероциклы являются привлекательными скаффолдами для многих терапевтических областей. Они входят в структуру антибактериальных и противоопухолевых средств, иммуномодуляторов и противодиабетических препаратов [1].

В настоящее время существует множество методов построения 1,2,4-оксадиазольного цикла. Они включают в себя 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилов и оксидов нитрилов; конденсацию амидоксимов с карбоновыми кислотами и их производными; окисление альдоксимов и *N*-замещенных амидоксимов, а также перегруппировки других гетероциклов. Среди широкого спектра методов синтеза 1,2,4-оксадиазолов одним из наиболее важных является конденсация амидоксимов **1** с эфирами карбоновых кислот **2** (схема 1).



**Схема 1**

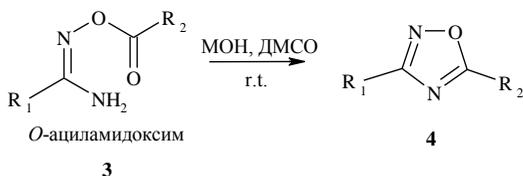
Несмотря на то, что этот метод был известен с конца девятнадцатого века, его активное использование началось лишь через сто лет, в первую очередь для синтеза 1,2,4-оксадиазолов, содержащих незащищенную аминогруппу. Более того, это единственный способ получения 1,2,4-оксадиазолов из производных некоторых нестабильных кислот, таких как ацетоуксусная или других  $\beta$ -кетокислот [2].

Реакция между амидоксимом и сложным эфиром может быть инициирована термическим воздействием (в том числе микроволновым облучением), либо сильным основанием. Первый способ используется только для самых активных сложных эфиров, таких как ацетоуксусный или малоновый эфиры. Кроме того, повышенная температура, необходимая для завершения реакции, что иногда может привести к разрушению продукта и соответственно низкому выходу целевых продуктов. Напротив, при использовании основных катализаторов в реакции, диапазон приемлемых сложных эфиров гораздо шире. В качестве основания для депротонирования амидоксима традиционно используются щелочные металлы, гидриды или алкоксиды (NaH, NaOEt, NaOMe, *t*-BuOK). В некоторых случаях может использоваться даже  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Оба метода, термический и основный, предполагают два этапа: образование промежуточного соединения *O*-ациамидоксима **3** и его цикло-

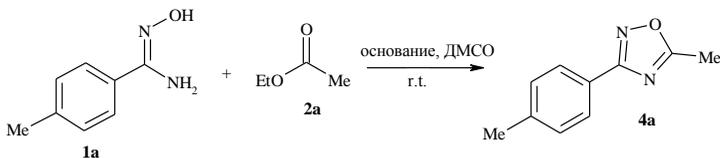
дегидратация, в результате чего образуется 1,2,4-оксадиазол **4** (схема 1). Последняя считается ключевой стадией процесса [3].

Ранее наша исследовательская группа разработала эффективный и мягкий метод циклодегидратации *O*-ациламидоксима **3** с образованием 1,2,4-оксадиазола **4** в суперосновной системе МОН/ДМСО (схема 2), главными достоинствами которого были малое время реакции и отсутствие необходимости в сильном нагревании реакционной массы.



**Схема 2**

Настоящее исследование посвящено адаптации данной суперосновной системы для конденсации между амидоксимами **1** и эфирами **2**. На первом этапе нашего исследования мы проводили конденсацию 4-метилфениламидоксима **1a** с этилацетатом (EA) **2a** в качестве модельной реакции (схема 3).



**Схема 3**

Из пяти оснований (LiOH, NaOH, KOH, MeONa и *t*-BuOK), протестированных в серии экспериментов с различным соотношением основание/EA, лучшие показатели были достигнуты в присутствии NaOH и *t*-BuOK. В дальнейших исследованиях мы использовали NaOH, так как это более дешевый реагент.

Далее мы исследовали влияние соотношения основание/EA на выход соответствующего 1,2,4-оксадиазола **4a**. Было установлено в качестве оптимальных условий эквимольное соотношение основания и эфира (1,5 экв.).

Мы также рассмотрели конденсацию **1a** и **2a** в присутствии каталитических количеств (0,1 и 0,5 экв.) NaOH. В случае 0,1 эквивалента концентрации при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 часов, было установлено, что выход продукта **4a** составляет 42 %.

Кроме того, в ходе наших исследований, мы не наблюдали каких-либо принципиальных различий в реакционной способности между метиловыми, этиловыми и *трет*-бутиловыми эфирами.

Также нам было интересно исследовать реакционную способность, используя более широкий диапазон алкил-, арил- и гетериламидоксимов и сложных эфиров. В результате были получены соединения приведенные на рис. 1.

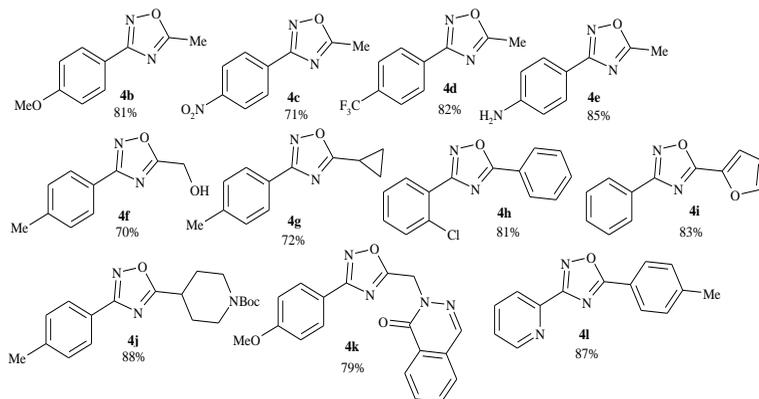


Рис. 1

Использование сложных эфиров **2** в реакции, к сожалению, ограничено. Прежде всего, это касается ароматических сложных эфиров, включающих сильные электронодонорные группы, такие как гидроксильная или аминогруппа. В отличие от этого, сложные эфиры, несущие менее сильные электронодонорные заместители, а также электроноакцепторные группы успешно взаимодействуют с амидоксимами.

В своей работе мы показали, что суперосновная система NaOH/ДМСО позволяет осуществлять конденсацию между амидоксимами **1** и сложными эфирами **2** без дополнительного нагревания. Таким образом, данная модификация является простым и эффективным методом синтеза 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов **4**.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bokor E.C*-(2-Deoxy-d-arabino-hex-1-enopyranosyl)-oxadiazoles: Synthesis of possible isomers and their evaluation as glycogen phosphorylase inhibitors / E. Bokor, E. Szennyes, T. Csupas, N. Toth, T. Docsa, P. Gergely, L. Somsák // *Carbohydrate Research*. 2015. Vol. 412. P. 71.
2. *Ball, M.* Isoindolone formation via intramolecular Diels-Alder reaction / M. Ball, A. Boyd, G. Churchill, M. Cuthbert, M. Drew, M. Fielding, G. Ford, L. Frodsham, M. Golden et al. // *Org. Process Research Development*. 2012. Vol. 16. P. 741.
3. *Katritzky, A.R.* Heterocyclic chemistry / A.R. Katritzky, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. 2008. Vol. 5. P. 243.

УДК 546.21:378.147

## **РАЗРАБОТКА МУЛЬТИМЕДИЙНОЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА**

**Д.А. Холин, Ю.Е. Буданова**

Научный руководитель - Ю.Е. Буданова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Представлены дидактические видеоматериалы, показывающие механизм генерации и тушения возбужденных состояний молекулярного кислорода и их роль в окружающей среде*

**Ключевые слова:** синглетный кислород, триплетный кислород мультимедийные образовательные модели

## **DEVELOPMENT OF MULTIMEDIA EDUCATIONAL MODEL FOR LEARNING THE PROCESS OF EXCITATION AND RE- LAXATION OF SINGLET STATE OXYGEN**

**D.A. Kholin, Yu.E. Budanova**

Scientific Supervisor – Yu.E. Budanova, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky

*The didactic videos are presented, which show the mechanism of generation and quenching of excited States of molecular oxygen and their role in the environment*

**Keywords:** singlet oxygen, triplet oxygen, multimedial educational models

Кислород на Земле, в том числе в составе живых организмов, может находиться в разных формах. Наиболее известна стабильная форма – молекулярный триплетный кислород. Однако в природе чрезвычайно важна роль так называемых активных форм кислорода (АФК). К ним относятся молекулярные ионы кислорода, пероксиды, гидроксид-радикалы,

а также синглетное состояние кислорода. Эти частицы обладают очень высокой химической активностью и оказывают влияние на протекание многих процессов в окружающей среде и живой материи. Понимание этих процессов является актуальной, на наш взгляд, составляющей химического и экологического образования, призванного к изменению в интересах устойчивого развития общества [1, с. 9].

В работе была поставлена задача разработать дидактические мультимедиа материалы, которые в наглядной форме раскрывают основные положения метода молекулярных орбиталей, представляют этапы построения энергетической диаграммы молекулы, знакомят с эффектами, обусловленными электронными переходами между основным и возбужденным состояниями, а также отражают практическую значимость, связанную с экологической, биологической и медицинской ролью активных форм кислорода.

Понятие «мультимедиа» в данном случае следует рассматривать как «особый обобщающий вид информации, которая объединяет в себе как традиционную статическую визуальную (текст, графику), так и динамическую информацию разных типов (речь, музыку, видеофрагменты, анимацию и т.п.)» [2, с. 9].

Разработанные материалы были оформлены в виде фильма и размещены в курсе «Неорганическая химия», созданном на базе электронной образовательной среды ЯГПУ им. К.Д. Ушинского. Фильм предназначен для самостоятельной работы студентов на персональном компьютере и состоит из четырех частей.

В первой части рассматривается применение метода молекулярных орбиталей к описанию строения молекулы кислорода. Вниманию зрителей предлагается анимированное поэтапное построение энергетической диаграммы с поясняющими комментариями.

Аналогичным образом во второй части фильма рассмотрен механизм возникновения возбужденных состояний молекулы кислорода. Особенность последней по сравнению с молекулами большинства веществ состоит в том, что, являясь бирадикалом (рис. 1), она имеет мультиплетность, равную трём, в основном состоянии.

Переход одного из неспаренных электронов вырожденных орбиталей в возбужденное состояние сопровождается изменением суммарного спина молекулы до единицы. Это происходит за счет изменения взаимной ориентации спинов электронов, находящихся на разных орбиталях (рис. 2), или при спаривании на одной из них (рис. 3). Такое состояние, как известно, называется синглетным кислородом.

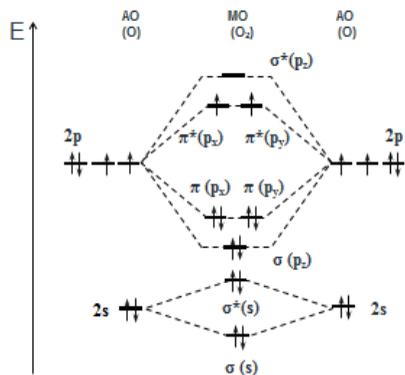


Рис. 1. Триpletное состояние  $^3\Sigma$  молекулы кислорода

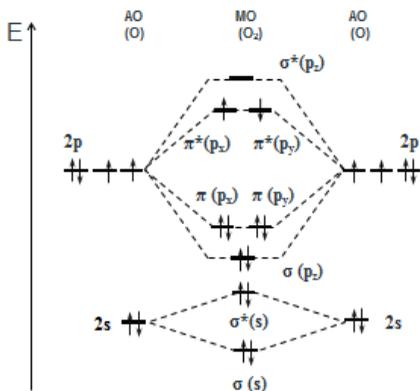


Рис. 2. Второе синглетное состояние  $^1\Sigma$  молекулы кислорода

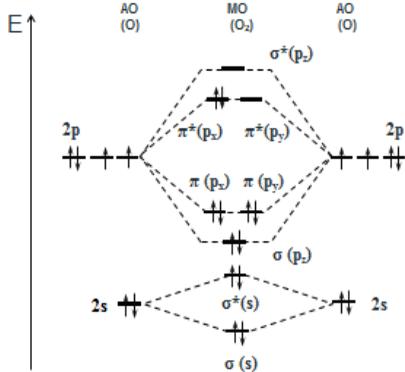
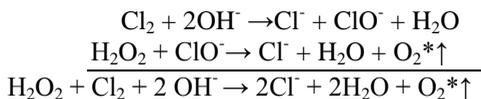


Рис. 3. Первое синглетное состояние  $^1\Delta$  молекулы кислорода

Первое и второе возбужденные состояния отличаются по энергии: второе крайне неустойчиво и релаксирует в первое. Первое синглетное состояние кислорода является метастабильным: в газовой фазе – относительно долгоживущее, а в конденсированной – довольно быстро возвращается в триплетное состояние.

При высоких концентрациях синглетного кислорода может наблюдаться флюоресценция как красное свечение при 634 нм в результате одновременной эмиссии парвозбужденных молекул при столкновениях [3, с. 130]. Этот эффект позволяет наглядно продемонстрировать возможность электронных переходов и обсудить соответствующие теоретические вопросы.

Получить синглетный кислород в лаборатории несложно химическим или фотохимическим путем. В данной работе был использован химический способ, основанный на разложении пероксида водорода в присутствии хлора в щелочном растворе:



В третьей части фильма подробно изложена методика эксперимента, приведена схема установки и химизм происходящих процессов (в том числе реакции получения хлора и его утилизации) и показан сам опыт с возникновением красных вспышек в рабочем растворе.

Четвертая часть фильма содержит сведения о химических свойствах синглетного кислорода, обсуждается роль активных форм кислорода в окружающей среде и биосистемах, а также возможности их применения, в частности, в медицине при фотодинамической терапии онкологических заболеваний, для стимуляции биохимических процессов в организме. В заключении выполнено обобщение приведенной информации, сопровождаемое вопросами по пройденному материалу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лукин В.В.* Инновационные образовательные программы в области химии. Научно-образовательный центр. «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия» / В.В. Лукин, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина. М.: Изд-во МГУ, 2007. 117 с.
2. *Кудж С.А.* Мультимедийные образовательные модели // Управление образованием: теория и практика. 2013. № 4. С. 9-14.
3. *Мартусевич А.А.* Молекулярные и клеточные механизмы действия синглетного кислорода на биосистемы / А. А. Мартусевич, С. П. Перетягин, А. К. Мартусевич // Современные технологии в медицине. 2012. № 2. С. 128-134.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИДОКСИМОВ С АНГИДРИДАМИ  
И ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ NAOH/DMCO**

**В.Е. Панкратьева, С.В. Байков, Т.В. Шаронова,  
И.К. Проскурина**

Научный руководитель - И.К. Проскурина,  
канд. биологических наук, доцент

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Данная статья посвящена проблеме синтеза 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов из амидоксимов и ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот в суперосновной среде NaOH/DMCO. Представлены два пути получения 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов в среде разных растворителей – диметилсульфоксида и хлористого метилена. Один из представленных путей синтеза 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов позволяет получить продукт с более высоким выходом. Данные продукты имеют большое значение в фармацевтической химии, так как фрагменты 1,2,4-оксадиазолов являются компонентами многих лекарственных препаратов.*

**Ключевые слова:** 3,5-дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы, суперосновная среда NaOH/DMCO, амидоксим.

**INTERACTION WITH AMIDOXIME ANHYDRIDE  
AND CARBOXYLIC ACID CHLORIDE  
IN SUPERBASIC MEDIA NAOH/DMSO**

**V.E. Pankratyeva, S.V. Baykov, T.V. Sharonova, I.K. Proskurina**

Scientific Supervisor - I.K. Proskurina, Candidate of Biology Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl state pedagogical university named after K.D. Ushinsky

*This article deals with the problem of the synthesis of 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and anhydrides and carboxylic acid chlorides in superbasic NaOH / DMSO environment. Are two ways to obtain 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles among various solvents - dimethyl sulfoxide and methylene chloride. One of the synthetic routes presented 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles allows to obtain a*

product with a high yield. The formation of this product is of great importance in pharmaceutical chemistry, as fragments of 1,2,4-oxadiazoles are components of many drugs.

**Keywords:** 3,5-disubstituted-1,2,4-oxadiazoles, superbasic media NaOH / DMSO amidoxime.

В настоящее время интерес к химии и свойствам 1,2,4-оксадиазолов проявляют многие ученые в связи с поиском новых биологически активных веществ, способных стать основой для создания лекарственных препаратов. Производные данного гетероцикла являются компонентами многих лекарственных средств. Например, «Либексин» и «Оксаламин» известны как антигузивные препараты, «Проксодолол» - как эффективный Р-адреноблокатор, а «Ирригор» - коронарный вазодилатор и местный анестетик [1]. Кроме того, производные 1,2,4-оксадиазола интересны в материаловедении: они служат основой для жидких кристаллов, являются высокоэнергетическими соединениями, а так же обладают люминофорными свойствами [2].

Учитывая столь широкий интерес к 1,2,4-оксадиазолам, весьма актуальным становится синтез 3,5-дизамещенных-1,2,4-оксадиазолов, что явилось целью данной работы.

Наиболее распространенным методом получения является нагревание *O*-ациламидоксимов при высоких температурах, что приводит к низкому выходу продукта реакции, либо полному его отсутствию.

Для решения данной проблемы были поставлены следующие задачи: 1) подобрать катализатор основной природы для циклизации *O*-ациламидоксимов в 1,2,4-оксадиазолы; 2) усовершенствовать метод синтеза исследуемых оксадиазолов.

В качестве катализатора была выбрана суперосновная система МОН/ДМСО. Как показал эксперимент, применение данной системы позволяет осуществлять циклизацию получаемых *O*-ациламидоксимов при взаимодействии амидоксимов с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот (схема 1) при комнатной температуре. Однако, было выявлено, что независимо от времени реакции, количества добавляемого основания и типа ацилирующего реагента во всех рассмотренных случаях образовывалась смесь целевого 1,2,4-оксадиазола (**1**) и *O*-ациламидоксима (**2**):

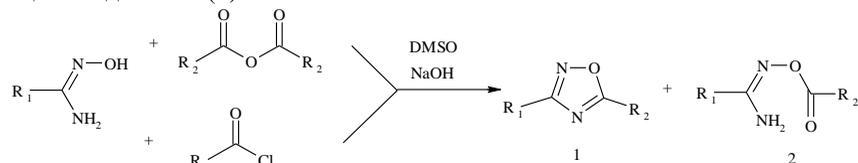
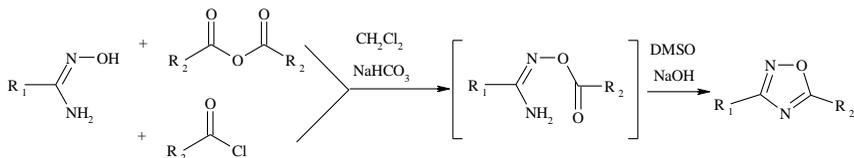


Схема 1

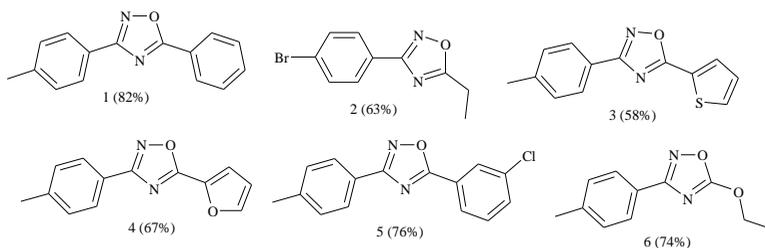
С целью повышения выхода целевого продукта, реакцию циклизации проводили в два этапа: на стадии синтеза *O*-ациламидоксимов использовали хлористый метилен с гидрокарбонатом натрия и далее, не выделяя продукта, проводили циклизацию в системе NaOH/ДМСО:



**Схема 2**

В результате были получены 3,5-дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы с выходом продукта 60-80 %. Структура и чистота целевых продуктов были доказаны ЯМР-спектроскопией.

Некоторые из полученных соединений представлены на рис. 1.



**Рис. 1. 3,5-дизамещенные-1,2,4-оксадиазолы**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тырков А.Г.* Химические превращения 1,2,4-оксадиазолов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, вып 5. С. 3 – 8.
2. *Pace A.* Recent Advances in the Chemistry of 1,2,4-Oxadiazoles / A. Pace, S. Buscemi, A. Palumbo Piccionello, I. Pibiri // Advances in Heterocyclic Chemistry. 2015. V.116. С. 10-34.

## СИНТЕЗ НОВОГО МОНОМЕРА ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ С ВЫСОКОЙ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

**В.В. Беляев, Р.С. Бегунов**

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

*Осуществлен синтез 4-({2,4-бис-[(4-хлорфенил)сульфонил]-фенил}тио)-бензолсульфоновой кислоты – нового мономера для сульфированных полиариленаэфирсульфонов, использующихся в качестве твердополимерного электролита в топливных элементах.*

**Ключевые слова:** полиариленаэфирсульфоны, ароматическое нуклеофильное замещение, сульфирование.

## SYNTHESIS OF A NEW MONOMER FOR HIGHLY PROTON- CONDUCTIVE POLYMERS

**V.V. Belyaev, R.S. Begunov**

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

P.G. Demidov Yaroslavl State University

*The synthesis of 4-({2,4-bis-[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-phenyl}thio)-benzenesulfonic acid - a new monomer for sulfonated poly(arylene ether sulfone)s used as a solid polymer electrolyte in fuel cells was carried out.*

**Keywords:** poly(arylene ether sulfone)s, aromatic nucleophilic substitution, sulfonation.

Анализ литературных данных<sup>1,2</sup> показал, что одним из перспективных классов ароматических конденсационных полимеров для создания ППМ являются сульфированные полиариленаэфирсульфоны (HSO<sub>3</sub>-ПАЭС). С учетом данных о структуре ароматических сульфонов и свойствах полученных на их основе ПАЭС был разработан молекулярный дизайн не описанного в литературе мономера АА-типа (схема 1, структура б).

Предложенная с помощью ретросинтетического анализа схема получения нового мономера для содержащих сульфогруппу ПАЭС выглядела следующим образом:

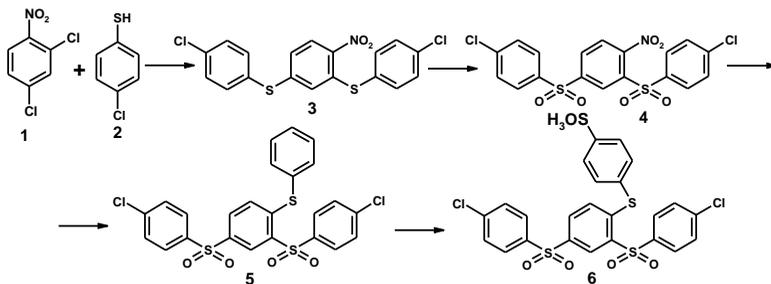


Схема 1

Исходя из этой схемы 2,4-бис[(4-хлорфенил)тио]-1-нитробензол **3** был получен из 2,4-дихлорнитробензола **1** и 4-хлортиофенола **2**. Для увеличения конверсии субстрата и уменьшения времени реакции замещение проводили при ультразвуковой активации в течение 1 ч в условиях описанных нами в работе<sup>3</sup>. Выход продукта составил 96%.

Окисление ароматического дисульфида **3** проводили в уксусной кислоте действием 33%-ного раствора  $H_2O_2$ . При температурах ниже  $90\text{ }^\circ\text{C}$  выход 2,4-бис[(4-хлорфенил)сульфонил]-1-нитробензола **4** не превышал 84%. Это объяснялось плохой растворимостью субстрата в уксусной кислоте. В итоге конечный продукт содержал значительную примесь исходного вещества. Чистый продукт **4** получили при  $95\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. После охлаждения реакционной массы он выпадал в виде бесцветных кристаллов и не требовал дополнительной очистки. Выход ароматического дисульфона **4** составил 97%.

В результате осуществления данной стадии были получены две сильные электроакцепторные группы, которые способствовали формированию в соединении **4** трех реакционных центров для нуклеофильной атаки.

На первый взгляд, в ходе реакции  $S_NAr$  при стехиометрических соотношениях реагентов 1 : 1 замещаться должна только нитрогруппа, которая является более хорошим нуклеофугом чем атом хлора<sup>4</sup>. Наличие к тому же двух сильных электроакцепторных групп в *o*- и *n*-положениях к реакционному центру также должно способствовать нуклеофильной атаке по связи  $C-NO_2$ . Однако при осуществлении процесса при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  и выше (ДМФА,  $K_2CO_3$ , 1 ч) из реакционной массы была выделена трудно-разделимая смесь продуктов.

Для увеличения селективности реакции нитросубстрата **4** с тиофенолом было проведено варьирование температуры процесса в интервале 30-60 °С с шагом 5 °С. При этом нуклеофильный агент постепенно вносился в реакционную массу.

Не содержащий примесей продукт замещения нитрогруппы удалось получить, прикапывая раствор S-нуклеофила в ДМФА в течение 30 мин при температуре 35 °С. 2,4-Бис[(4-хлорфенил)сульфонил]-1-(фенилтио)бензол **5** был получен с выходом 92 %.

Для введения сульфокислотной группы в соединение **5** в качестве сульфорирующего агента была использована хлорсульфоновая кислота, которая широко используется в этих целях в органическом синтезе<sup>5</sup>. Реакцию S<sub>E</sub>Ar проводили 2 ч при 40 °С в 2-х кратном избытке электрофильного агента. В качестве растворителя использовали хлороформ. В результате высокочистый сульфированный продукт **6** был получен с выходом 86 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim D.S.* Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers containing carboxyl groups for direct methanol fuel cells / D.S. Kim, K.H. Shin, H.B. Park, Y. M. Lee. // *J. Membr. Sci.* 2006. 278 (1). P. 428-436.
2. *Kim D.S.* Comb-shaped poly(arylene ether sulfone)s as proton exchange membranes / D.S. Kim, G.P. Robertson, M.D. Guiver // *Macromolecule.* 2008. 41. P. 2126-2134.
3. Синтез арилариловых эфиров под действием ультразвука / Р.С. Бегунов, А.Н. Валяева, В.В. Беляев, Н.О. Добрецова // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Т.8. С. 1971-1974.
4. *Власов В.М.* Нуклеофильное замещение нитрогруппы, фтора и хлора в ароматических соединениях // *Успехи химии.* 2003. Т.72, № 8. С. 764-786.
5. *Li N.* Enhancement of Proton Transport by Nanochannels in Comb-Shaped Copoly(arylene ether sulfone)s / N. Li, C. Wang, S.Y. Lee // *Angew. Chem.* 2011. 123 (39). P. 9324-9327.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ $S_NAr$ 1,3-ДИХЛОР-4,6-ДИНИТРОБЕНЗОЛА С S-НУКЛЕОФИЛАМИ

П.Д. Гопанюк, А.А. Соколов, Р.С. Бегунов

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

*Проведено исследование реакции ароматического нуклеофильного замещения в 1,3-дихлор-4,6-динитробензоле при взаимодействии с тиофенолом. Установлен необычный факт замещения обеих нитрогрупп в субстрате в жестких условиях. Подобраны параметры процесса для селективного одностадийного синтеза тетраakis(тиофенил)бензола.*

**Ключевые слова:** нуклеофильное ароматическое замещение, S-нуклеофилы, тетраakis(арил)бензолы.

## INVESTIGATION OF THE $S_NAr$ REACTION OF 1,3-DICHLORO-4,6-DINITROBENZENE WITH S-NUCLEOPHILES

P.D. Gopanyuk, A.A. Sokolov, R.S. Begunov

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

P.G. Demidov Yaroslavl State University

*The process of aromatic nucleophilic substitution in 1,3-dichloro-4,6-dinitrobenzene was studied by reaction with thiophenol. An unusual fact of substitution of both nitro groups in the substrate under harsh conditions was established. The conditions for a selective one-step synthesis of tetrakis(thiophenyl)benzene were selected.*

**Keywords:** nucleophilic aromatic substitution, S-nucleophiles, tetra-kis(aryl)benzenes.

1,3-Дихлор-4,6-динитробензол является интересным органическим соединением, так как имеет несколько реакционных центров для таких широко применяемых в синтетической химии реакций как ароматическое нуклеофильное замещение, что может быть использовано для получения

различных полиядерных аренов в условиях реакции  $S_NAr$ . В качестве модельного нуклеофила для изучения реакционной способности субстрата был выбран тиофенол. Реакцию проводили в ДМФА при использовании в качестве депротонирующего агента  $K_2CO_3$ . Было исследовано влияние состава образующихся продуктов от количества Nu, температуры, времени процесса. Установлено, что в зависимости от используемых условий реакции возможно замещение как одной, так и двух, трёх и даже четырёх функциональных групп в арене (схема 1).

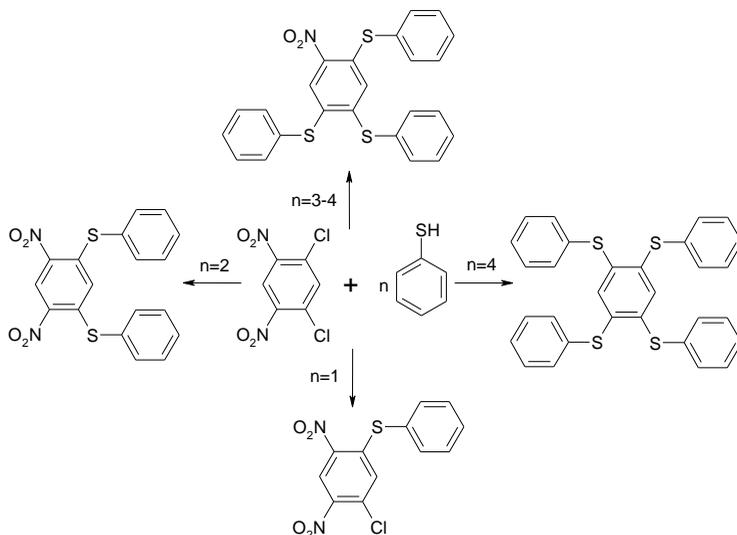
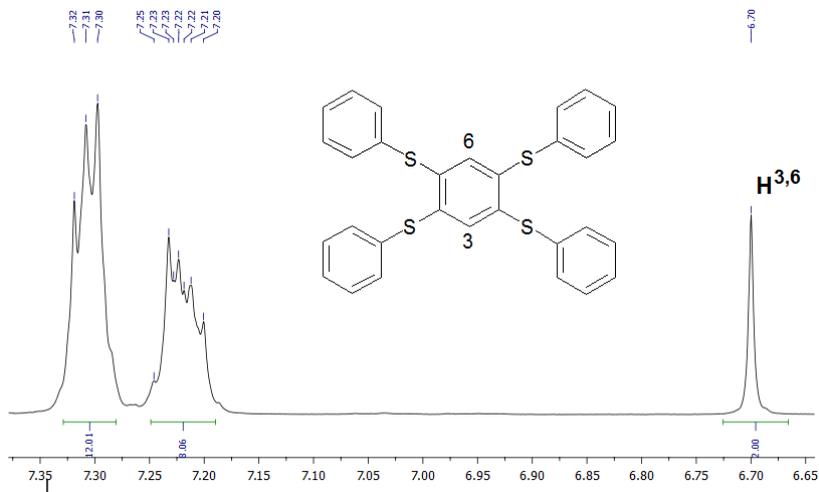


Схема 1

Неожиданным фактом явилось получение 1,2,4-трис(фенилтио)бензола и 1,2,4,5-тетракис(фенилтио)бензола путем замещения в ходе нуклеофильного замещения нитрогруппы, не активированной другими электроноакцепторными функциональными заместителями.

Структура продукта была доказана с помощью  $^1H$  ЯМР-спектроскопии (рис. 1), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии и элементного анализа.

В  $^1H$  ЯМР-спектре 1,2,4,5-тетракис(фенилтио)бензола наблюдаются сигналы 22 ароматических протонов. В наиболее сильнополюсной области спектра при 6.71 м.д. наблюдается удвоенный сигнал 2 протонов центрального ароматического ядра, что свидетельствует о наличии 4 донорных заместителей схожей химической структуры.



**Рис. 1.**  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 1,2,4,5-тетракис(фенилтио)бензола (Bruker DRX400, 400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ , 303 К)

Представленная в данной работе реакция 1,3-дихлор-4,6-динитробензола с анионами арентиола представляет собой интересный пример процесса нуклеофильного замещения и обладает несомненной практической значимостью, так как позволяет легко и быстро проводить одностадийный синтез тетракис(арил)бензолов, являющихся лигандами [1-3] для металлоорганических комплексов с ценными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modulating the electrical conductivity of metal–organic framework films with intercalated guest p-systems / Z. Guo, D.K. Panda, K. Maity et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. 4. P. 894-899.
2. Witulski B. Palladium-catalyzed multiple aryl aminations of polybromobenzenes / B. Witulski, S. Senft, A. Thum // *Synlett*. 1998. V.1998, № 5. P. 504-506.
3. A Catalytically Active, Permanently Microporous MOF with Metalloporphyrin Struts / A.M. Shulz, O. K. Fahra, J.T. Hupp et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. 131. P. 4204-4205.

## НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

**Н.О. Добрецова, Р.С. Бегунов**

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

*Разработан простой и удобный способ синтеза полиядерных тетрааминов, включающий стадии ароматического нуклеофильного замещения и каталитического гидрирования. Показана эффективность использования ультразвуковой активации для проведения реакции  $S_NAr$ .*

**Ключевые слова:** ультразвук, ароматическое нуклеофильное замещение, каталитическое гидрирование, ароматические тетраамины.

## A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF POLYBENZIMIDAZOLE

**N.O. Dobretsova, R.S. Begunov**

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

P.G. Demidov Yaroslavl State University

*A simple and convenient method for the synthesis of polynuclear tetraamines, involving the steps of aromatic nucleophilic substitution and catalytic hydrogenation was developed. The efficiency of ultrasonic activation of  $S_NAr$  reaction was established.*

**Keywords:** ultrasonic activation, nucleophilic aromatic substitution, catalytic hydrogenation, aromatic tetraamines.

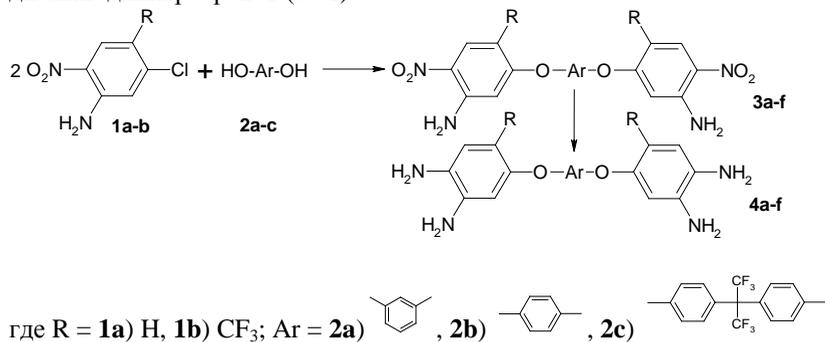
Полибензимидазолы (**ПБИ**) один из востребованных классов ароматических конденсационных полимеров, т.к. обладают рядом полезных свойств: высокими термомеханическими свойствами, устойчивостью к действию химических реагентов и т.д.<sup>1,2</sup>

Основной проблемой, препятствующей развитию работ по синтезу и использованию **ПБИ**, является отсутствие развитой мономерной базы, что связано с отсутствием эффективных способов получения высококис-

тых мономеров. Это в первую очередь относится к ароматическим тетраминам. Способы синтеза подобных структур являются многостадийными и малоэффективными. В качестве базовой структуры применяется 4-хлорнитробензол<sup>3</sup>. В результате его реакции с бисфенолами формируется полиядерная структура. Ее дальнейшая функционализация в реакциях восстановления и нитрования позволяет получать целевой тетрамин. С учетом того, что введение нитрогруппы, как правило, проводят в кислых средах, в схему синтеза добавляется еще 2 стадии: ацилирования аминогруппы и разрушения ацетамидной связи.

Более привлекательным является использование 5-хлор-2-нитроанилина (**1a**), что позволяет значительно уменьшить количество стадий. Препятствием для эффективного применения этого субстрата является его низкая реакционная способность в реакции  $S_NAr$ <sup>4</sup>. Поэтому оптимизация условий проведения данного процесса позволила бы разработать двухстадийный способ синтеза высокочистых полиядерных тетраминов

Как нами было показано ранее на примере синтеза ариловых эфиров, ультразвуковая активация значительно облегчала протекание реакции  $S_NAr$ <sup>5</sup>. Этот подход и был использован для получения полиядерных диаминодинитроаренов (**3a-f**).



Реакцию проводили в ультразвуковой ванне S 10 H Elmasonic (частота ультразвука: 37 кГц) при 80 °С. В качестве растворителя использовали ДМСО, депротонирующего агента - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (А). Параллельно проводился синтез данных веществ без ультразвуковой активации (Б). Как оказалось, уже через час при использовании ультразвука наблюдалось отсутствие исходного нитрогалогенарена в реакционной массе. После выделения выход продуктов составил 91-97%. Синтезированные соединения **3a-f** не требовали дополнительной очистки. При осуществлении реакции по способу Б высоких значений конверсии **1** удалось достичь только при

140 через 12 ч. При этом полученные продукты содержали значительное количество примесей.

Восстановление нитрогрупп в структурах **3a-f** осуществляли в условиях гетерогенного катализа, который проводили в реакторе для проточного гидрирования H-CUBE Pro. Для восстановления соединений **3a-f** в качестве катализатора был использован 10 % Pd/C. Генерация водорода происходила в ходе электролиза воды. Процесс проводили в изопропиловом спирте при 60 °С, давлении 20 бар со скоростью потока раствора ароматического динитродиамина 1мл/мин. По окончании реакции, после отгонки части растворителя полиядерные тетраамины были получены с выходом 91-96 %.

Полученные ароматические тетраамины были использованы для получения **ПБИ**, данные полимеры демонстрировали высокие термомеханические характеристики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vogel H.* Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers / H. Vogel, C.S. Marvel // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1996. 34. P. 1125-1153.
2. Preparation of high temperature resistance polybenzimidazole resin / B. Chen, D. Luan, G. Jiao, D. Zhao, Y. Zhu // *Front. Chem. China.* 2009. 4(2). 207-209.
3. *Фокин Е.П.* Синтез метилового и фенилового эфиров 4-карбоксо-3',4'-диаминодифенилоксида / Е.П. Фокин, И.Г. Сивакова, К.И. Матошина // *Изв.Сиб. отд. АН СССР. Сер. Хим. наук.* 1969. Вып. 3, № 7. С. 92–95.
4. Synthesis of 2,2-Bis[4-(3,4-diaminophenoxy)phenyl]propane and Its Polymerization / R.W. Thies, G.R. Collins, T. Sekin, C.K. Welborne, C.B. Svendsen, A.A. Ross, S.D. Grimes // *Macromolecules.* . 1992. . V. 25. . P. 1207 – 1213.
5. Синтез арилариловых эфиров под действием ультразвука / Р.С. Бегунов, А.Н. Валяева, В.В. Беляев, Н.О. Добрецова // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Т.8. С. 1971-1974.

**СПОСОБ СИНТЕЗА НОВОГО ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО  
ХИНОНА – 4А,5В,10,12-ТЕТРААЗАИНДЕНО[2,1-  
В]ФЛУОРЕН-5,11-ДИОНА**

**Д.А. Громова, Р.С. Бегунов, А.А. Соколов**

Научный руководитель – Р.С. Бегунов, канд. хим. наук,  
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

*Предложен новый способ синтеза конденсированных азаетероциклических *p*-хинонов, включающий каскадный синтез гетероциклического ядра и его дальнейшую функционализацию. Для превращения ароматических аминов в дионы предложена новая окислительная система – нитрат калия /серная кислота.*

**Ключевые слова:** азаетероциклические хиноны, восстановительная циклизация, окисление.

**THE METHOD OF SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC  
QUINONE – 4A,5B,10,12-TETRAAZAINDENO[2,1-  
B]FLUORENE-5,11-DIONE**

**D.A. Gromova, R.S. Begunov, A.A. Sokolov**

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

P.G. Demidov Yaroslavl State University

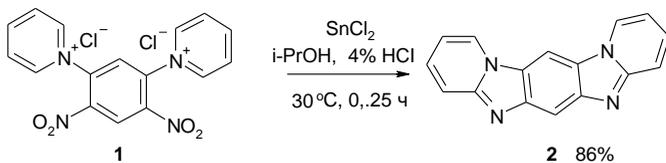
*A new method of synthesis of condensed azaheterocyclic para-quinones including the cascade synthesis of heterocyclic core and its further functionalization was developed. For the conversion of aromatic amines into dione's was proposed new oxidative system - potassium nitrate /sulfuric acid.*

**Keywords:** azaheterocyclic quinones, reductive cyclization, oxidation.

Полициклические азаетероциклы, имеющие хиноидную структуру, являются перспективным классом химических веществ многоцелевого применения. К ним относятся насыщенные и ненасыщенные 4а,6,10а,12- и 4а,5в,10,12-тетраазаинденофлуорен-5,11-дионы. Первая группа соединений обладает высокой противораковой активностью, по

величине сравнимой с клинически используемым препаратом митомицином С (ММС) [1]. Вторая группа хинонов характеризуется наличием интенсивной флуоресценции и фосфоресценции [2]. Помимо этого данные ненасыщенные структуры используются в качестве лигандов для создания координационных полимеров, обладающих люминесцентными и магнитными свойствами [3]. В то же время существующие способы синтеза подобных гетероциклических дионов являются многостадийными, требуют жёстких условий и использования дорогостоящих реагентов. Поэтому целью данной работы разработка эффективного способа синтеза нового 4а,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорен-5,11-диона из легкодоступных соединений.

В литературе был обнаружен только один пример синтеза пентациклического ядра данного хинона, позволяющий получать гетероциклический продукт в довольно жестких условиях с суммарным выходом менее 20% [4]. В качестве нового способа синтеза 4а,5b,10,12-тетраазаиндено[2,1-*b*]флуорена нами был использован процесс восстановительной циклизации дихлорида 1,1'-(4,6-динитро-1,3-фенилен)бис(пиридиния) (**3**) (схема 1), легко получаемого из дешёвых реагентов пиридина и 1,3-дихлор-4,6-динитробензола в ходе реакции кватернизации.



**Схема 1**

Данный вид каскадных превращений, инициированных присоединением субстратом – солей N-(2-нитроарил)пиридиния нескольких электронов, является эффективным способом получения конденсированных производных имидазола с узловым атомом азота [5], но для одновременного образования двух имидазольных циклов ранее не использовался.

Получение хинона проводили по следующей схеме, которая включала в себя стадии нитрования, восстановления и окисления (схема 2). Первые две стадии проводили по известным методикам.

Для превращения ароматических аминов в хиноны в лабораторной практике широко используется соль Фреми, которая, является нестабильной и очень дорогостоящей. Поэтому был проведён подбор окислительной системы.

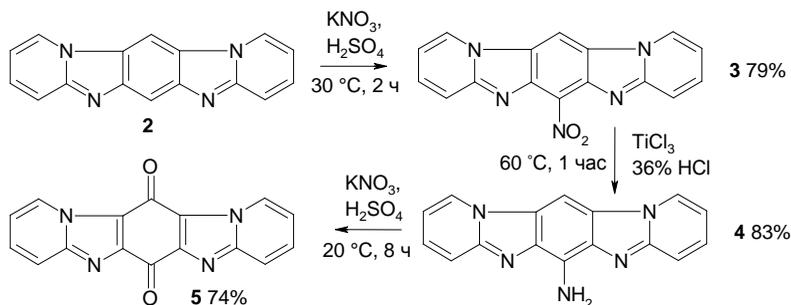


Схема 2

Как оказалось, известные окислительные системы ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MnO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ) были мало эффективны. Выход хинона составил 14 и 31%, соответственно. В качестве альтернативы была предложена смесь  $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Её использование при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч позволило получить чистый хинон **5** с выходом 74%. Структура продукта была изучена с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. One-pot double intramolecular homolytic aromatic substitution routes to dialicyclic ring fused imidazobenzimidazolequinones and preliminary analysis of anticancer activity / V. Fagan, S. Bonham, M. P. Carty, F. Aldabbagh // *Org. Biomol. Chem.* 2010. V.8, is.14. P. 3149–3156.
2. Zhao Y. The phosphorescent and magnetic properties of a novel radical and its salt derived from 2,3'-biimidazo[1,2-*a*]pyridin-2'-one radical / Y. Zhao, G. Yong, C. Shen // *Synthetic metals.* 2014. V. 189. P. 17-21.
3. Yong G.-P. Hydrothermal syntheses, crystal structures and properties of novel quinone biradical and mixed-valence copper coordination polymer with semiquinone radical ligand generated in situ / G.-P. Yong, Yi-Man Zhang, B. Zhang // *CrystEngComm.* 2012. V. 14, is.24. P. 8620-8625.
4. Бакланов М.В. Гетероатомная фотоциклизация III. Синтез гетериламинопроизводных пиридо[1,2-*a*]бензимидазола / М.В. Бакланов, А.Н. Фролов // *Журн. орг. химии.* 1992. Т. 28, №2. С. 390-394.
5. Бегунов Р.С. Реакция восстановительной внутримолекулярной гетероциклизации хлоридов N-(2-нитроарил)пиридиния солями металлов переменной валентности / Р.С. Бегунов, А.А. Соколов // *Журн. орг. химии.* 2014. Т. 50, № 8. С. 1234-1236.

**ПРОБЛЕМА ПОЛУЧЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ВИДОВ  
ТОПЛИВ НА ТИПОВЫХ СЛОЖНЫХ  
РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОННАХ УСТАНОВОК  
ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

**М.С. Воронов, А.А. Ветров, А.В. Сердюк, А.В. Тарасов**

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены фракционные составы выходных потоков сложной ректификационной колонны установки первичной переработки нефти, оценена эффективность работы колонны, создана математическая модель сложной ректификационной колонны.*

**Ключевые слова:** *состав нефтяных фракций, сложная ректификационная колонна, керосин, легкое дизельное топливо, тяжелое дизельное топливо, эффективность ректификации.*

**THE PROBLEM OF OBTAINING MODERN TYPE OF FUEL  
ON TYPICAL COMPLEX DISTILLATION COLUMNS OF  
UNIT OF PRIMARY OIL REFINING**

**M.S. Voronov, A.A. Vetrov, A.V. Serdyuk, A.V. Tarasov**

Scientific supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

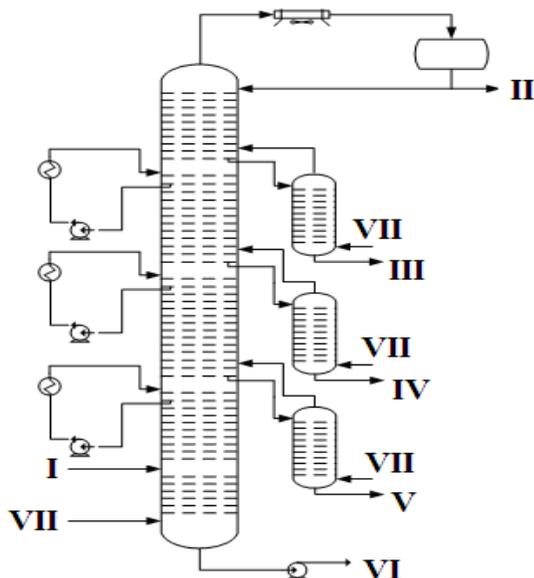
*The paper examines fractional compositions of output streams of a complex distillation column of the unit of primary oil refining, the efficiency of the column was evaluated, the mathematical model of a complex distillation column was created.*

**Keywords:** *composition of oil fractions, complex distillation column, kerosene, light diesel fuel, heavy diesel fuel, rectification efficiency.*

Важной задачей при производстве моторных топлив на предприятиях, осуществляющих переработку нефти, является обеспечение соответствия качества этих топлив принятым нормам и стандартам. Нормы

различных показателей разных марок керосина закреплены в ГОСТ 10227-86, для дизельного топлива – в ГОСТ 305-2013 и ГОСТ Р 52368-2005, для бензина – в ГОСТ 2084-77. В то же время необходимо стремиться к увеличению глубины переработки нефти, а также к максимизации прибыли предприятия. Решать эти проблемы необходимо комплексно.

Классический вариант первичной переработки нефти предполагает использование сложной ректификационной колонны с двумя боковыми отборами: керосин и дизельное топливо [1]. Однако на большинстве предприятий РФ используется несколько иная схема переработки: керосин отбирается так же, а дизельное топливо отбирается в два потока. Со второй стриппинг-секции отбирается легкое дизельное топливо, которое после гидроочистки соответствует зимнему дизельному топливу; с третьей – тяжелое дизельное топливо, из которого после дополнительной переработки будет получено летнее дизельное топливо. Конструкция такой колонны представлена на рис. 1 (цифрами обозначены I – исходная нефть, II – бензин, III – керосин, IV – легкое дизельное топливо, V – тяжелое дизельное топливо, VI – мазут, VII – перегретый водяной пар).



**Рис. 1. Технологическая схема сложной ректификационной колонны с тремя стриппинг-секциями**

В промышленности РФ большое значение имеет получение именно зимнего дизельного топлива в больших количествах, ввиду холодных климатических условий. Так возникает проблема модернизации производства для увеличения количества производимого зимнего дизельного топлива. Так же в настоящее время на одном нефтеперерабатывающем предприятии РФ стоит задача максимизации отбора авиационного керосина с установок АВТ. Однако типовая схема не обеспечивает должного уровня разделения и выхода продуктов. Значительное количество керосина уносится из колонны вместе с легким дизельным топливом, а, в свою очередь, большая часть легкого дизельного топлива попадает в тяжелое, и, впоследствии, является балластом других процессов нефтепереработки, например процессов депарафинизации. Типовые колонны, используемые на большинстве российских НПЗ, не могут решить данную проблему без каких-либо масштабных модернизаций [1].

Расчет материального баланса процесса разделения нефтей и широких нефтяных фракций в ректификационных колоннах представляет собой сложную и трудоемкую задачу. Итерационный порядок проведения таких расчетов известен, однако целесообразна будет его реализация в среде специальных программных пакетов на ЭВМ, что не всегда доступно. Для расчета процессов разделения нефтей применяется следующий метод: разбивка состава нефти на узкие фракции, каждая из которых далее будет рассматриваться как отдельный псевдокомпонент. Известный метод Б.Н. Михайловского для расчета материального баланса продуктовых потоков ректификации смесей подходит только для простых ректификационных колонн [2]. Однако, была предпринята попытка использования этого метода для расчета сложных ректификационных колонн с боковыми отборами [3]. В основе этого метода лежит предположение о том, что относительные летучести компонентов по высоте колонны не изменяются, и состав дистиллята, который можно рассчитать при бесконечном флегмовом числе и минимально необходимом числе теоретических тарелок, не изменяется, если перейти к рабочему числу тарелок и флегмовому числу, обеспечивающим такое же распределение ключевого компонента. В работе [3] было показано, что для учебных целей и предварительной оценки эффективности ректификационных аппаратов вполне возможно использование метода Михайловского.

В литературе приведено достаточное количество экспериментальных и расчетных данных по фракционному составу потоков сложной ректификационной колонны установки АВТ [1], однако эффективность разделения легкого и тяжелого дизельных топлив в стриппинг-секциях КЗ/2 и КЗ/3 на основании имеющихся литературных данных оценить невозможно.

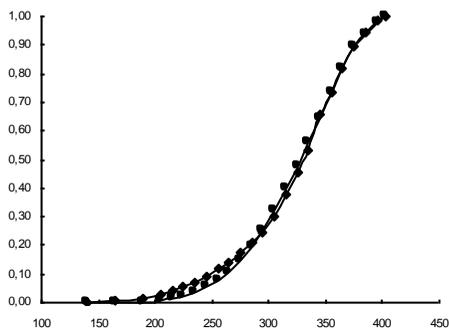
Для оценки эффективности разделения легкого и тяжелого дизельных топлив на типовых установках АВТ экспериментально были изучены составы основных потоков сложной ректификационной колонны на установке Automax 9100. Данные о составе фракции стриппинга К3/3 представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения состава фракции стриппинг-секции К3/3**

Интервалы выкипания фракций		Расчетные значения	Экспериментальные значения
НК	160	0,000	0,000
160	180	0,000	0,007
180	200	0,001	0,009
200	210	0,004	0,013
210	220	0,009	0,014
220	230	0,010	0,011
230	240	0,014	0,018
240	250	0,016	0,018
250	260	0,025	0,025
260	270	0,028	0,027
270	280	0,038	0,029
280	290	0,048	0,035
290	300	0,060	0,041
300	310	0,069	0,054
310	320	0,078	0,076
320	330	0,073	0,077
330	340	0,089	0,078
340	350	0,082	0,123
350	360	0,090	0,076
360	370	0,089	0,084
370	380	0,072	0,077
380	390	0,042	0,048
390	400	0,040	0,045
400	407	0,024	0,014
Итого		1,000	1,000

Методом наименьших квадратов путем подбора числа теоретических тарелок, необходимых для разделения фракций на стриппинг-секциях К3/2 и К3/3 с наиболее близкими к экспериментальным результатам значениями, было обнаружено, что подобное разделение может

быть обеспечено в колонне всего лишь с 0,6 минимальной теоретической тарелкой. На рис. 2 приведены кривые расчетных и экспериментальных составов фракции с секции КЗ/3, говорящие об определенной адекватности полученной модели. Эти данные представлены в табл. 1.



**Рис. 2. Кривые расчетных и экспериментальных составов кубового продукта стриппинга КЗ/3**

Теперь, учитывая результаты публикации [3], можно говорить о том, что мы имеем достаточно простую модель сложной ректификационной колонны типовой установки АВТ. Эту модель можно использовать для предсказания изменения состава продуктовых потоков при изменении каких-либо параметров работы колонны. Аналогичные результаты были нами получены и в среде программного пакета HYSYS, что говорит о надежности предлагаемого метода расчета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глаголева О.Ф.* Технология переработки нефти. Ч. 1. Первичная переработка нефти. М.: Химия, Колос С, 2007. 400 с.
2. *Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. Метод расчета и конструирования. 2-е изд. М.: Химия, 1971. 296 с.
3. Определение составов нефтяных фракций, образующихся при разгонке нефти в сложных ректификационных колоннах, на примере сложной колонны перегонки нефти установки АВТ / Д.С. Ефимов, О.А. Рогова, И.А. Медведева, А.В. Малинина, А.В. Тарасов // Шестьдесят восьмая региональная науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с межд. участием. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. С. 210

## ПОЛУЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТОВАРНЫХ БИТУМОВ

**А.А. Попов, А.В. Тарасов**

Научный руководитель – А.В. Тарасов, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается получение битума путем окисления гудрона на экспериментальной установке. Получен опытный образец битумной композиции и исследованы его физико-химические свойства.*

**Ключевые слова:** нефтяной битум, метод кольца и шара, пенетрация, дуктильность.

## OBTAINING OF MODERN COMMODITY BITUMEN

**A.A. Popov, A.V. Tarasov**

Scientific supervisor – A.V. Tarasov, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The process of bitumen oxidizing on laboratory unit was studied. Physico-chemical properties of obtained bitumen was measured.*

**Keywords:** petroleum bitumen, ring and ball method, penetration, ductility.

Одним из важнейших продуктов нефтепереработки в настоящее время являются различные сорта строительных и дорожных битумов. Низкое качество дорожных покрытий часто связано с низким качеством дорожных битумов.

Битум производят из тяжелых нефтяных остатков методами глубокого концентрирования или окисления. Битум выпускают в жидком, полутвердом и твердом виде. По назначению битум подразделяют на дорожный (вязкий марок БН, БНД и жидкий), строительный (марки БН), кровельный (БНК), изоляционный (БНИ), хрупкий (Б и Г), высокоплавкие мягчители (рубраксы) А-30 и А-10. Многочисленные марки битума отличаются друг от друга по температуре размягчения, хрупкости, глубине проникновения иглы (пенетрация), растяжимости (дуктильность), адгезии.

Температура хрупкости – это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно приложенной нагрузки. Температура хрупкости характеризует низкотемпературные свойства битума и поведение его в покрытии: чем она ниже, тем выше качество битума. Для дорожного битума температура хрупкости обычно составляет от минус 2 до минус 30 °С.

Температура размягчения – это температура, при которой битум из относительно твердого состояния переходит в жидкое.

Пенетрация косвенно характеризует степень вязкости битума. Она оценивается глубиной проникновения иглы в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме, обуславливающим способность иглы проникать в продукт, а продукт – оказывать сопротивление этому проникновению.

Растяжимость битума в стандартных условиях (при 25 °С) характеризует расстояние, на которое его можно вытянуть в нить до разрыва. Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум. Для высокоплавкого твердого битума растяжимость обычно невелика (20-50 мм), а для легкоплавкого она достигает 300 мм и более. Чем больше растяжимость битума, тем лучше склеивающие свойства (когезия). Когезию определяют как усилие (в Па), необходимое для отрыва двух стандартных пластин, склеенных между собой пленкой битума, друг от друга (при 25 °С).

Основным сырьём для производства битума в нашей стране являются остаточные продукты нефтепереработки: гудроны, асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки масляных фракций и др. Основным процессом производства битумов является окисление – продувка гудронов воздухом. Окисленные битумы получают в аппаратах периодического и непрерывного действия. Последние более экономичные и простые в обслуживании. Принцип получения окисленных битумов основан на реакциях уплотнения при повышенных температурах в присутствии воздуха, приводящих к увеличению концентрации асфальтенов, способствующих повышению температуры размягчения битумов, и смол, улучшающих адгезионные и эластичные свойства товарного продукта.

Остаточные битумы – мягкие легкоплавкие продукты, окисленные – эластичные и термостабильные. Битумы, получаемые окислением крекинг-остатков, содержат большое количество карбенов и карбоидов, которые нарушают однородность битумов и ухудшают их цементирующие свойства.

Основным потребителем нефтяных битумов является дорожное строительство, в настоящее время практически 90% производимого во всем мире объема товарных битумов потребляется дорожной отраслью. Специалисты разных государств сходятся во мнении, что нефтяной би-

тум является самым дешевым и наиболее универсальным материалом для применения в качестве вяжущего при устройстве дорожных покрытий.

Дорожные битумы российского и зарубежного производства принципиально различаются по качеству, что обусловлено различием нормативных требований к этому виду товарной продукции в нашей стране и за рубежом. Например, согласно межгосударственному ГОСТ 33133-2014 по физико-химическим показателям битумы должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 1.

**Таблица 1. Физико-химические показатели битумов**

Наименование показателя	Норма для битума марки			Метод испытания
	БНД 100/130	БНД 70/100	БНД 50/70	
1 Глубина проникания иглы при 25°С, 0,1 мм	101 – 130	71 – 100	51 – 70	По ГОСТ 33136
2 Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	45	47	51	По ГОСТ 33142
3 Растяжимость при 0°С, см, не менее	4,0	3,7	3,5	По ГОСТ 33136
4 Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-18	-16	По ГОСТ 33143
5 Температура вспышки, °С, не ниже	230	230	230	По ГОСТ 33141
6 Изменение массы образца после старения, %, не более	0,7	0,6	0,6	По ГОСТ 33140
7 Изменение температуры размягчения после старения, °С, не более	7	7	7	По ГОСТ 33140

В связи с изменениями требований к какому-либо показателю необходимо изменять состав смесей, а также рабочие параметры работы действующих установок, существующих на нефтеперерабатывающих заводах. В этом случае есть большая вероятность получения битума, не соответствующего действующему ГОСТу. Во избежание этого, например, на Ярославском нефтеперерабатывающем заводе ОАО «Славнефть – ЯНОС» существует экспериментальная установка малой загрузки, на которой можно получать битум, изменяя необходимые параметры, тем самым добиваясь (при возможности), интересующих физико-химических показателей.

На данной установке по плану работы исследовательской лаборатории был проведен опыт окисления гудрона с одной из установок ВТ

предприятия. В табл. 2 представлены некоторые экспериментальные параметры проведения опыта.

**Таблица 2. Параметры проведения опыта**

Время окисления, мин	Температура окисления, °С	Счетчик воздуха, л/(кг·ч)	Температура размягчения по кольцу и шару, °С	Образец для исследования
-	230	-	34,9	-
60	232	47,8	40,3	-
105	231	85,3	41,5	-
165	231	137,3	43,9	-
210	224	174,4	47,2	БНД 70/100
230	229	199,3	49,2	БНД 100/130
240	228	224,2	51,1	БНД 50/70

**Таблица 3. Физико-химические показатели экспериментально полученных образцов битума**

Наименование показателя	Норма для битума марки			Метод испытания
	БНД 100/130	БНД 70/100	БНД 50/70	
1 Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	80	97	71	По ГОСТ 33136
2 Температура размягчения по кольцу и шару, °С	49,2	47,2	51,1	По ГОСТ 33142
3 Растяжимость при 0 °С, см	3,9	4,3	4,6	По ГОСТ 33136

В ходе эксперимента температура поддерживалась на уровне  $(230 \pm 2)$  °С в соответствии с используемой технологией получения битумов. Через определенные интервалы времени производился отбор проб, которые исследовались на основные показатели битумов. В ходе первичных исследований анализировались температура размягчения полученных образцов с фиксацией скорости расходования воздуха и времени окисления. Наиболее востребованными дорожными битумами являются битумы марок БНД 50/70, БНД 70/100, БНД 100/130. С их показателями сравнивались свойства полученных образцов.

Все лабораторные испытания проводились неоднократно, полученные результаты усреднялись. Опыты с сильно расходящимися от

средних значений результатами отбрасывались. Значения таблиц 2, 3 говорят о том, что взятый на окисление образец гудрона позволяет получить, в зависимости от времени окисления, все три марки битумов по таким показателям, как температура размягчения и растяжимость. К сожалению, не все полученные образцы соответствуют нормам ГОСТ по такому показателю, как глубина проникновения иглы, отвечающему за вязкость товарного битума. В дальнейшем планируется исследовать влияние условий окисления битума на остальные показатели с целью оптимизации процесса его получения и выдаче рекомендаций к действующей установке.

В связи с наличием на предприятии технологических продуктов, не находящихся в настоящее время квалифицированного применения, целесообразно изучить возможность их использования при получении дорожных битумов.

## **КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА**

**Е.А. Медведева, Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина**

Научный руководитель – Г.В. Рыбина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Представлена комплексная методика анализа продуктов реакции карбоксилирования 1,2-эпоксициклопентана. Проведено усовершенствование разработанного ранее способа анализа для реакционной смеси, образующейся при синтезе циклопентенкарбоната. Подобраны условия для количественного определения содержания побочных продуктов методом газо-жидкостной хроматографии.*

**Ключевые слова:** 1,2-эпоксициклопентан, циклопентенкарбонат, галоид-гидрины циклопентена, химический анализ, хроматография

## **THE COMPREHENSIVE ANALYSIS METHOD OF CYCLOPENTENECARBONATE SYNTHESIS PRODUCTS**

**E.A. Medvedeva, G.Y. Taranenko, G.V. Rybina**

Scientific Supervisor – G.V. Rybina, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

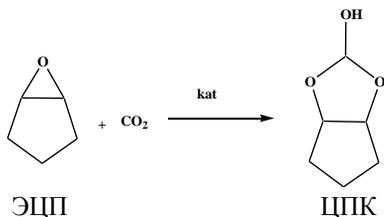
Yaroslavl State Technical University

*The comprehensive analysis method of cyclopentenecarbonate synthesis products was presented. An improvement of the previously developed analysis method for the reactional mixture formed in the cyclopentencarbonate synthesis. The conditions were selected for the quantitative determination of by-products by gas-liquid chromatography.*

**Ключевые слова:** 1,2-эпоксициклопентан, циклопентенкарбонат, галоид-гидрины циклопентена, химический анализ, хроматография

Алкиленкарбонаты используются в качестве растворителей высокомолекулярных соединений, как экстрагенты ароматических углеводородов и применяются для получения смол, пластификаторов, модификаторов, а также средств защиты растений [1].

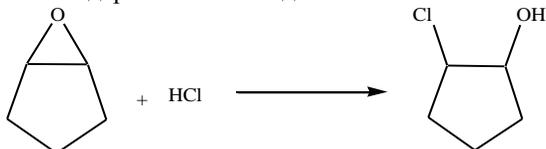
Одним из способов синтеза циклических органических карбонатов является взаимодействие соответствующих эпоксидов с  $\text{CO}_2$ . В литературе достаточно широко описано карбоксилирование алифатических  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{16}$ - [2], ациклических  $\text{C}_6$ - и  $\text{C}_8$ -эпоксидов [1]. На кафедре ХТОВ ЯГТУ разработан эффективный метод синтеза циклопентенкарбоната [3], обеспечивающий высокий выход целевого продукта при практически полной конверсии 1,2-эпоксидциклопентана. Реакция протекает в присутствии каталитической системы галогенид переходного металла — четвертичная аммониевая соль.



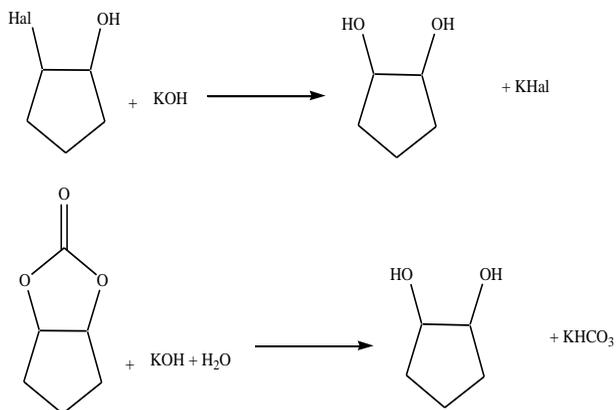
Показано, что наряду с 1,2-эпоксидциклопентаном (ЭЦП) и циклопентенкарбонатом (ЦПК) возможно образование побочных продуктов: 1,2-циклопентандиола (ЦПД), циклопентанона, циклопентенола, а также промежуточных 1,2-галоидгидринов.

В настоящей работе проведено адаптирование разработанного ранее [4] для алифатических алкиленкарбонатов способа количественного определения оксида олефина, галоидгидринов и циклокарбоната при их совместном присутствии для анализа реакционной смеси, образующейся в синтезе циклопентенкарбоната. Преимущество этого способа химического анализа заключается в возможности определения концентрации трех органических соединений при их совместном присутствии по результатам двух титрований одной навески.

Сущность метода заключается в том, что к навеске, содержащей указанные соединения, добавляют соляную кислоту в ацетоне, избыток которой визуальнo оттитровывают 0,1 М водным раствором гидроксида калия и рассчитывают содержание эпоксида.



Затем в этот же раствор приливают избыток 0,1 М водного гидроксида калия и проводят потенциометрическое титрование, по данным которого рассчитывают содержание галоидгидринов и циклокарбоната.



Установлено, что в отличие от алифатических алкиленкарбонатов, омыление которых полностью заканчивалось за 30 мин, количественный выход гликоля циклопентенкарбоната достигается лишь при продолжительности анализа не менее 60-70 мин. В виду ограниченной растворимости продуктов синтеза циклопентенкарбоната в воде анализ реакционной смеси требуется проводить в растворителе, в качестве которого можно использовать ДМФА, ДМАА.

Показано, что для осуществления гидролиза галоидгидринов циклопентена необходимо нагревание анализируемой смеси до 60-65 °С в течение 30 мин. Определить концентрацию 1-хлорциклопентантан-2-ола и 1-бромциклопентан-2-ола по отдельности не удастся (табл. 1).

**Таблица 1. Результаты анализа модельной смеси – раствор эпоксида, ХГД и БГД и ЦПК в ДМФА**

Анализ на эпоксид: температура 25 °С, продолжительность 60 мин;  
Анализ на циклокарбонат: температура 60 °С, продолжительность 30 мин.

Взято, мас. д., %				Найдено, мас. д., %		
ЦПК	1,2-ЭЦП	ХГД	БГД	ЦПК	1,2-ЭЦП	ХГД+ БГД
1,14	29,81	2,03	1,94	1,06±0,06	30,02±0,44	4,04±0,03
10,22	20,24	0,84	0,91	10,05±0,17	20,52±0,14	1,63±0,08
31,09	1,97	0,49	0,53	31,24±0,31	2,04±0,03	0,99±0,07

Побочные продукты синтеза: циклопентенол, циклопентанон и 1,2-циклопентандиол не оказывают влияния на точность химического анализа по описанной методике и могут быть количественно определены лишь методом газо-жидкостной хроматографии.

Основная трудность для хроматографического анализа заключалась в том, что эти вещества относятся к разным классам органических

соединений, обладают различной полярностью и близкой температурой кипения.

Методика отрабатывалась на хроматографе «Кристалл 3000.2» с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры. Удовлетворительные результаты анализа были достигнуты на колонке длиной 30 м с внутренним диаметром 0,7 мм, заполненной ПЭГ, нанесенным на Хроматон. Температура инжектора 250 °С, колонки 70 °С, детектора 250 С. Газ-носитель водород. Разметку выполняли с использованием прикладного программного обеспечения «Хроматек Аналитик 1.21». Времена удерживания составили: для циклопентанона 2,2 мин, циклопентенола 2,3 мин, 1-хлорциклопентантан-2-ола 8,1 мин, 1-бромциклопентан-2-ола 6,2 мин, 1,2-циклопентандиол 13,0 мин. Для учета различной чувствительности детектора по отношению к компонентам анализируемой смеси при обработке хроматограмм был использован метод внутренней нормировки с калибровочными коэффициентами. В качестве стандарта принят ундеканол-1. Проведены серии анализов на модельных и реакционных смесях, после чего результаты обрабатывались статистически.

Таким образом, разработана методика комбинированного анализа реакционной смеси, которая обеспечивает удовлетворительную точность во всем диапазоне концентраций исходных реагентов и продуктов синтеза циклопентенкарбоната.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Л.И. Касьян, А.О. Касьян, С.И. Оковитый, И.Н. Тарабара. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского ун-та. 2003. 516 с.
2. Рыбина Г.В. Синтез циклических карбонатов на основе эпоксидов C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> / Г.В. Рыбина, Л.И. Бобылева, С.С. Среднев // Журн. приклад. химии. 2003. 76(5). С. 870-871.
3. Efficient and selective coupling of carbon dioxide and 1,2-epoxycyclopentane catalyzed by CoCl<sub>2</sub>-quaternary ammonium salt system / G.Y. Taranenko, G.V. Rybina, A.V. Marchenko, A.E. Meshechkina // High-Tech in Chemical Engineering – 2016: Abstracts of XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists. M.: Moscow Technological University, 2016. P. 94.
4. Количественное определение оксида олефина, хлоргидрина и циклокарбоната при их совместном присутствии / Л.И. Бобылева, О.С. Козлова, Г.В. Рыбина, С.И. Крюков, Ю.А. Москвичев // Журн. аналит. химии. 2000. 55(10). С. 1102-1104.

**ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –ТЭАБ  
В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА**

**Г.Ю. Тараненко, Е.А. Медведева, К.А. Сорокина, Г.В. Рыбина**

Научный руководитель – Г.В. Рыбина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследована возможность повторного использования каталитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –ТЭАБ для реакции карбоксилирования 1,2-эпоксициклопентана. Показано, что кубовый остаток, полученный после ректификации продуктов реакции можно многократно использовать в качестве катализатора реакции.*

**Ключевые слова:** гексагидрат хлорида кобальта, тетраэтиламмоний бромид, 1,2- эпоксициклопентан, циклопентенкарбонат, рецикл катализатора.

**REUSABILITY OF THE CATALYST SYSTEM  
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -TEAB FOR THE SYNTHESIS  
OF CYCLOPENTENE CARBONATE**

**G.Y. Taranenko, E.A. Medvedeva, K.A. Sorokina, G.V. Rybina**

Scientific Supervisor – G.V. Rybina, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*We has been studied the possibility of reusing the catalytic system  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -TEAB for the carboxylation reaction of 1,2-epoxycyclopentane. It has been shown that the bottoms obtained after rectification of the reaction products can be reused as a reaction catalyst.*

**Keywords:** cobalt hexahydrate chloride, tetraethylammonium bromide, 1,2 epoxycyclopentane, cyclopentene carbonate, catalyst recycling.

Циклические карбонаты находят применение в качестве апротонных полярных растворителей, субстратов для синтеза высокомолекулярных веществ, как добавки для антифризов и пластификаторов [1].



ректификации. При попытке повторного использования активность большинства таких каталитических систем падает [6].

Ранее нами была разработана эффективная каталитическая система  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  –ТЭАБ позволяющая за 4 часа при температуре 130-150 °С и давлении диоксида углерода 1-4 МПа достигать конверсии 1,2-эпоксидциклопентана и селективности по циклопентенкарбонату на уровне 97-99 % (таблица 1).

**Таблица 1. Показатели реакции ЭЦП с  $\text{CO}_2$  в присутствии катализатора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и/или ТЭАБ**

Температура 150 °С, давление диоксида углерода 2 МПа, концентрация, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0,1; ЭЦП 11,4; мольное соотношение  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  : ТЭАБ 1:1, продолжительность реакции 2 ч

Катализатор	Конверсия ЭЦП, %	Селективность <sup>1)</sup> , %	
		ЦПК	Циклопентадиол (ЦПД)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	6,21	6,20	36,76
ТЭАБ	34,94	88,49	0,38
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ -ТЭАБ	82,34	97,01	1,28
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ –ТЭАБ <sup>2)</sup>	99,37	97,34	2,81

- 1) Побочными продуктами являются циклопентанон, циклопентенол и высококипящие продукты;
- 2) Концентрация ЭЦП 2,8 моль/дм<sup>3</sup>, растворитель ДМФА.

Из представленных данных следует, что совместное использование  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  и ТЭАБ ведет к значительному увеличению эффективности каталитической системы. Проведение реакции в присутствии апротонного растворителя повышает активность катализатора, но существенно уменьшает количество получаемого продукта с единицы объема реактора.

Целью работы являлось исследование возможности повторного использования разработанной каталитической системы без дополнительной регенерации.

Полученная в выбранных условиях реакционная смесь синтеза ЦПК была подвергнута ректификации под вакуумом с целью выделения целевого продукта. Из фракции, отобранной при  $t = 140-165$  °С,  $p = 35$  мм рт. ст. отмывкой водой, был выделен ЦПК с чистотой 99,9 %.

Показано, что кубовый остаток, полученный после ректификации продуктов реакции и содержащий кобальт в количестве близком к исходному, можно многократно использовать в качестве катализатора карбоксилирования 1,2-эпоксидциклопентана (табл. 2).

**Таблица 2. Показатели реакции ЭЦП с CO<sub>2</sub> при многократном использовании кубового продукта в качестве катализатора реакции**

Температура 150 °С, давление CO<sub>2</sub> 2,0 МПа, концентрация CoCl<sub>2</sub> 0,012 моль/дм<sup>3</sup>, продолжительность реакции 2 ч

Цикл работы кубового продукта	Конверсия ЭЦП, %	Селективность, %		
		ЦПК	ЦПД	высокипящие продукты
1	93,6	99,8	1,11	0,01
2	93,0	99,7	1,31	0,08
3	92,5	99,4	0,92	0,18
5	92,0	99,2	0,92	0,20
8	91,4	99,1	0,83	0,26

Как видно из представленных данных, применение катализатора в виде кубового продукта привело к увеличению конверсии ЭЦП до 93,6 % (I цикл). Однако, накопление незначительного количества полипродуктов в каждом цикле приводит в дальнейшем к снижению конверсии ЭЦП (таблица 2). Прирост содержания полипродуктов идет пропорционально количеству циклов. Найдено, что для их удаления необходимо выводить из системы часть кубового продукта, а потери компенсировать внесением в исходную смесь свежего катализатора. Это позволило поддерживать его высокую активность на протяжении 10 циклов работы. Полученные результаты позволяют рекомендовать для промышленной отработки непрерывный процесс синтеза ЦПК карбоксилированием ЭЦП в присутствии каталитической системы CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O и ТЭАБ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chlorine-free catalysts for green synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide / Rui Li, Xin Tong, Xiaofang Li, Changwen Hu // *Pure Appl. Chem.* 2012. 84. P. 621–636.
2. *Darensbourg Donald J.* An Efficient Method of Depolymerization of Poly(cyclopentene carbonate) to Its Comonomers: Cyclopentene Oxide and Carbon Dioxide // *Macromolecules.* 2013. 46. P. 5850–5855.
3. Пат. 67357 Израиль А. Preparation of cyclic 1,2-cis-diols from cyclic 1,2-epoxides / *Reinhold Cohn* [и др.]. 28.02.1986.
4. Synthesis of cyclic alkylene carbonates at low temperatures and pressures / Vendelín Macho, Milan Králík, Milan Olšovský, Jana Horniaková, Dušan Mravec // *Petroleum & Coal.* 2008. 50(1). P. 30-38.
5. *Darensbourg Donald J.* Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and // *Chem. Rev.* 2007. 107. P. 2388–2410.
6. *Büttner H.* Bifunctional one component catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides / H. Büttner, K. Lau, A. Spannenberg, T. Werner // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. P. 459–467.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА  
ЦИКЛОПЕНТЕНКАРБОНАТА В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИЗАТОРА  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — ТЭАБ**

**А.В. Марченко, Г.Ю. Тараненко, А.В. Решихина, Г.В. Рыбина**

Научный руководитель – Г.В. Рыбина, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Изучены кинетические закономерности карбоксилирования окиси циклопентена в циклопентенкарбонат в присутствии ТЭАБ и/или  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка по эпоксиду и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , имеет второй порядок по ТЭАБ и не зависит от давления  $\text{CO}_2$ . Показано, что при температуре от 110 до 160 °С данная реакция подчиняется уравнению Аррениуса, энергия активации составляет  $(66,7 \pm 9,92)$  кДж/моль.*

**Ключевые слова:** 1,2-эпоксициклопентан, циклопентенкарбонат, порядок реакции, энергия активации.

**KINETICS OF CYCLOPENTENCARBONATE SYNTHESIS  
IN THE PRESENCE OF CATALYST  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — TEAB**

**A.V. Marchenko, G.Yu. Taranenko, A.V. Reshikhina, G.V. Rybina**

Scientific Supervisor – G.V. Rybina, Candidate of Chemicals  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The kinetic mechanisms of cyclopentene oxide carboxylation to cyclopentencarbonate in the presence of TEAB and/or  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  have been studied. It has been established that the reaction rate is subject to the first order equation in terms of epoxide and  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , has the second order per TEAB and does not depend on  $\text{CO}_2$  pressure. It has been shown that at temperature from 110 to 160 °С this reaction proceeds according to Arrhenius equation, energy activation comprises  $(66.7 \pm 9.92)$  kJ/mol.*

**Keywords:** 1,2-epoxycyclopentane, cyclopentencarbonate, order of reaction, energy of activation

Циклопенткарбонат и вещества, получаемые на его основе весьма перспективны в качестве мономеров для полимерных композиций, в качестве синтонов для синтеза биологически активных веществ и фармацевтических препаратов [1].

Перспективным способом получения циклопентенкарбоната является каталитическое карбоксилирование 1,2-эпоксициклопентана [1].

Предварительными исследованиями было показано, что в присутствии ТЭАБ и/или  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , под постоянным давлением  $\text{CO}_2$  от 2,0 до 4,5 МПа и температуре от 150-160 °С, без растворителя или в среде ДМФА, в течение 2,0–4,0 ч удается получить циклопентенкарбонат с селективностью 98-99 % при практически полной конверсии эпоксида.

Известно, что знание кинетических закономерностей реакции открывает возможность эффективного управления химическими процессами и является одним из основных методов исследования механизма реакции.

В настоящей работе изучены кинетические закономерности карбоксилирования окиси циклопентена в циклопентенкарбонат в присутствии выбранных катализаторов.

Анализ полученных данных показал, что при проведении реакции в присутствии бинарной каталитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — ТЭАБ и ДМФА скорость синтеза циклопентенкарбоната существенно возрастает (табл. 1).

**Таблица 1. Зависимость константы скорости карбоксилирования 1,2-эпоксициклопентана от природы катализатора**

Температура 150 °С, давление  $\text{CO}_2$  2,0 МПа, начальная концентрация эпоксида 10,1 моль/дм<sup>3</sup>

Концентрация, моль/ дм <sup>3</sup>		$k \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ТЭАБ	
0,093	0,000	0,0006±0,0001
0,000	0,093	0,0494±0,0097
0,088	0,090	1,2110±0,1350
Проведение реакции в среде ДМФА*		
0,100	0,000	0,0018±0,0003
0,000	0,094	0,0687±0,0106
0,094	0,098	2,6412±0,2871

\* - нач. концентрация 1,2-эпоксициклопентана 2,72 моль/дм<sup>3</sup>

Установлено, что общий порядок реакции взаимодействия окиси циклопентена с  $\text{CO}_2$  равен единице. Дифференциальным методом по расходованию 1,2-эпоксициклопентана найдены частные порядки по реагентам и катализатору.

Определение порядка реакции по  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проводилось изменением начальных скоростей при различной его концентрации, величина

которой варьировалась от 0,0046 до 0,0451 моль/дм<sup>3</sup>. При температуре 150 °С, давлении CO<sub>2</sub> 2,0 МПа и начальной концентрации 1,2-эпоксидциклопентана 10,1 моль/дм<sup>3</sup> наблюдается линейное изменение скорости реакции. Аналогичным образом найдено, что синтез циклопентенкарбоната имеет второй порядок по ТЭАБ.

Экстраполяция полученных зависимостей до нулевой концентрации катализатора показала, что некаталитическая реакция карбоксилирования 1,2-эпоксидциклопентана практически невозможна.

Скорость исчерпывания 1,2-эпоксидциклопентана подчиняется кинетическому уравнению первого порядка независимо от используемой каталитической системы и наличия растворителя. Для определения временного порядка по 1,2-эпоксидциклопентану дифференциальным методом были найдена скорость реакции при различной текущей концентрации эпоксида и построена зависимость  $\ln W_t = f(\ln C_t)$ . Было установлено, что временной порядок реакции карбоксилирования 1,2-эпоксидциклопентана составляет  $n_t = 0,99$ . Это означает, что ингибирующего воздействия целевого циклопентенкарбоната и побочного продукта - 1,2-циклопентандиола на скорость реакции в присутствии CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O- ТЭАБ не наблюдается.

Зависимость начальной скорости расходования диоксида углерода была исследована в интервале от 1,0 до 4,5 МПа. Полученный порядок реакции по CO<sub>2</sub> равен 0. Независимость скорости карбоксилирования 1,2-эпоксидциклопентана от давления диоксида углерода обусловлена постоянством его давления, поддерживаемым при проведении синтеза.

Влияние температуры на карбоксилирование 1,2-эпоксидциклопентана в присутствии каталитической системы CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O— ТЭАБ исследовали в интервале от 110 до 160 °С. Показано, что данная реакция подчиняется уравнению Аррениуса, энергия активации составляет (66,7±9,92) кДж/моль. Найдено значение предэкспоненциального множителя  $k_0 = 6,2 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}$ .

Уравнение, описывающее скорость карбоксилирования 1,2-эпоксидциклопентана в циклопентенкарбонат на каталитической системе CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O-ТЭАБ имеет следующий вид:

$$W = k_{эф} \cdot C_{эн} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot C_{эн} = 6,17 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-666593,4}{RT}} \cdot C_{эн}$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тараненко Г.Ю. Выбор каталитической системы для синтеза циклопентенкарбоната карбоксилированием 1,2-эпоксидциклопентана [Электронное издание] / Г.Ю. Тараненко, Г.В. Рыбина // 69 Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с межд. участием: сб. материалов Ярославль: Изд. дом ЯГТУ, 2015. С. 242–245.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТИЛИДЕН-ЦИКЛОПЕНТАНОНА

**Ю.О. Полозуко, А.Е. Мешечкина**

Научный руководитель – А.Е. Мешечкина, канд. хим. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследована возможность получения эпоксида 2-циклопентилиден-циклопентанона с помощью различных окислителей: гидропероксида изопропилбензола, м-хлорпероксибензойной кислоты и водных растворов пероксида водорода. Показано, что целевой 11-оксодиспиро[4.0.4.1]ундекан-4-он может быть получен с выходом до 60 %. Он является высокорекреационноспособным соединением и подвергается вторичным превращениям.*

**Ключевые слова:** эпоксидование, 2-циклопентилиден-циклопентанон, пероксид водорода, гидропероксид изопропилбензола

## USING DIFFERENT OXIDANTS FOR THE EPOXIDATION OF CYCLOPENTYLIDEN-CYCLOPENTANONE

**Yu.O. Polozuko, A.E. Meshechkina**

Scientific Supervisor – A.E. Meshechkina, Candidate of Chemicals  
Sciences, Associate Professor

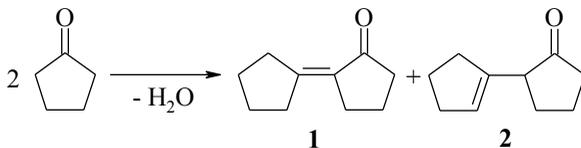
Yaroslavl State Technical University

*The possibility of obtaining epoxide from 2-cyclopentylidene-cyclopentanone using various oxidants: isopropylbenzene hydroperoxide, m-chloroperoxybenzoic acid and hydrogen peroxide solutions was examined. It has been proven that target 11-oxodispiro[4.0.4.1]undecane-4-one can be obtained with the 60% yield. It is a highly reactive compound. This compound can be sustained secondary transformations.*

**Key words:** epoxidation, 2 cyclopentyliden-cyclopentanone, hydrogen peroxide, isopropylbenzene hydroperoxide

Циклопентилиден-циклопентанон является одним из побочных продуктов при получении циклопентанона, довольно широко используе-

мого растворителя. Этот бициклический кетон может существовать в двух изомерных формах:

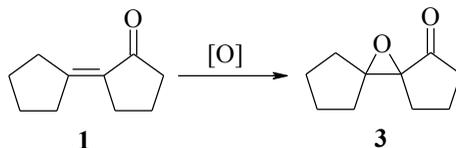


2-циклопентилиден-циклопентанон (соединение **1**) и некоторые его производные обладают приятным запахом, что позволяет использовать их в парфюмерной промышленности в качестве отдушек [1]. Так, сам он имеет сладкий ментоловый аромат и добавляется в зубные пасты и некоторые другие средства. Окислением двойной связи данного кетона можно получать его эпоксидные производные, обладающие высокой реакционной способностью, и другие кислородсодержащие соединения, которые, возможно, также будут иметь свойства душистых веществ.

В соединении **1** двойная связь и кетогруппа имеют сопряжение, что понижает его реакционную способность в реакциях электрофильного присоединения. Согласно [2] соединение **1** является более устойчивым и образуется в количестве более 90 % от общего выхода этих двух кетонов. Это было подтверждено нами методами газовой хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопии.

В настоящее время для промышленного получения эпоксидов используются несколько типов реагентов: кислород, органические гидропероксиды и надкислоты, водные растворы пероксида водорода, а также существует целый ряд лабораторных методик.

Эпоксидным производным соединения **1** является 11-оксодиспиро[4.0.4.1]ундекан-4-он (соединение **3**):



Для подобных **3** эпоксиспироциклоалканов характерна высокая склонность к изомеризации и раскрытию эпоксидного цикла, чему способствует повышение температуры и кислая среда [3].

Эпоксид **3** был получен нами окислением бициклического кетона **1** м-хлорпероксибензойной кислотой в среде хлороформа, а также эпоксидированием **1** водно-спиртовым раствором пероксида водорода в щелочной среде. В обоих случаях выход эпоксида на загруженный бицикличе-

ский кетон составил около 60 %. Однако, к сожалению, выделить в чистом виде его не удалось. Недостатком обоих методов является использование сильно разбавленных растворов и длительное время процесса.

Ранее нами был предложен метод получения 1,2-эпоксидциклопентана эпоксидированием циклопентена водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа [4], а в статье [2] подобный метод использовался для окисления другого бициклического кетона – циклогексилиден-циклогексанона. Поэтому представляло интерес распространить данную методику на получение эпоксида **3**.

Нами было проведена реакция эпоксидирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона **1** водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа при температурах от 50 до 65 °С. Процесс протекает при атмосферном давлении в присутствии катализатора, образующегося непосредственно в реакторе из  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и пероксида водорода. В качестве растворителя для органической фазы использовался ксилол, межфазный катализатор – Adogen 464, pH водной фазы 2,5.

При температуре 50 °С и небольшом избытке пероксида водорода по отношению к кетону, за 4 часа не удалось достичь конверсии кетона 50 %, при этом доля неселективного распада пероксида водорода достигла 62,8 %. При повышении температуры до 65 °С и увеличении соотношения  $\text{H}_2\text{O}_2$  : кетон **1**, конверсия кетона увеличивается до 75 %, но выход целевого эпоксида **3** остается относительно невысоким, не более 35 %.

Среди побочных продуктов были идентифицированы глутаровая и кетоглутаровая кислоты. Также возможны такие побочные реакции эпоксида **3**, как изомеризация его в дикетон или же дегидратация.

Другим возможным методом для получения эпокиспироциклоалканов является использование органических гидропероксидов [3], успешно применяемых в промышленности основного органического синтеза.

Нами была проведена реакция эпоксидирования циклопентилиденциклопентанона гидропероксидом изопропилбензола (ГПИПБ) в среде ксилола при 2-4-кратном избытке исходного кетона и температурах от 70 до 130 °С. В качестве катализатора использовался ацетилацетонат молибдена.

При 130 °С за 1,5 ч достигается конверсия ГПИПБ 99,6 %, однако селективность по эпоксиду составила всего 6,9 %. Газо-хроматографический анализ продуктов реакции показал отсутствие признаков неселективного распада ГПИПБ, а это значит, что весь образовавшийся эпоксид претерпел вторичные превращения под действием высокой температуры. Снижение температуры до 70 °С значительно замедлило скорость эпоксидирования. Так, за 4 часа конверсия ГПИПБ составила всего 45 %, однако селективность по целевому эпоксиду увеличилась до 30,1 %.

Таким образом, показана возможность получения эпоксида 2-циклопентилиден-циклопентанола с использованием двух доступных окислителей – пероксида водорода и гидропероксида изопропилбензола. Полученный 11-оксодиспиро[4.0.4.1]ундекан-4-он обладает высокой реакционной способностью и подвергается деструкции или ряду последовательных дальнейших превращений, что затрудняет его выделение в чистом виде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 5776884 США, МПК<sup>6</sup> А 61 К 7/46. Cyclopentylidene-cyclopentanol in reagent / A. Martin. Заявл. 01.11.1996; опубл. 07.07.1998. 3 с.
2. Пай З.П. Каталитическое эпоксирирование пероксидом водорода  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных бициклических кетонов / З.П. Пай, П.В. Бердникова, А.А. Носиков // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, вып. 12. С. 2022-2025.
3. Касьян Л.И. Алициклические эпоксидные соединения. Методы синтеза / Л.И. Касьян, М.Ф. Сеферова, С.И. Оковитый. Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та. 2003. 208 с.
4. Синтез 1,2-эпоксициклопентана и (или) 1,2-циклопентандиола окислением циклопентена водным раствором пероксида водорода / Л.В. Мельник, А.Е. Мещечкина, Г.В. Рыбина, С.С. Среднев, Ю.А. Москвичев, О.С. Козлова // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 348-352.

## **РАЗРАБОТКА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ**

**В.Д. Тихомиров, М.С. Красикова, В.В. Соловьев**

Научный руководитель - В.В. Соловьев, канд. техн. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработка способа получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства экологически чистой, безвредной и биоразлагаемой смазочно-охлаждающей жидкости.*

**Ключевые слова:** смазочно-охлаждающая жидкость, олеиновая кислота, минеральные масла.

## **DEVELOPMENT BIODEGRADABLE CUTTING FLUID**

**V.D. Tikhomirov, M.S. Krasikova V.V. Solovyev**

Scientific Supervisor - V.V. Solovyev, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Process for the preparation and implementation of and follow-up industrial production of environmentally friendly, harmless and biodegradable cutting fluid.*

**Keywords:** cutting fluid, oleic acid, mineral oils.

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) являются обязательными элементами большинства технологических процессов обработки металлов резанием и давлением [1]. Эти процессы характеризуются большими статическими и динамическими нагрузками, высокими температурами, воздействием обрабатываемого материала на режущий инструмент, штамповочное и прокатное оборудование [2]. В этих условиях основное назначение СОЖ – понизить температуру, силовые параметры обработки и износ режущего инструмента, штампов и валков; обеспечить удовлетворительное качество обработанной поверхности [3]. Помимо этого смазочно-охлаждающие жидкости должны отвечать гигиеническим, эко-

гическим и другим требованиям, обладать комплексом антикоррозионных, моющих, антимикробных и других эксплуатационных свойств [4].

Большинство машиностроительных предприятий широко используют смазочно-охлаждающие жидкости в своих технологических циклах. Причем подавляющая доля потребляемых СОЖ (более 95 %) являются маслосодержащими жидкостями, которые образуют в воде устойчивые микроэмульсии или прозрачные растворы, называемые эмульсолами [5].

Вторым важным недостатком используемых масляных СОЖ является то, что доля минерального масла в концентратах СОЖ и эмульсиях составляет более 80 %. Эти масла практически не подвергаются биологическому разложению, а после отработки на их обычно сбрасывают в накопительную систему заводов, тем самым, загрязняя окружающую среду. В этой связи разработка оптимальных составов СОЖ, которые удовлетворяли бы технологическим, экологическим и иным требованиям, представляет в современной химической технологии одну из важнейших задач стоящих перед отраслью.

Целью настоящей работы является разработка способа получения, а также внедрение и последующая организация промышленного производства биоразлагаемой СОЖ, которая по своим свойствам была бы не хуже ее минерально-масляных аналогов.

### **Экспериментальная часть**

Методика эксперимента

#### **1. Реакция этерификации**

Реакция этерификации метилового спирта (МС) талловым маслом (ТМ) с целью получения метиловых эфиров таллового масла (МЭТМ).

#### **2. Получение эмульсолов**

Мыла и метиловые эфиры таллового масла (МЭТМ) в заданном соотношении загружались в стеклянный реактор при температуре 25 °С и перемешивались 30 минут. В полученную смесь вводили индустриальные масла с присадкой и перемешивали еще 30 минут.

Реакционную массу анализировали на внешний вид, стабильность при низких температурах и хранении.

### **Химическая часть**

В предыдущих работах на кафедре ХТОВ были проведены исследования по синтезу СОЖ (эмульсолов) на основе минерального масла И-20, триэтаноламина (ТЭА), олеиновой кислоты и других ингредиентов.

Были синтезированы эмульсолы под марками Э-1, Э-2, Э-3, Э-4, в которых в качестве основы использовалось минеральное масло. Их состав приведен в таблицах 1-4. Основные компоненты и методики приготовления СОЖ являлись стандартными [5].

**Таблица 1. Состав эмульсола Э-1***Массовые доли в процентах*

Асидол масляный				Минеральное масло	Спирт изопропиловый	Вода	Едкий натр
Всего	в том числе						
	нафтеновых кислот	связанных (мыла)	свободных				
24-28	10-12	7,5-7,8	2,5-4,2	76-78	1,5-2,5	6,5-7,5	По расчету

**Таблица 2. Состав эмульсола Э-2***Массовые доли в процентах*

Олеиновая кислота	Канифоль	Минеральное масло	Спирт изопропиловый	Вода	Едкий натр
6-10	7-10	75-80	3-4	3-7	По расчету

**Таблица 3. Эмульсол Э-3 на асидоле спиртовом***Массовые доли в процентах*

Асидол масляный	Раствор каустической соды	Спирт изопропиловый	Вода	Минеральное масло
20	4	2,5	До 4	Остальное

**Таблица 4. Эмульсол-сырец Э-4 на асидоле бесспиртовом***Массовые доли в процентах*

Асидол масляный		Раствор каустической соды	Вода	Минеральное масло
Всего	в т. ч., свободные и связанные кислоты			
14-16	6-9	2,3-2,8	2-4	остальное

Все синтезированные эмульсолы были проверены в опытно-промышленных условиях и показали хорошие результаты, связанные с процессом обработки металлических деталей и механизмов.

Однако биологическая разлагаемость этих эмульсолов не удовлетворяла сегодняшним требованиям машиностроительных предприятий. Поэтому следующим этапом работы был поиск путей улучшения биоразлагаемости СОЖ, которые, по нашему мнению, достигается путем введения в основной концентрат либо жирных кислот растительных масел, либо в виде их сложных алифатических эфиров.

С этой целью исследовалось влияние массовой доли таллового масла в смеси с базовым минеральным маслом И-20. В результате эксперимента было опробовано введение метилового эфира таллового масла

массой 10, 20, 30, 40 и 50 % по отношению к массе нефтяного минерального масла И-20. Содержание олеиновой кислоты и триэтаноламина при исследовании не меняли. В качестве функции отклика выбиралась эмульгирующая способность эмульсола создавать устойчивые эмульсии.

**Таблица 5. Влияние массовой доли вводимых метиловых эфиров таллового масла на качество СОЖ**

Соотношение масло : эфир, мас. доли, %	Цвет эмульсола	Цвет эмульсии	Время рас- слаивания
90:10	Светло-коричневый	Бело-желтый	5 минут
80:20	Светло-коричневый	Бело-желтый	15 минут
70:30	Светло-коричневый	Белый	1 час
60:40	Светло-коричневый	Белый	20 часов
50:50	Светло-коричневый	Белый	48 часов

Как видно из приведенных данных, увеличение массовой доли метиловых эфиров растительного масла приводит к улучшению свойств эмульсии. Это вероятно связано с тем, что сами эфиры жирных кислот таллового масла обладают эмульгирующей способностью, и, чем больше их концентрация в смеси, тем качество эмульсии становится лучше.

Однако большое содержание эфиров экономически не выгодно, и поэтому дальнейшие исследования были направлены на получение устойчивых эмульсий при массовой доле эфиров в смеси с минеральным маслом не более 20 %. Как показали предварительные исследования, наиболее благоприятные к образованию эмульсий эфиры могут быть синтезированы с техническим талловым маслом при низких температурах проведения процесса этерификации. В дальнейшем они и были применены в качестве базовых масел и их алифатических эфиров для получения опытных партий эмульсолов. Состав первой партии опытного эмульсола представлена в таблице 6.

**Таблица 6. Углеводородный состав опытного эмульсола**

*В килограммах*

Компоненты				
Минеральное масло И-20	Метиловый эфир таллового масла	Олеиновая кислота	ЖКТМ	ТЭА
8,1-8,2	0,9-1,0	0,7-0,8	0,4-0,5	1,0-1,1

После смешивания всех основных компонентов при температуре 25 °С получился эмульсол темно-коричневого цвета, однако проба на

эмульгирующую способность оказалась отрицательной. Это, вероятно, было связано с тем, что при использовании метиловых эфиров кислот таллового масла содержание триэтаноламина в составе оказалось избыточным. В дальнейших исследованиях количество ТЭА уменьшалось, и была разработана рецептура, приведенная в таблице 7.

**Таблица 7. Углеводородный состав эмульсола с уменьшенным содержанием ТЭА**

*В килограммах*

Компоненты				
Минеральное масло И-20	Метиловый эфир таллового масла	Олеиновая кислота	ЖКТМ	ТЭА
8,1-8,2	0,9-1,0	0,7-0,8	0,4-0,5	0,6-0,7

Такая рецептура дала возможность получить эмульсол светло-коричневого цвета по сравнению с предыдущим эмульсом избытком ТЭА.

Контрольный опыт на устойчивость водной эмульсии с массовой долей полученного эмульсола 3 % показал, что она устойчива в течение 48 часов и имеет белый не темнеющий со временем цвет. Полученный эмульсол отличался лучшей биоразлагаемостью по сравнению с базовыми образцами (Э-1, Э-2, Э-3, Э-4), однако в его состав входила олеиновая кислота, вводимая дополнительно в систему для создания эмульгирующей способности.

В этой связи следующим этапом настоящей работы явились исследования связанные с возможностью замены технической олеиновой кислоты жирными кислотами таллового масла или самим талловым маслом, тем более, что в последнем содержится значительное количество не только олеиновой кислоты, но и соляных кислот, которые тоже могут выступать в качестве эмульгатора при производстве СОЖ.

### **Заключение**

1. Показана возможность применения жирных кислот таллового масла для получения эмульсолов. Эмульгатор на основе ЖКТМ и индустриального масла И-20 позволяет получать качественный эмульсол.

2. Исследовано влияние содержания сложных эфиров в эмульсоле на его качество. Показано, что наиболее стойкие эмульсии образуются при содержании эфиров жирных кислот 50 % от массы основного концентрата. Разработаны научные основы приготовления рецептуры смазочно-охлаждающей жидкости на основе минерального масла, метиловых эфиров таллового масла, жирных кислот таллового масла, триэтаноламина и олеиновой кислоты.

3. Все синтезированные эмульсолы, на базе минерального масла с добавками эфиров жирных кислот таллового масла, были проверены в

опытно-промышленных условиях и показали положительные результаты, связанные с процессом обработки металлических деталей и механизмов, а их биологическая разлагаемость удовлетворяла современным требованиям современных машиностроительных предприятий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием : справочник / под общ. ред. С. Г. Энтелеса, Э. М. Берлинера. 2-е изд. М. : Машиностроение, 1995. 496 с.
2. Бердичевский Е. Г. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки для обработки материалов : справочник. М.: Машиностроение, 1984. 224 с.
3. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справочник / под общ. ред. В. М. Школьников. М. : Издат. центр «Техинформ», 1999. 596 с.
4. СП 3935-85. Санитарные правила при работе со смазочно-охлаждающими жидкостями и технологическими смазками. М. : Минздрав СССР, 1985.
5. Ошер Р. Н. Производство и применение СОЖ / под ред. П. А. Ребиндера. М., 1963. 222 с.

## **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

**К.С. Выборнова, Л.М. Соболева, Е.И. Филимонова,  
В.В. Соловьев**

Научный руководитель – Е.И. Филимонова, канд. техн. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Предложены условия для извлечения концентрата неомыляемых веществ из таллового масла.*

*Ключевые слова: талловое масло, жирные кислоты таллового масла, смоляные кислоты, неомыляемые вещества, нейтрализация, экстракция.*

## **PROCESS FOR EXTRACTING OF UNSAPONIFIABLE SUBSTANCES CONCENTRATE FROM TALL OIL**

**K.S. Vybornova, L.M. Soboleva, E.I. Filimonova, V.V. Solovyov**

Scientific Supervisor – E.I. Filimonova, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Conditions for extracting of unsaponifiable substances concentrate from tall oil are proposed.*

*Keyword: tall oil, tall oil fatty acids, resin acids, unsaponifiable substances, neutralization, extraction.*

Талловое масло занимает важное место среди продуктов сульфатно–целлюлозного производства. Его получают путем сернокислого разложения сульфатного мыла. Выход таллового масла составляет от 45 до 55 % от массы исходного сульфатного мыла [1].

Групповой состав таллового масла [1] представлен в табл. 1.

Талловое масло используется для получения:

- талловой канифоли;
- жирных талловых кислот;
- дистиллированного таллового масла.

**Таблица 1. Групповой состав таллового масла**

Группа веществ	Массовая доля, %
Смоляные кислоты	20 - 50
Высшие жирные кислоты	25 - 75
Нейтральные вещества	15 - 40
Гидроксикислоты	3 - 10

Характеристика талловых продуктов [1] приведена в табл. 2.

**Таблица 2. Характеристика талловых продуктов**

Массовая доля, %	Талловая канифоль	Жирные кислоты	Дистиллированное талловое масло
Смоляные кислоты	80-95	1-3	12-45
Жирные кислоты	3-8	93-97	64
Нейтральные вещества	3-9	2-5	3-5

Данные продукты в качестве примесей содержат неомыляемые вещества, которые ухудшают их потребительские свойства. В то же время соединения, содержащиеся в неомыляемых веществах, находят квалифицированное применение.

Состав нейтральных веществ таллового масла существенно зависит от породы и места произрастания древесины. Основную долю неомыляемых веществ в любом талловом масле составляют стеринны и ди-терпеновые спирты (от 70 до 76 %) [2].

По сравнению с другими растительными маслами [1], содержание стериннов в талловом масле заметно выше (табл. 3).

**Таблица 3. Содержание суммы стериннов в природных источниках**

Природные источники	Содержание, мас. доля, %
Кукурузное масло	0,6 - 0,8
Льняное масло	0,2 - 0,4
Талловое масло	2,5 - 12,5

Целью работы являлось изучение процесса извлечения концентрата неомыляемых веществ из таллового масла.

В качестве исходного сырья использовалось масло талловое сырое, ТУ 13-0281078-119-89, со следующими показателями: кислотное число 125,6 мг КОН/г; число омыления – 136,1 мг КОН/г; йодное число – 144,4 г I<sub>2</sub>/100 г. Состав используемого таллового масла, массовая доля, %: жирные кислоты – 39,65; смоляные кислоты – 30,00; неомыляемые вещества – 27,35; вода – 3,00.

В работе предлагается провести нейтрализацию жирных и смоляных кислот, содержащихся в талловом масле, раствором щелочи. В каче-

стве реагента выбран раствор гидроксида калия с массовой долей 10 % (так как калиевые мыла имеют лучшую растворимость в воде, чем натриевые). В реакционную смесь добавлялся деэмульгатор - изопропиловый спирт - 15 % от массы таллового масла. Реакция проводилась при температуре 80 °С, массовом соотношении талловое масло : раствор гидроксида калия 1 : 2, молярном соотношении кислоты : гидроксид калия 1 : 1,5, в течение 8 ч. Содержание неомыляемых веществ в мыле составило 8,4 %. Проведены балансовые опыты.

Выделение концентрата неомыляемых веществ таллового масла осуществлялось методом экстракции. Как известно, наиболее предпочтительны в качестве экстрагентов – неполярные растворители, поскольку они имеют большую селективность в отношении разделения мыла и нейтральных веществ, поэтому не требуют промывки экстракта от мыла перед дальнейшей переработкой последнего [3]. А также метил- или этилацетат, используемые при извлечении неомыляемых веществ из раствора сульфатного мыла.

В качестве экстрагентов выбраны этилацетат и смесь, состоящая из растворителя «Нефрас С 80/120» и этанола с массовой долей 98 %. Исследования проводились в периодическом реакторе с мешалкой при массовом соотношении мыло : экстрагент 1 : 3, время 1 ч, температура изменялась от 20 до 50 °С. С увеличением температуры степень извлечения концентрата неомыляемых веществ уменьшается от 54 до 35 % от теоретически возможного.

Следующим шагом было изучение влияния состава смешанного экстрагента на степень извлечения концентрата неомыляемых веществ. Опыты проводились при массовом соотношении мыло : экстрагент 1 : 1, время 1 ч, температура 40 °С, массовое соотношение этанол : «Нефрас С 80/120» изменялось от 1 : 1 до 1 : 4. При массовом соотношении этанол : «Нефрас С 80/120» 1 : 3 степень извлечения концентрата неомыляемых веществ составила 96 %.

В результате проведенных исследований найдены наилучшие условия извлечения концентрата неомыляемых веществ: смешанный экстрагент – этанол : «Нефрас С 80/120» с массовым соотношением 1 : 3, температура 40 °С, массовое соотношение мыло : экстрагент 1 : 1, время 1 ч.

Полученный концентрат неомыляемых веществ используется для выделения β-ситостерина кристаллизацией в селективных растворителях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. 1142 с.

2. Получение и переработка талловых продуктов: монография / Т.М. Владимирова [и др.]. Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2008. 155 с.
3. Трофимов А.Н. Технология получения бета-ситостерина из талловых продуктов / А.Н. Трофимов, В.А. Чупрова // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 129–132.

## **ВЛИЯНИЕ NCO/OH СООТНОШЕНИЯ И СТРУКТУРЫ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА 2К ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

**И.И. Грянко, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Установлено влияние типа гидроксифункционального акрилового олигомера и количество полиизоцианатного сшивающего агента на свойства формируемых полимерных покрытий.*

**Ключевые слова:** гидроксифункциональный акриловый олигомер, полиизоцианатный сшивающий агент, свойства полимерных покрытий.

## **THE INFLUENCE OF NCO/OH RATIO AND ACRYLIC POLYMER STRUCTURE ON CURING AND PROPERTIES OF 2K POLYURETHANE COATINGS**

**I.I. Gryanko, A.A. Ilyin E.A. Indeikin**

Scientific supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl Technical State University

*It is found that the influence of hydroxy-functional acrylic oligomer type and the amount of polyisocyanate cross-linking agent on the properties of final polymer coatings.*

**Keywords:** hydroxy-functional acrylic oligomer, polyisocyanate cross-linking agent, properties of polymer coatings .

В настоящее время акрил-уретановые композиции находят широкое применение в различных областях лакокрасочной промышленности. Они применяются для получения высококачественных долговечных покрытий с превосходными физико-механическими и защитными свойствами. Регулировать свойства акрил-уретановых покрытий можно не только за счет изменения структуры полиола, но и за счет изменения количества полиизоцианатного сшивающего агента.

Представляет интерес оценка влияния типа гидроксифункционального акрилового олигомера (содержащего первичные, вторичные ОН-группы и их смеси) и количества полиизоцианатного сшивающего агента на свойства формируемых полимерных покрытий.

В исследовании использовались акрил-стирольные олигомеры, полученные методом радикальной сополимеризации, на основе различных гидроксифункциональных мономеров, с приблизительно одинаковыми физическими свойствами. В качестве гидроксилсодержащих мономеров использовались:

**для образца 1** – 2-гидроксипропилметакрилат (ГПМА) со вторичными гидроксильными группами;

**для образца 2** – 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) с первичными гидроксильными группами;

**для образца 3** – 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) с первичными гидроксильными группами;

**для образца 4** – смесь ГПМА и ГЭМА в мольном соотношении 1:1.

В полученные акриловые олигомеры в форме поставки вводился сшивающий агент – биурет гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) типа DesmodurN75 в соотношении NCO/ОН (0,6:1; 0,8:1; 1:1; 1,2:1).

Отверждение плёнок проводили при двух режимах: первый режим – при комнатной температуре в течение 7 и 14 суток; второй режим – 60 °С - 1 час с последующей выдержкой при  $T = 20$  °С в течение 7 и 14 суток.

Известно, что пленка на основе акрил-уретановой композиции формируется на поверхности стальной подложки за счет испарения растворителя, взаимодействия NCO-групп изоцианатного отвердителя с гидроксильными группами акрилового олигомера (реакция 1) и с влагой воздуха и влагой, содержащейся в растворе отверждаемой композиции (реакция 2) [1]



Жизнеспособность композиций с отвердителем (pot-life) оценивали при помощи малоамплитудной осцилляционной реологии [2,3].

С увеличением соотношения NCO/ОН наблюдается не уменьшение, а, напротив, увеличение pot-life композиций. Объяснить данный факт можно если предположить, что синтезированные акриловые олигомеры микронеоднородны и (мет)акриловые звенья с гидроксильными группами локализованы в определенных микрообластях, образуя микрокластеры. В этих микрообластях между

гидроксильными группами возможно образование водородных связей, которые препятствуют проникновению изоцианата в такие микрообласти.

Упруго-деформационные свойства полученных свободных плёнок испытывались на разрывной машине PARAM XLW(G6) со скоростью нагружения  $1 \div 1,1$  МПа/мин при комнатной температуре [4].

Результаты упруго-деформационных испытаний свободных акрил-уретановых пленок обобщены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1. Модули упругости (МПа) свободных акрил-уретановых пленок полученных на основе различных акриловых олигомеров в присутствии ГМДИ при различном соотношении NCO/OH на 14 сутки**

Наименование образца	Соотношение NCO/OH			
	0,6/1,0	0,8/1,0	1,0/1,0	1,2/1,0
Обр. 1	1350/1380	1850/1870	1280/1660	2570/1630
Обр. 2	1490/1340	1430/1500	1550/1130	1950/1320
Обр. 3	1230/1640	1320/1480	1180/1140	1780/1750
Обр. 4	1130/1270	1480/1470	960/1220	1540/1570
<i>Примечание.</i> Числитель – режим отверждения 1; знаменатель – режим отверждения 2.				

**Таблица 2. Предел разрывной прочности (МПа) свободных акрил-уретановых пленок полученных на основе различных акриловых олигомеров в присутствии ГМДИ при различном соотношении NCO/OH на 14 сутки**

Наименование образца	Соотношение NCO/OH			
	0,6/1,0	0,8/1,0	1,0/1,0	1,2/1,0
Обр. 1	36/43	38/42	33/32	52/50
Обр. 2	25/33	35/42	53*40	46/42
Обр. 3	36/42	39/39	42/36	53/53
Обр. 4	39/41	45/46	34/31	49/48
<i>Примечание.</i> Числитель – режим отверждения 1; знаменатель – режим отверждения 2.				

Снижение содержания содержания изоцианата благоприятно сказывается на упруго-деформационных свойствах пленок, особенно со вторичными гидроксильными группами.

Увеличение содержания NCO-групп, приводит к возрастанию всех показателей упруго-деформационных свойств акрилуретановых пленок (таблицы 1, 2). При увеличении соотношения NCO/OH групп твердость пленок повышается, а эластичность уменьшается, что объясняется взаимодействием избыточного изоцианата с водородом уретановых

групп, приводящим к возникновению поперечных связей за счет образования аллофаната [5].

Развитие твердости покрытий в процессе отверждения оценивали по маятнику Кенига [6].

При недостатке сшивающего агента ( $NCO/OH=0,6$ ) и первом режиме отверждения наибольшую твердость имеют покрытия на основе акрилового олигомера 3, содержащего первичные группы в метакриловых звеньях, а наименьшую твердость имеют покрытия на основе акрилового олигомера 2, содержащего первичные гидроксильные группы в акриловых звеньях.

Переход ко второму режиму отверждения акрил-уретановых покрытий с предварительной выдержкой при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению твердости пленок и скорости ее нарастания.

Результаты исследований акрил-уретановых пленок методом катодного отслаивания от стальных пластинок приведены в таблице 3.

**Таблица 3. Относительное отслаивание (%) акрил-уретановых покрытий, отвержденных в течение 7 суток, от стальной подложки**

Наименование образца	Соотношение NCO/OH		
	0,6/1,0	1,1/1,0	1,2/1,0
Обр. 1	23,8/18,8	20,1/22,6	20,2/18,8
Обр. 2	15,8/22,1	25,8/27,7	34,4/20,2
Обр. 3	20,5/20,8	20,3/28,2	21,6/21,9
Обр. 4	26,8/23,7	20,0/19,8	42,4/15,4
<i>Примечание.</i> Числитель – режим отверждения 1; знаменатель – режим отверждения 2.			

При низком соотношении  $NCO/OH=0,6$  и первом режиме отверждения наименьшее отслаивание акрил-уретановой пленки от стальной пластинки демонстрируют покрытия на основе акриловых олигомеров с первичными гидроксильными группами (образец 2 и 3). При увеличении соотношения  $NCO/OH$  до стехиометрического наблюдается тенденция к ухудшению адгезии пленок, особенно пленок на основе акриловых композиций с первичными гидроксильными группами. Однако при переходе ко второму режиму отверждения отслаивание покрытий резко уменьшается.

Полученные в настоящей работе данные по изучению отверждения и свойств акрил-уретановых пленок косвенно свидетельствуют о микронеоднородных структурах используемых гидроксилсодержащих акриловых олигомеров. Эти микронеоднородности приводят к тому, что часть гидроксильных групп труднодоступна (или вообще, недоступна) для изоцианата. Поэтому, уменьшение от стехиометрического

соотношения NCO/ОН в определенных пределах может привести к улучшению эксплуатационных свойств покрытий.

Следовательно, при разработке рецептур ЛКМ на основе новых акрилстирольных сополимеров, имеющих сложный мономерный состав, необходимо индивидуально подбирать соотношение NCO/ОН, обеспечивающее наилучший баланс между жизнеспособностью композиции и физико-механическими и защитными свойствами покрытия.

Таким образом, в зависимости от задач и типа применяемого конечным потребителем (end-user) окрасочно-сушильного оборудования в определенной степени свойства ЛКП можно регулировать за счет изменения соотношения NCO/ОН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саундерс Дж. Х.* Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. М.: Химия, 1968. 470 с.
2. *Mezger T.* The Rheology Handbook, for users of rotational and oscillatory rheometers. Vincentz: Hannover, 2011.
3. *Patton T.C.* Paint flow and pigment dispersion, 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley: New York, 1979.
4. ГОСТ 18299-72. Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости. Введ. 01.01.1974. М.: Госстандарт СССР, 1974. 6 с.
5. *Dombrow A.B.* Reinhold plastics applications series. Polyurethanes / A.B. Dombrow. Reinhold Publishing Corporation : New York, 1957.
6. ISO 1522:1998. Paints and varnishes. Determination of hardness by pendulum damping test.

УДК 667.6

## **БЕЛЫЙ ПИГМЕНТ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ДИОКСИДА ТИТАНА**

**В.А. Горячева, Ю.М. Горовой, Е.А. Индейкин, А.А. Ильин**

Научный руководитель – А.А. Ильин, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Установлена возможность получения белого пигмента на основе возобновляемого растительного сырья (природного диоксида кремния) и пигментного диоксида титана. Данный смешевой пигмент может быть востребован при производстве фасадных красок.*

**Ключевые слова:** диоксид кремния, диоксид титана, модификация поверхности, смешевой пигмент.

## **WHITE PIGMENT BASED ON SILICON DIOXIDE AND TITANIUM DIOXIDE**

**V.A. Goryacheva, Y.M. Gorovoy, E.A. Indeikin, A.A. Ilin**

Scientific Supervisor – A.A. Ilin, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The possibility of producing white using pigment based on renewable vegetable raw materials (natural silica) and titanium dioxide. This pigment may be required by architecture paints*

**Keywords:** silicon dioxide, titanium dioxide, surface modification, composite pigment.

Рынок белых пигментов, в том числе диоксида титана, в настоящее время, более чем на 60 % занят зарубежными производителями [1]. Вследствие скачка курса доллара, импортозамещение становится особенно актуальной задачей для отечественных лакокрасочных предприятий - потребителей диоксида титана. Ведется поиск новых белых пигментов, обладающих пониженной токсичностью и стоимостью. Одним из направлений развития данных исследований является получение смешевых пигментов, состоящих из дешевого наполнителя и пигментного диоксида титана. В качестве дешевого наполнителя может быть использован диоксид кремния, получаемый пиролизом из рисовой шелухи.

Цель работы - получение белого смесового пигмента на основе аморфного природного диоксида кремния и пигментного диоксида титана.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

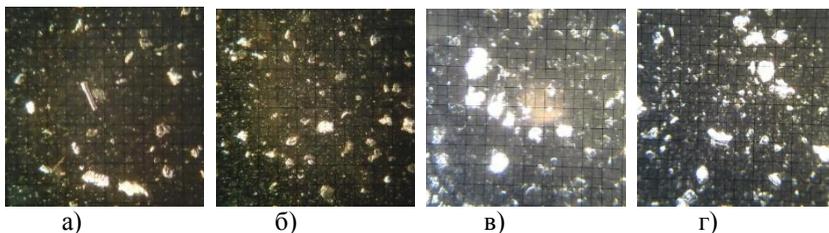
- получить дисперсный материал (порошок) на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи (диоксида кремния);
- обработать природный диоксид кремния гидроксидом кальция с целью придания поверхности частиц основных свойств;
- провести синтез диоксида титана в присутствии диоксида кремния;
- определить спектральные характеристики полученного белого смесового пигмента.

Методы исследования. Подготовка сырья (дробление природного диоксида кремния) проводилась в струйном реакторе [2]. Полученный дисперсный материал с рН водной вытяжки 6,5, обрабатывали насыщенным раствором гидроксида кальция и сушили в термостате при 105-110 °С. рН водной вытяжки обработанного диоксида кремния составил 7,2. Используя тетрахлорид титана, по методике [3] был синтезирован диоксид титана в присутствии и отсутствии диоксида кремния.

Как было сказано выше, в первую очередь в работе ставилась задача получения высокодисперсного материала (порошка) на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи (диоксида кремния). Средний размер частиц продукта пиролиза рисовой шелухи составляет приблизительно 1800 мкм. Для получения на его основе пигмента, необходимо было диоксид кремния раздробить до среднего размера частиц 1-5 мкм. С этой целью было принято пропустить продукты пиролиза рисовой шелухи несколько раз через струйный реактор [2] при давлении воздуха перед соплом 0,8 МПа. В результате воздействия ударных волн несущего газа происходило многократное соударение частиц диоксида кремния, как между собой, так и о стенки реактора. Такое воздействие приводило к дроблению частиц. На рисунках приложения 1 приведены микрофотографии природного аморфного диоксида кремния, подвергнутого дроблению в струйном реакторе. Число рециклов дробления составляло от 1 до 4.

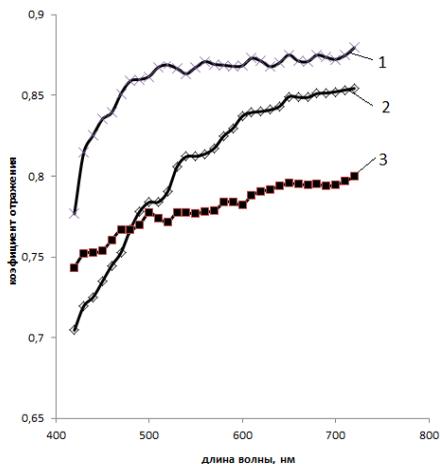
Как видно из рис. 1, обработка диоксида титана в струйном реакторе позволяет решить задачу получения высокодисперсного материала.

Однократное пропускание диоксида кремния через струйный реактор при заданном режиме (давление 0,8 МПа, температура 20 °С), уменьшает средний размер частиц с 1800 мкм до 2,6 мкм. Второе пропускание  $\text{SiO}_2$  через струйный реактор еще больше уменьшает средний размер частиц до 1,6 мкм.



**Рис. 1. Микрофотографии природного аморфного диоксида кремния, подвергнутого дроблению в струйном реакторе при давлении воздуха перед соплом 0,8 МПа. Число рециклов дробления: 1 (а); 2 (б); 3 (в); 4 (г).  
Размер малого градуировочного квадрата 30х30 мкм**

Однако на микрофотографиях всегда присутствуют крупные нераздробленные агрегаты с размером частиц 30–40 мкм. Вероятно, крупные агрегаты представляют собой «спеки» с плотной молекулярной структурой. От них можно избавиться только сепарацией, например, путем просеивания. Так как разрабатываемый смесевой пигмент предназначен для получения на его основе фасадных красок, то было решено не избавляться от крупных конгломератов. Третий и четвертый рецикл, приводит, напротив, к увеличению



**Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения от длины волны для образцов: 1- диоксид титана марки R-706; 2- диоксид титана, синтезированный в присутствии 37 % мас. диоксида кремния; 3- синтезированный диоксид титана по методике [3]**

среднего размера частиц до 2,6 мкм и более, что, очевидно, связано с нарастанием статического заряда на поверхности частиц, приводящее к их агрегации.

Установлено, что коэффициент отражения образца диоксида титана, содержащего 37 % мас. диоксида кремния, в длинноволновой области спектра (более 480 нм) (рис. 2, кривая 2), существенно выше, чем для образца TiO<sub>2</sub>, полученного в отсутствие диоксида кремния (кривая 3). Однако, синтезированные образцы диоксида титана (кривые 2 и 3) уступают по данному показателю промышленно выпускаемому диоксиду титан марки R-706 (производство Du Pont) (кривая 1). Повы-

с коэффициентом отражения синтезируемых диоксидов титана с (и без) диоксида кремния возможно, если включить стадию отбеливания в методику синтеза диоксида титана.

### **Заключение**

Таким образом, установлено, что предварительная обработка природного диоксида кремния в струйном реакторе позволяет получить высокодисперсный материал со средним размером частиц 1-2 мкм, пригодный для получения белого смесового пигмента. Установлена возможность получения белого смесового пигмента на основе природного диоксида кремния и пигментного диоксида титана.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Андруцкая О.М.* Тенденции рынка промышленных лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №11. С. 9-13.
2. Пат. 2424264 РФ. Способ поверхностной обработки субмикронных частиц. С09С1/00, В01D29/00 от 01.12.2009.
3. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учебное пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1987. 200 с.

## **ВЛИЯНИЕ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Н.С. Денисова, И.А. Кудинкина, А.А. Ильин, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Изучено влияние сшивающих агентов HMMM и TMMM на процесс быстрого термического отверждения полиэфирных композиций и свойства формируемых покрытий и показано, что наилучшее сочетание физико-механических свойств (твёрдости, эластичности, стойкости к стиранию растворителем МЭК, адгезии и др.) имеют пленки, сформированные при соотношении метоксильные / гидроксильные группы 3,4 и 2,3 (для HMMM и TMMM, соответственно).*

**Ключевые слова:** сшивающие агенты, гексаметоксиметилмеламин, тетраметоксиметилмеламин, гель-золь анализ, НПВО ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием

## **ROLE OF CROSS-LINKING AGENTS IN PROCESS OF FAST THERMAL CURING OF POLYESTER RESIN IN FORMATION OF POLYMER COATINGS**

**N.S. Denisova, I.A. Kudinkina, A.A. Ilyin, E.A. Indeikin**

Scientific supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl Technical State University

*The influence of the cross-linking agents HMMM and TMMM on the process of fast thermal curing of polyester formulations and on the properties of the obtained films was investigated. The best balance of physical and mechanical properties such as hardness, flexibility, MEK resistance, adhesion, had the films obtained with the methoxy / hydroxyl groups ratios of 3,4 and 2,3 for HMMM and TMMM, respectively.*

**Keywords:** crosslinking agent, hexa(methoxymethyl)melamine, tetra(methoxymethyl)melamine, sol-gel analysis, ATR-FTIR Spectroscopy

Полиэфирные смолы широко применяются в качестве плёнкообразующих лакокрасочных материалов для окраски рулонного металла на

непрерывных линиях. Особенностью окраски рулонного металла являются высокие скорость отверждения покрытия (25-60 с) и температура отверждения (230-250 °С) [1].

На основе предварительно подготовленных 16 композиций, приведенных в таблице 1, были получены свободные и адгезированные пленки на алюминиевой подложке при пиковой температуре металла  $T_{\text{отв}}=240$  °С. Время отверждения составляло 25 с.

**Таблица 1. Композиции с различным мольным соотношением групп [ОСН<sub>3</sub>] / [ОН] и соответствующим массовым соотношением компонентов в исходных композициях**

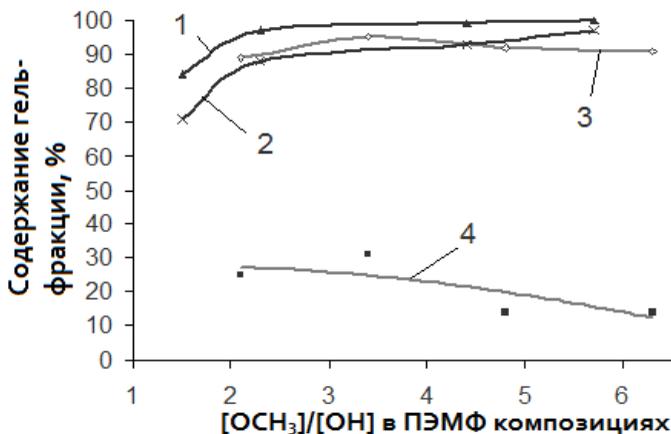
	Мольное соотношение групп [ОСН <sub>3</sub> ] / [ОН] (соотношение сшивающий агент / полиэфир, мас.)			
ГМММ - Полиэфир	2,1 (90/10)	3,4 (85/15)	4,8 (80/20)	6,3 (75/25)
ТМММ - Полиэфир	1,5 (90/10)	2,3 (85/15)	4,4 (75/25)	5,7 (70/30)

У полученных адгезированных пленок определялись физико-механические свойства: твердость по Кенигу [2], стойкость покрытий к истиранию (МЭК-тест) [4], эластичность (T-bend Test) [5], адгезия методом среза [2] и температура стеклования [6].

Результаты определения гель-золь фракции в свободных полиэфирных пленках, полученных с различными меламиноформальдегидными смолами, представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что увеличение содержания сшивающих олигомеров ГМММ и ТМММ (рост соотношения [ОСН<sub>3</sub>]/[ОН]) в полиэфирных композициях оказывает существенное влияние на образование трехмерных структур. Для разных типов сшивающих олигомеров взаимосвязь между количеством введенного отвердителя и выходом гель-фракции различна. Наибольший выход гель-фракции в отвержденной пленке при одних и тех же соотношениях [ОСН<sub>3</sub>]/[ОН] наблюдается при использовании в качестве отвердителя ТМММ. Причем, введение катализатора несущественно увеличивает выход гель-фракции. Отверждение композиции с ТМММ возможно провести и без катализатора.

Высокий выход гель-фракции при отверждении полиэфирной композиции со сшивающим агентом НМММ возможен только при наличии кислотного катализатора (кривая 3, рис. 1). Без катализатора выход гель-фракции в сформированном покрытии при заданных условиях отверждения не превышает 25-30 %.



**Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции в свободных полиэфирных пленках от соотношения групп  $[ОСН_3]/[ОН]$  в исходных композициях с различными сшивающими агентами: ТМММ (1,2); НМММ (3,4).  $[ПТСК]=0,035$  моль/л (1,3); без катализатора (2,4).  $T_{отв}=240$  °С за 25 с**

Обобщенные результаты по изучению процесса отверждения полиэфирных композиций со сшивающими агентами НМММ и ТМММ методом НПВО ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием в присутствии катализатора приведены в таблице 2, из которой видно, что при увеличении содержания сшивающих агентов в исходных композициях выше определенного соотношения ТМММ(ГМММ) / полиэфир мольная доля прореагировавших метоксильных групп, нормированная на исходную мольную долю ОН-групп, становится больше 1, т.е. выше стехиометрического значения.

Это свидетельствует об увеличении содержания продуктов самоконденсации в отвержденных пленках. Более высокие значения степени прореагирования метоксильных групп при одних и тех же соотношениях  $[ОСН_3]_{исх}/[ОН]_{исх}$  наблюдаются при использовании в качестве отвердителя НМММ. Следует учесть, что при использовании ТМММ в процессе отверждения также участвуют более реакционноспособные вторичные аминные группы, изменение концентрации которых в настоящей работе не отслеживалось. Вероятно, что продуктов самоконденсации в отвержденных пленках образуется больше при использовании ТМММ. Это согласуется с более высоким выходом гель-фракции (см. рис.1) при использовании данного сшивающего агента.

**Таблица 2. Степень прореагирования  $[\text{OCH}_3]$  групп в отвержденных ПЭМФ пленках.  $[\text{ПТСК}]=0,035$  моль/л,  $T_{\text{отв}}=240$  °С за 25 с**

Композиции с ТМММ			Композиции с ГМММ		
$[\text{OCH}_3]_{\text{исх}} / [\text{OH}]_{\text{исх}}$	$[\text{OCH}_3]_{\text{прореагир}} / [\text{OH}]_{\text{исх}}$	Степень прореагирования $[\text{OCH}_3]$ , %	$[\text{OCH}_3]_{\text{исх}} / [\text{OH}]_{\text{исх}}$	$[\text{OCH}_3]_{\text{прореагир}} / [\text{OH}]_{\text{исх}}$	Степень прореагирования $[\text{OCH}_3]$ , %
1,5	0,50	30	2,1	0,86	41
2,3	0,74	32	3,4	1,50	44
4,4	1,63	37	4,8	2,40	50
5,7	2,22	39	6,3	3,72	59

Следует отметить, что полиэфирные адгезированные пленки со сшивающим олигомером НМММ удалось получить при заданном режиме отверждения (240 °С, 25 с) только с участием кислотного катализатора, что связано со спецификой химического отверждения полиэфирной композиции с НМММ. Увеличение количества сшивающего агента НМММ в покрытиях приводит к незначительному падению температуры стеклования, что возможно связано с пластифицирующим действием неотвержденного НМММ.

Полученные со сшивающим олигомером ТМММ, отличаются от покрытий со сшивающим олигомером НМММ, повышенной твердостью, стойкостью к истиранию, более высокой температурой стеклования. Однако, они уступают по эластичности и адгезии. Покрытия, сформированные без катализатора характеризуются еще более высокой твердостью по Кенигу и стойкостью к истиранию растворителем (МЭК тест). Однако они имеют повышенную хрупкость. Поэтому вряд ли могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meuthen B.* Coil-Coating. Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Merkte / B. Meuthen, Almuth-Sigrun Jandel. – Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden. 2005.
2. *Karjakina M.I.* Laboratory course for technical analysis and control of paints and coatings production: Technical school textbook.- 2-nd edition., rev. and amend / M.I. Karjakina. M.: Khimija, 1989. 208p.
3. *Haslam G.* Polymer identification and analysis / G. Haslam, G.A. Willis; transl. from Engl. ed. A.Ya. Lazaris. M.: Khimija, 1971. 432 p.
4. EN 13523-11:2004 European Standards for Coil Coated Metals Test Methods. Part 11: Resistance to solvents (rubbing test).
5. EN 13523-7:2004 European Standards for Coil Coated Metals Test Methods. Part 7: Resistance to cracking on bending (T-bend test).

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ФОТООТВЕРЖДЕНИЯ

**А.С. Грачёва, А.О. Тихомирова, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет  
ЗАО НПК ЯрЛИ

*Методом равновесного набухания установлены эффективные молекулярные массы звеньев между узлами полимерной сетки. В результате турбидиметрического титрования установлено увеличение порога осаждения смеси олигомера и мономера с ростом концентрации мономера.*

**Ключевые слова:** ненасыщенный полиэфир, олигомер, мономер, УФ-отверждение, набухание, молекулярно-массовое распределение.

## STUDY OF THE UV-CURABLE COMPOSITIONS

**A.S. Gracheva, A.O. Tikhomirova, E.A. Indeikin**

Scientific Supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University  
ZAO NPK YarLI

*The effective molecular weights of the chains between the nodes of the polymer network are established by the method of equilibrium swelling. As a result of turbidimetric titration, the increase of deposition threshold of the mixture of oligomer and monomer with increasing monomer concentration was established.*

**Keywords:** unsaturated polyester, oligomer, monomer, UV-curing, swelling, molecular weight distribution.

На основании определения оптических свойств смесей олигомеров и мономеров, предназначенных для формирования покрытий методом УФ-отверждения установлены области ограниченной совместимости [1, 2].

Показано, что в зоне несовместимости при формировании покрытия образуются агрегаты с размерами частиц более 1 мкм. Размер микрооднородностей, определенный методом светорассеяния в полимерной

пленке возрастает как при увеличении, так и при уменьшении содержания мономера более 80 и 50 % мас.

При определении молекулярно-массового распределения смеси олигомера и мономера методом турбидиметрического титрования установлено смещение порога осаждения олигомера в область более высоких концентраций осадителя. Такое смещение связано с частичным растворением мономера в осадителе и изменении его термодинамического качества.

Методом равновесного набухания установлена зависимость плотности полимерной сетки в сформированном полимерном теле от состава исходной смеси олигомера и мономера. Для определения параметров сетки сшитого методом УФ-отверждения полимера в качестве растворителя, в парах которого происходило набухание, использовался тетрагидрофуран. Оценка набухания полимера проводилась гравиметрическим методом. Густота полимерной сетки оценивалась по молекулярной массе цепей между узлами полимерной сетки.

В исследуемом диапазоне соотношение мономера и полимера кажущаяся молекулярная масса цепей между узлами полимерной сетки проходит через максимум соответствующий минимуму густоты полимерной сети. Увеличение содержания мономера в реакционной массе примерно до 75 % мас. приводит к увеличению густоты полимерной сетки. Приближение к зоне несовместимости снижает густоту полимерной сетки.

Из результатов проведенных исследований следует, что при разработке составов для формирования полимерных покрытий методом УФ-отверждения необходимо учитывать возможность ограниченной совместимости компонентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богомолова Е.П.* Ненасыщенные полиэфирные смолы и ЛКМ на их основе. Применение ускоренных методов сушки покрытий: обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 42 с.
2. *Тихомирова А.О.* Исследование совместимости ненасыщенных олигомеров с акриловыми мономерами ультрафиолетового отверждения / А.О.Тихомирова, Е.А. Индейкин // V междунар. конференция-школа по химической технологии ХТ'16 : тез. докл. спутниковой конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.1. 2016. С 605-607.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПАВ

**Н.А. Захарова, А.О. Мороховец, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается использование карбоксилсодержащих полимерных ПАВ. Исследованы коллоидно-химические свойства водных растворов карбоксилсодержащих поверхностно-активных веществ.*

**Ключевые слова:** суперпластификатор, цементные композиции, модификация, поверхностно-активные вещества.

## USING OF CARBOXYL-CONTAINING SURFACTANTS

**N.A. Zakharova, A.O. Morokhovets, E.A. Indeikin**

Scientific supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University

*We consider using of carboxyl-containing surfactants. The colloid-chemical properties the aqueous solution of carboxylate surfactants were studied.*

**Keywords:** superplasticizer, cement, modification, surfactants

Олигомерные и полимерные поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят постоянно возрастающие сферы использования. Это определяется тем, что в отличие от низкомолекулярных ПАВ они значительно более миграционно устойчивы в составе композиционного материала. Такие анионактивные и амфотерные ПАВ успешно использованы для диспергирования и стабилизации полиэфирных пигментированных материалов [1].

Ранее нами показана целесообразность использования олигомерных карбоксилсодержащих ПАВ для повышения устойчивости полимерных дисперсий, в частности дисперсий полианилина [2].

Полимерные и олигомерные ПАВ широко используются и в современной строительной индустрии, которая предъявляет большое ко-

личество высоких требований к цементным композициям. В последнее время среди многих путей регулирования свойств цементов начало приобретать значение введение в систему небольших количеств поверхностно-активных веществ.

С целью регулирования свойств бетонных смесей и готовых бетонных изделий используется большое количество разнообразных добавок – органических или неорганических веществ, вводимых в смесь в процессе ее приготовления [3].

Одними из таких компонентов являются суперпластификаторы, изменяющие реологические свойства цементных растворов и позволяющие снизить потребность воды для их приготовления [4].

Серьезной областью использования поверхностно-активных веществ является производство пигментов и наполнителей для композиционных материалов. Нами было показано, что карбоксилсодержащие полимерные ПАВ могут быть использованы в качестве модификатора гетита. При модификации желтого железоксидного пигмента значительно улучшаются такие свойства, как маслосмеккость, чистота цвета, диспергируемость [5].

Поликарбоксилатные ПАВ, как следует из результатов их испытаний, могут быть применены в различных технологиях. При этом необходимо отметить возможность варьирования некоторых их коллоидно-химических свойств изменением состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Manerov E.V.* Influence of anionic and amphoteric polymeric surfactants on grinding and stabilization of pigmented polyester materials / E.V. Manerov, O.A. Kulikova, E.A. Indeikin // *Polymers Paint Colour Journal*. 2011, V. 201, N. 3. P. 22–25.
2. Водные дисперсии полианилина, стабилизированные полимерными карбоксилсодержащими поверхностно-активными веществами / В.Г. Курбатов, Н.А. Захарова, Н.В. Кочкина, Е.А. Индейкин // *Журн. приклад. химии*. 2016. Т. 89, вып. 2. С. 189-194.
3. Добавки в бетон: справ. пособие / В.С. Рамачадран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди [и др.]. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
4. *Захарова Н.А.* Синтез и свойства карбоксилсодержащих поверхностно-активных веществ / Н.А. Захарова, Е.В. Гордеев, Е.А. Индейкин // *Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы межд. науч. конф.* Томск: Издат. дом ТГУ, 2015. Том 2. С.90 – 92.
5. *Zakharova N.A.* Carboxyl-containing polymeric surfactants as modifiers / N.A. Zakharova, A.O. Morokhovets, E.A. Indeikin // *High-Tech in chemical engineering - 2016 : Abstracts of XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists*. М.: Moscow Technological University 2016. P. 218.

## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

А.И. Симонов<sup>1</sup>, М.А. Коляда<sup>2</sup>, Е.А. Индейкин<sup>2</sup>

Научный руководитель - Е.А. Индейкин<sup>2</sup>, профессор

<sup>1</sup>ВНИИЖТ,

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются особые требования, предъявляемые к полимерным покрытиям для высокоскоростного подвижного состава железных дорог.*

**Ключевые слова:** коррозия, солнечная радиация, вибрация, перепады температур, долговечность.

## COATINGS FOR RAILWAY TRANSPORT

A.I. Simonov<sup>1</sup>, M.A. Koliada<sup>2</sup>, E.A. Indeikin<sup>2</sup>

Scientific Supervisor - E.A. Indeikin<sup>2</sup>, Professor

<sup>1</sup>VNIIZHT,

<sup>2</sup>Yaroslavl Technical State University

*Special requirements for polymer coatings for rolling stock are necessary for the development of materials.*

**Keywords:** corrosion, solar radiation, vibration, temperature changes, durability.

Коррозия пассажирского подвижного состава представляет собой весьма большую проблему. По статистике более 10 % железнодорожной техники выходит из эксплуатации по причине коррозионного воздействия. Подвижной состав эксплуатируется в очень жёстких коррозионных условиях. Железнодорожные пути в России проложены по разным климатическим зонам. Движущиеся по ним составы подвергаются очень агрессивному и, что немаловажно, периодическому влиянию различных климатических условий с перепадом температур от минус 60 °С до плюс 60 °С. Кроме того на разрушение защитного покрытия и последующие процессы развития коррозии оказывают влияние повышение скорости движения составов, вибрации, царапины и сколы [1,2].

Для создания надёжной противокоррозионной защиты кузова, необходимо применять современные долговечные, влагонепроницаемые, устойчивые к химическим и механическим воздействиям материалы. Под долговечностью лакокрасочного покрытия подразумевается его способность противостоять внешним воздействиям, т.е. оставаться неизменным при воздействии окружающей среды и различных неблагоприятных факторов. К неблагоприятным относятся факторы, вызывающие напряжения покрытий. Эти напряжения могут быть непродолжительными, например, удар или продолжительными, например, медленное растяжение или сжатие [3].

Перспективными лакокрасочными материалами, предназначенными для длительной противокоррозионной защиты вагонов в атмосферных условиях, являются материалы на эпоксидной, акриловой и полиуретановой основах. Покрытия из этих материалов обладают высокой атмосферостойкостью, хорошими декоративными свойствами, высоким комплексом физико-механических характеристик, стойкостью к воздействию низких температур (до минус 60 °С). Использование указанных материалов позволяет не проводить ежегодной перекраски и значительно сократить простой вагонов в ремонте, сэкономить большое количество дорогостоящих лакокрасочных материалов. Кроме того, комплексное покрытие сохраняет высокие защитные свойства более 10 лет [4].

Однако в состав лакокрасочных материалов на органической основе входит почти 50 % растворителей. Эти материалы пожаро- и взрывоопасны, а многие из них ещё и токсичны. Во время высыхания органические растворители улетучиваются, и происходит формирование лакокрасочного покрытия. В помещениях, где производится окраска, должна быть установлена мощная система вентиляции, а на лакокрасочных заводах – ещё и система очистки выбросов от вредных примесей

В связи с активным развитием в России высокоскоростного железнодорожного транспорта и повышением требований по охране окружающей среды становятся актуальными исследования в направлении разработки решений по обеспечению коррозионной стойкости и долговечности комплексного полимерного покрытия, обладающего хорошей адгезией к разным металлам, повышенной стойкостью к истиранию, сколам и вибрациям (влияние которых на лакокрасочные покрытия до сих пор не изучено), низким грязеудержанием и экологичностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конюхов А.Д.* Коррозия и надежность железнодорожной техники М.: Транспорт, 1995. 174 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и орудий : справочник: в 2 т. / под ред. А.А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. Т.2. 784 с.

3. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / под ред. Р. Ламбурна; пер. с англ. под ред. Л.Н. Машляковского и А.М. Фроста. СПб.: Химия, 1991. 510 с.
4. *Романова Т.А.* Долговечная противокоррозионная защита пассажирских вагонов / Т.А.Романова, А.П. Лавров // Железнодорожный транспорт. 2003. № 5. С. 34-38.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОЁМКОСТИ НЕКОТОРЫХ Порошкообразных Материалов

**М.В. Лагутин, Н.А. Захарова, Е.В. Гордеев, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Проведены сравнительные исследования водопоглощения порошкообразного гематита, полученного различными способами и цемента в отсутствие и наличии в воде полимерной добавки.*

**Ключевые слова:** порошкообразные материалы, водоемкость, импеданс, гематит, цемент.

## THE STUDY OF HYGROSCOPIC OF SOME POWDERY MATERIALS

**M.V. Lagutin, N.A. Zakharova, E.V. Gordeev, E.A. Indeikin**

Scientific supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl Technical State University

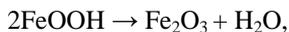
*Water absorption hematite powder obtained by various methods and cement in the presence and absence of the polymeric additive was studied.*

**Keywords:** Powdered materials, hygroscopic, impedance, hematite cement.

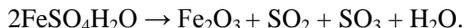
Способность порошкообразных материалов поглощать то или иное количество воды до полного насыщения - водоёмкость определяет ряд их технологических свойств, в частности при производстве ряда водоразбавляемых полимерных композиционных материалов, изготовления цементных растворов и др. [1-4].

Проведены сравнительные исследования водопоглощения некоторых порошкообразных материалов, используя изменение импеданса слоя порошка при насыщении его водой.

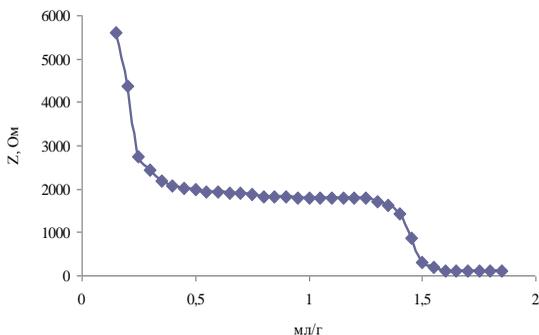
Ранее было показано [5] влияние предыстории железооксидных пигментов на их свойства, прежде всего на кислотно-основные свойства поверхности их частиц. Для сравнения были взяты красные железооксидные пигменты, соответствующие кристаллической структуре гематита. Один из них получен реакцией дегидратации гетита:



второй, разложением моногидрата сульфата железа (II):

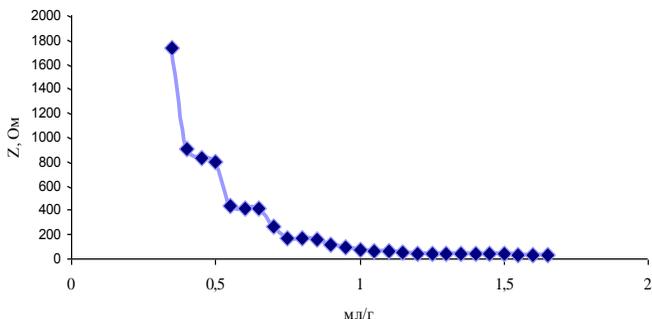


Поглощение воды оценивалось по изменению электрического импеданса слоя порошка, помещенного в ячейку с коаксиальными электродами, в процессе его пропитки.



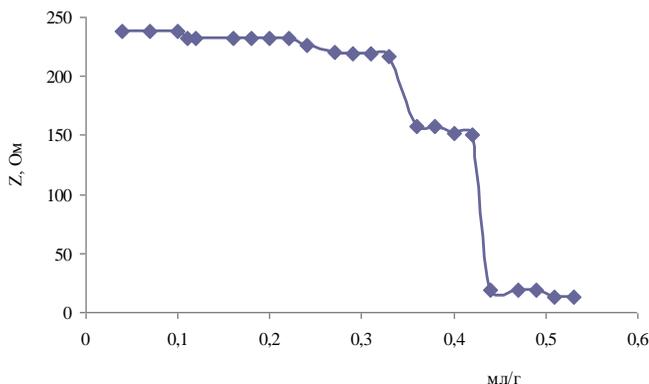
**Рис. 1. Изменение импеданса в процессе пропитки водой красного железоксидного пигмента, полученного прокалкой сульфата железа**

Как следует из рис. 1 и 2, водоемкость гематита, полученного прокалкой моногидрата сульфата железа больше, чем у пигмента, полученного дегидратацией гетита. Это связано с тем, что в первом случае в пигменте остаётся некоторое количество кислых продуктов разложения исходного продукта.

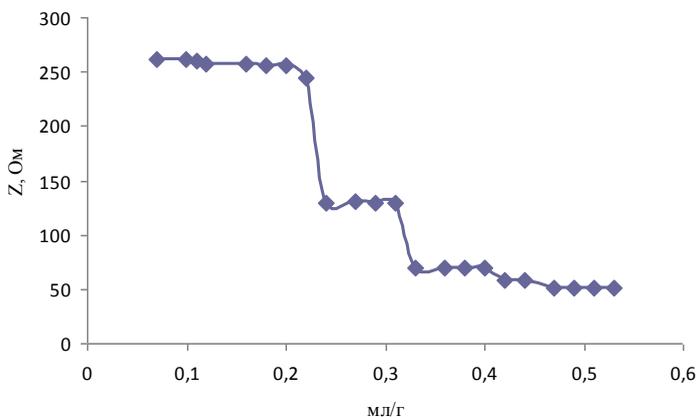


**Рис. 2. Изменение импеданса в процессе пропитки водой красного железоксидного пигмента, полученного прокалкой гетита**

На рис. 3 и 4 приведены сравнительные результаты по пропитке цемента водой и водным раствором олигомера, содержащего карбоксильные и этиленоксидные группы.



**Рис. 3. Изменение импеданса в процессе пропитки цемента водой**



**Рис. 4. Изменение импеданса в процессе пропитки цемента водным раствором олигомера**

Из данных, приведенных на рис. 3 и 4, следует, что добавление карбоксилсодержащего олигомера в воду для затворения позволяет снизить водоцементное соотношение примерно в 1,3 раза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 319 с.
2. *Верхоланцев В.В.* Вододисперсионные краски на основе синтетических полимеров. Л.: Химия, 1968. 200 с.
3. *Ахвердов И.Н.* Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
4. *Гордеев Е.В.* Определение параметров цементного геля пикнометрическим методом / Е.В. Гордеев, Н.А. Захарова, Е.А. Индейкин // Техника и технология силикатов. 2015. Т. 22, № 4. С. 25-29.
5. Influence of the Hematite Chemical History on its Physicochemical Properties offer Activation Processing in Disintegrator / M.A. Abramov, E.G. Stepanov, D.V. Kachalov, E.A. Indeikin // Materials & environmental engineering. 2012. V. 14, No 4. P. 41-47.

## ПОЛИИЗОЦИАНАТЫ В КАЧЕСТВЕ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА ДЛЯ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО МЕТАЛЛУ

**В.В. Милославская, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель - Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет  
ЗАО НПК «ЯрЛИ»

*Рассматриваются возможные комбинации изоцианатов в водных двухкомпонентных материалах по металлу для получения покрытий с декоративными и эксплуатационными свойствами соответствующим покрытиям на основе органорастворимых материалов.*

**Ключевые слова:** гидрофильный высоковязкий олигоизоцианат, гидрофобный низковязкий олигоизоцианат, температура стеклования.

## POLYISOCYANATE AS A CROSSLINKING AGENT FOR THE WATER-DISPERSION MATERIALS FOR METAL

**V.V. Miloslavskaya, E.A. Indeikin**

Scientific Supervisor - E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University  
ZAO "NPK YarLI"

*The paper discusses the possible combination of isocyanates in an aqueous two-component materials for metal for the production of coatings with decorative and performance properties of the corresponding coatings based on solvent-borne materials.*

**Keywords:** hydrophilic high-viscosity oligoisocyanate, hydrophobic low-viscosity oligoisocyanate, the glass transition temperature.

В настоящее время двухкомпонентные вододисперсионные материалы находят все большее применение в различных областях промышленности. Очевидное преимущество данного типа материалов заключается в низком содержании летучих органических соединений,

минимальном уровне выбросов в атмосферу. Помимо преимущества с точки зрения экологии, покрытия на основе вододисперсионных полиуретановых материалов возможно отверждать при достаточно низких температурах (60 °С) и оптимальном времени отверждения, что является дополнительным преимуществом с точки зрения экономики. Однако данные материалы используются в основном по неметаллическим подложкам. Цель данной работы заключается в выборе типа изоцианата, либо смеси изоцианатов для покрытий по металлу с уровнем эксплуатационных свойств, сравнимым с покрытиями на основе органоразбавляемых материалов.

В водных двухкомпонентных системах важно предотвратить нежелательные побочные реакции изоцианата с водой и получить оптимальную сшивку [1]. Это имеет место, если отвердитель с NCO-группами эффективно диспергируется в воде. Однако слишком сильное повышение гидрофильности может отрицательно сказаться на твердости и химической стойкости. Поэтому для достижения оптимального баланса между легкостью и надежностью введения полиизоцианата в дисперсию полиола и достижением необходимых показателей покрытия возможно использование смеси низковязкого гидрофобного полиизоцианата с полиизоцианатом, гидрофилизированным в результате модификации с соблюдением определенных реологических условий процесса. Ранее были рассмотрены два типа изоцианатов: гидрофобный изоцианат на основе гексаметилендиизоцианата и 2 ионномодифицированных гидрофильных изоцианата с разными вязкостями (высоко и низковязкий). Проведены реологические исследования смесей полиизоцианатов, а также определена оптическая плотность пленок на основе данных смесей [2].

Согласно полученным результатам для дальнейших исследований использовали смесь изоцианатов с содержанием гидрофобного изоцианата 30 %. Далее готовили лаковые пленки на основе гидроксилсодержащей дисперсии и сшивающего агента. Для покрытий были определены температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и молекулярная масса цепей между узлами полимерной сетки методом набухания. По результатам испытаний пришли к выводу, что при использовании только гидрофильного полиизоцианата температура стеклования покрытия выше при использовании высоковязкого сшивающего агента. При использовании смеси полиизоцианатов температура стеклования выше при использовании низковязкого сшивающего агента, при повышении температуры отверждения до 60 °С эти температуры сближаются. Исследование степени сшивки по содержанию гель-фракции, определенными методом экстракции ацетоном (табл. 1) свидетельствуют,

что использование смесей олигоизоцианатов, практически не снижают содержания гель-фракции, а в ряде случаев повышают.

**Таблица 1. Содержание гель-фракции**

№ образцов	Наименование покрытия	Содержание гель-фракции, %
1	Гидрофильный ВВИ, отвержденный при 20 °С	93,8
	Гидрофильный ВВИ, отвержденный при 60 °С	96,2
2	Гидрофильный ВВИ /гидрофобный изоцианат = 70/30, отвержденный при 20 °С	92,1
	Гидрофильный ВВИ /гидрофобный изоцианат = 70/30, отвержденный при 60 °С	97,1
3	Гидрофильный НВИ, отвержденный при 20 °С	88,7
	Гидрофильный НВИ, отвержденный при 60 °С	97,0
4	Гидрофильный НВИ /гидрофобный изоцианат = 70/30, отвержденный при 20 °С	91,4
	Гидрофильный НВИ /гидрофобный изоцианат = 70/30, отвержденный при 60 °С	95,5

По результатам данных испытаний возможно использование как смеси гидрофильного НВИ /гидрофобного изоцианата, так и гидрофильный ВВИ /гидрофобного изоцианата для получения покрытий с оптимальными свойствами. Далее были проведены физико-механические исследования свободных пленок, полученных с использованием различных вариантов сочетания гидрофильных и гидрофобного олигоизоцианатов. На основе исследований получены деформационные кривые. Результаты математической обработки деформационных кривых приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Прочностные свойства лаковых пленок**

Полиизоцианаты	$T_{отв.}, ^\circ\text{C}$	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_p, \%$	Предел прочности $\sigma_p, \text{МПа}$	Модуль упругости $E, \text{МПа}$
1. ВВИ	20	20,8	62,9	3,0
	60	4,5	34,9	7,8
2. ВВИ /ГИ	20	9,8	38,6	3,9
	60	7,0	33,8	4,8
3. НВИ	20	16,1	49,1	3,1
	60	1,9	22,7	12,1
4. НВИ /ГИ	20	25,7	70,2	2,7
	60	4,6	27,1	5,9

Как следует из результатов испытаний свободных пленок на растяжение, наиболее высокомодульные образцы формируются при  $T_{\text{отв.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  с использованием НВИ. Вероятно, это связано с его большей дисперсностью в совмещенной системе. Эта тенденция имеет место и при использовании смеси НВИ/ГИ. При этом снижается относительное удлинение при разрыве и предел прочности. При  $T_{\text{отв.}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  использование в смеси НВИ при снижении модуля упругости имеет место высокая разрывная прочность и относительное удлинение при разрыве.

Однако для более точного выбора типа смеси на следующем этапе необходимо провести испытание покрытий на водопоглощение для оценки уровня сплошности получаемых пленок. Необходимо оценить как изменяются температура стеклования, молекулярная масса цепей в узлах полимерной сетки, содержание гель-фракции, а также прочностные свойства пленок в течение жизнеспособности готового полиуретанового вододисперсионного материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dr. Uwe Wustmann*. Полиизоцианаты для водоосновных полиуретановых покрытий // Congress Papers Volume 1999. V. 2. С. 31.
2. *Miloslavskaya V.* Combination of isocyanates with hydroxyl-functional polyacrylate dispersion / V. Miloslavskaya, E. Moskalenko, E. Indeikin // Farby I Lakiery. 2014. № 6. P. 3-6.

## ПРИМЕНЕНИЕ БИОГЕННОГО ГЕТИТА ДЛЯ ПОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

**О.Н. Суворова, М.В. Скопинцева, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Показано, что биогенный гетит может быть использован в качестве зародышей при синтезе желтого и красного железоксидных пигментов*

**Ключевые слова:** железоксидные пигменты, зародыши, гетит, гематит, оптические свойства.

## USING BIOGENIC GOETHITE IN IRON OXIDE PIGMENTS PRODUCTION

**O.N. Suvorova, M.V. Skopintseva, E.A. Indeikin**

Scientific supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl Technical State University

*It is shown that biogenic goethite may be using as nuclei for the synthesis of yellow and red iron oxide pigments.*

**Keywords:** iron oxide pigments, nuclei, goethite, hematite, optical properties.

Железооксидные пигменты представляют собой очень важную группу пигментов, значение которых в последнее время возрастает в связи с их нетоксичностью, стабильностью и разнообразием цветов. Они обладают высокой укрывистостью и интенсивностью, стойки к действию света, солей, слабых кислот и оснований, непрозрачны для ультрафиолетовых лучей и придают красочной пленке значительную механическую прочность и непроницаемость для влаги.

Учитывая то, что при синтезе желтого железоксидного пигмента необходимо введение специально синтезированных зародышей гетита, представляет интерес использовать для этих целей биогенный оксид железа, являющийся отходом очистки воды [1].

Биогенный оксид железа предоставлен Центром коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» Московского государственного института стали и сплавов.

Желтый железоксидный пигмент получали осаждением из раствора сульфата железа (II) раствором аммиака в присутствии окислителя (пероксида водорода) [2, 3]:



Синтез проводили с использованием в качестве зародышей суспензии продуктов жизнедеятельности железобактерий при различных массовом содержании, У полученных образцов пигментов определяли колористические свойства: координаты цвета в системе CIEL<sup>\*</sup>a\*b\* (L<sup>\*</sup>, a<sup>\*</sup>, и b<sup>\*</sup>), насыщенность и цветовой тон, а также пигментные свойства: маслосмолоспособность (М), укрывистость (D) и красящую способность (И).

В зависимости от массовой доли зародышей в продукте и условий синтеза светлота пигмента меняется от 52 до 68, маслосмолоспособность от 23 до 41 г/100 г, укрывистость от 21 до 37 г/м<sup>2</sup>.

Из экспериментальных данных следует, что светлота экстремально зависит от содержания зародышей в продукте. Цветовой тон при этом цветовой тон в желтую область (растет координата b<sup>\*</sup>). Маслосмолоспособность полученных образцов снижается с увеличением количества зародышей при синтезе и практически вдвое ниже, чем у стандартного образца.

Были получены красные железоксидные пигменты прокаливанием желтых железоксидных пигментов, синтезированных при различном содержании зародышей и различных условиях.

Из полученных данных, следует, что зависимость изменения светлоты пигмента от содержания зародышей аналогична зависимости, установленной для желтого пигмента, аналогично изменяется и цветовой тон.

Красящая способность синтезированного красного пигмента превосходит стандартный образец примерно на 16%. Укрывистость пигментов, синтезированных с использованием зародышей выше, чем у стандартного образца. Следует также отметить более низкую маслосмолоспособность у образцов красных железоксидных пигментов, полученных из желтых с использованием в синтезе биогетита в качестве зародышей.

В результате проведенных исследований показана возможность использования продуктов жизнедеятельности железобактерий в качестве зародышей при синтезе желтых и красных железоксидных пигментов. Варьирование условий синтеза гетита позволяет получить гамму цветов желтых и красных пигментов.

Применение в качестве зародышей синтеза желтого железоксидного пигмента продуктов жизнедеятельности железобактерий позволяет реализовать аммиачный метод синтеза

пигмента, что позволяет исключить из производственного процесса стадию их синтеза и решить проблему утилизации железосодержащих отходов, образующихся при очистке питьевой воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Менча М.Н.* Железобактерии в системах питьевого водоснабжения из подземных источников // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 7. С. 25-32.
2. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А.Толмачев. Л.: Химия, 1987. 200 с.
3. *Горловский И.А.* Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам / И.А. Горловский, Е.А.Индейкин, И.А.Толмачев. Л.: Химия, 1990. 240 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШУНГИТА И СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

**А.М. Хватова, Е.А. Индейкин**

Научный руководитель – Е.А. Индейкин, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Изучены основные свойства шунгита. Синтезирована серия коричневых пигментов с использованием шунгита и жёлтого железоксидного пигмента.*

**Ключевые слова:** шунгит, железоксидные пигменты, масляёмкость, укрывистость, красящая способность, синтез.

## STUDY OF PROPERTIES OF SHUNGITE AND THE SYNTHESIS OF PIGMENTS WITH ITS USE.

**A.M. Hvatova, E.A. Indeikin**

Scientific supervisor – E.A. Indeikin, Professor

Yaroslavl State Technical University

*The main properties of shungite was studied. A series of brown pigments synthesized using shungite and yellow iron oxide pigment*

**Keywords:** shungite, iron oxide pigment, oil absorption, hiding power, color strength, synthesis.

Природный минерал – шунгит обладает набором свойств, которые обуславливают его использование в различных отраслях техники. В частности, его теплофизические свойства позволяют использовать его в составе тормозных колодок. Высокая адсорбционная способность шунгита используется в картриджах для очистки воды и многочисленных парфюмерных и фармацевтических изделиях.

В отличие от большинства черных пигментов, таких как технический углерод, черни, железоксидные пигменты и др. шунгит обладает совокупностью свойств, отличающих его как от неорганических, так и органических пигментов. Его особые теплофизические, электрические,

оптические и адсорбционные свойства могут с успехом быть использованы в составе полимерных композиционных материалов и покрытий.

Шунгит представляет собой минерал, состоящий из разновидности аморфного углерода и силикатных минералов. Внешне шунгит выглядит как высокодисперсный порошок чёрного или тёмно-серого цвета[1]. Входящие в состав шунгитовых пород, силикатные частицы имеют малый размер, около 1 мкм. Из-за своего небольшого размера, между углеродной и силикатной компонентами существует прочная связь, они равномерно распределены по объему и имеют большую удельную поверхность контактов (до 20 и более м<sup>2</sup>/г породы).

Нами определены колористические свойства шунгита: координаты цвета в системе CIEL<sup>\*</sup>a\*b\* (L<sup>\*</sup>, a<sup>\*</sup>, и b<sup>\*</sup>), чистоту цвета (C) и цветовой тон (h), а также пигментные свойства: маслоемкость, укрывистость и красящую способность, черноту, рН водной суспензии, потери при нагреве и прокаливании, насыпную плотность. Результаты приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Физико-химические показатели шунгита**

<b>Наименование показателя</b>	<b>Значение показателя</b>
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	500-600
Потери при нагреве (105 °С), %	2,24
Потери при прокаливании, %	38
Массовая доля остатка на сите № 005	0,8
Маслоемкость, г/100г	33,16
Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	35,89
рН суспензии	3,65
Красящая способность, % по отношению к FW-200	69
Чернота	64,35
Чистота цвета,	10
Диспергируемость по гриндометру, мкм	25

Из приведенных экспериментальных данных следует, что минерал шунгит можно использовать в лакокрасочной промышленности в качестве пигмента.

Вторая часть работы – прокалочный синтез пигмента на основе шунгита и жёлтого железоксидного пигмента.

Как известно, при прокатке жёлтого железоксидного пигмента (при температуре 600-700 °С) протекают процессы дегидратации и перекристаллизации гетита в гематит [2, 3]. Можно предположить, что при прокатке смесей шунгита и жёлтого железоксидного пигмента при тем-

пературах 600-800 °С без доступа кислорода воздуха, произойдёт частичное восстановление железа (III) до железа (II) с образованием магнетита.

В результате проведения серии экспериментов, с варьированием состава и температуры прокалики получен ряд пигментов краснокоричневой гаммы, колористические показатели которых представлены в таблице 2.

**Таблица 2. Колористические показатели пигментов**

№ образца	Координаты цвета в системе CIEL*a*b*				
	L*	a*	b*	C	h
<i>T = 300 °C</i>					
Образец 1	48,04	-3,76	8,63	9,42	113,53
Образец 2	53,46	7,01	15,29	16,83	65,37
Образец 3	54,97	7,67	16,93	18,59	65,58
<i>T = 400 °C</i>					
Образец 1	46,53	-2,47	9,10	9,43	105,19
Образец 2	52,31	8,21	14,68	16,82	60,78
Образец 3	51,35	10,63	14,56	18,02	53,89
<i>T = 500 °C</i>					
Образец 1	48,18	-5,40	9,93	11,30	118,54
Образец 2	51,76	8,54	14,67	16,97	59,78
Образец 3	51,61	12,96	14,86	19,72	48,90
<i>T = 600 °C</i>					
Образец 1	46,06	-3,62	8,20	8,96	113,79
Образец 2	52,35	9,93	13,89	17,07	54,44
Образец 3	53,11	12,71	16,23	20,62	51,94
<i>T = 700 °C</i>					
Образец 1	47,55	-5,08	8,19	9,64	121,80
Образец 2	50,85	5,71	10,96	12,35	62,50
Образец 3	51,47	11,56	12,62	17,12	47,52

Таким образом, в результате работы были проведены исследования основных пигментных свойств шунгита. Показано, что шунгит обладает набором технических показателей, которые могут дать возможность его использования в качестве пигмента для полимерных композиционных материалов и покрытий. Он характеризуется низкой маслосемкостью, высокой дисперсностью, удовлетворительной диспергируемостью.

Изучены условия синтеза пигментов красно-коричневой гаммы с использованием шунгита и желтого железоксидного пигмента. Показано, что углерод, входящий в состав шунгита, является восстановителем железа (III). Исследовано влияние соотношения компонентов и температуры процесса на оптические свойства получаемых пигментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Туктамышев И.Ш.* Разработка и промышленное опробование технологии получения карбида кремния из шунгитовой породы : дис. ... канд. техн. наук. М., 2000. 178 с.
2. *Беленький Е.Ф.* Химия и технология пигментов / Е.Ф.Беленький, И.В. Рискин Л.: Химия, 1974. 656 с.
3. Нетрадиционные методы модифицирования свойств шунгитов и других углеродсодержащих материалов / Н.Н. Рожкова, Г.И. Емельянова, Л.Е. Горленко и др. // Органическая минералогия: материалы 2-го Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск, 2005. С. 257-258.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИГМЕНТОВ  
СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО/ОБОЛОЧКА,  
СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАНИЛИН**

**Т.А. Пугачева, В.Г. Курбатов**

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Получены пигменты со структурой ядро/оболочка, содержащие полианилин. Показано влияние содержания ПАНи на маслоспособность керновых пигментов. Определена удельная электрическая проводимость синтезированных пигментов. Показано, что кислота-допант влияет на удельную электрическую проводимость пигментов со структурой ядро/оболочка.*

**Ключевые слова:** полианилин, керновые пигменты, маслоспособность, удельная электрическая проводимость.

**STUDY OF PROPERTIES OF THE PIGMENTS  
WITH THE CORE/SHELL STRUCTURE  
CONTAINING POLYANILINE**

**T.A. Pugacheva, V.G. Kurbatov**

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Synthesized pigments with the core / shell structure containing polyaniline. The influence of the content of PANI on the oil absorption of core/shell pigments was shown. Determine the conductivity of the synthesized pigments. It was shown that the acid-dopant influence the conductivity pigments with the core/shell structure.*

**Keywords:** polyaniline, core/shell pigments, oil absorption, conductivity.

На сегодняшний день одной из актуальных задач является защита металлических изделий, которые используются в агрессивных средах, при высоких температурах и давлений, от коррозии. Решение данной проблемы может сохранить огромные материалы и финансовые ресурсы.

Одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии является нанесение на металлические поверхности лакокрасочных покры-

тий. Механизм защитного действия покрытий зависит от природы пигментов. Однако многие противокоррозионные пигменты содержат тяжелые металлы, такие как свинец, хром, стронций, которые обладают достаточно высокой токсичностью. Поэтому существует необходимость разработки и создания пигментов являющихся нетоксичными и в то же время обладающих высокими противокоррозионными свойствами. Такие пигменты могут быть созданы с использованием проводящих полимеров и, в частности, полианилина (ПАНИ). Причем ПАНИ в качестве противокоррозионного компонента может использовать в виде порошка, так и виде тонкой оболочки на поверхности различных носителей [1-3]. В литературе имеется значительные данные по исследованию противокоррозионных свойств пигментов на основе ПАНИ, то исследование физико-технических и цветовых характеристик практически не проводилось. Данная работа будет посвящена исследованию физико-технических и оптических свойств керновых пигментов с оболочкой из ПАНИ.

Керновые пигменты были получены окислительной полимеризацией анилина в присутствии выбранных ядер керновых пигментов. В качестве ядер керновых пигментов использовались каолин, бентонит, тальк, слюда. Допирующими агентами выступали серная, фосфорная и соляная кислота. Содержание ПАНИ в керновом пигменте варьировалось от 0 до 50 % мас.

Для кернового пигмента, на основе каолина с оболочкой из ПАНИ, допированного фосфорной кислотой, маслосъемность возрастает с увеличением его содержания линейно. Использование в качестве допанта соляной и серной кислот приводит к тому, что маслосъемность пигментов не изменяется при содержании ПАНИ менее 20 % мас., а затем также возрастает. При использовании в качестве ядра кернового пигмента бентонита и серной кислоты в качестве допанта, маслосъемность соизмеримая с «чистым» полианилином достигается уже при содержании ПАНИ в составе кернового пигмента 50 % мас. Это может быть обусловлено образованием на поверхности бентонита тонкой равномерной оболочки, полностью закрывающей его поверхность. Рост маслосъемности керновых пигментов при увеличении содержания ПАНИ связан с большим значением удельной поверхности проводящего полимера.

Плотность керновых пигментов, при одинаковом содержании ПАНИ и одном и том же ядре, тем выше, чем выше плотность оболочки образующейся на поверхности ядра. Плотность ПАНИ можно выстроить в следующий ряд: ПАНИ, допированный серной кислотой > ПАНИ, допированный фосфорной кислотой > ПАНИ, допированный соляной кислотой. В свою очередь плотность ПАНИ, зависит от плотности раствора используемой кислоты-допанта. При увеличении содержания доли ПАНИ в керновом пигменте, плотность частиц уменьшается.

От выбранной кислоты-допанта и ее концентрации зависит и удельная электрическая проводимость ПАНи, а, следовательно, kernового пигмента в который он входит. Наибольшей удельной электрической проводимостью характеризуется kernовый пигмент на основе каолина, содержащий в качестве оболочки ПАНи, допированный соляной кислотой. Для kernовых пигментов на основе талька и слюды наибольшей удельной электрической проводимостью характеризуются образцы, полученные при использовании в качестве допанта используется серной кислоты. При этом максимум удельной электрической проводимости наблюдается при содержании ПАНи в kernовом пигменте ~30 % мас.

Кислота-допант приводит к изменению содержания ПАНи на поверхности частиц kernового. Наибольшее содержание ПАНи наблюдается при использовании в качестве допанта серной кислоты. Использование фосфорной кислоты приводит к уменьшению содержания ПАНи на поверхности. Это связано с уменьшением степени превращения анилина в полианилин в присутствии более слабой кислоты. Изменение силы кислоты, используемой для синтеза, не только снижает скорость полимеризации анилина, но и снижает его степень превращения. Причем следует отметить, что такая тенденция наблюдается только при использовании в качестве ядра каолина. При использовании в качестве ядра бентонита, талька и слюды степень превращения анилина в ПАНи не зависит от используемой кислоты-допанта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Preparation of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film with good adhesion behavior for dye-sensitized solar cell application / K. Kawata, S.-N. Gan, D. Ang, K. Sambasevam, S.-W. Phang, N. Kuramoto // Polymer composition. 2013. Vol. 34. P. 1884-1891.
2. Corrosion Inhibition Properties of organic coatings with a polyaniline phosphate / D. Vesely, A. Kalendova, I. Sapurina, J. Stejskal, P. Kalenda // 8<sup>th</sup> International conference «Advances in coatings technology»: Conference papers. Warsaw, 2008. P. 601–610.
3. Курбатов В.Г. Противокоррозионные пигменты с оболочкой из допированного полианилина / В.Г. Курбатов, Е.А. Индейкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 2. С. 204-209.

## МОДИФИКАЦИЯ АЛКИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИАНИЛИНОМ

**А.Ю. Золотова, В.Г. Курбатов**

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Показано влияние допированного и недопированного ПАНи на свойства алкидных композиций и покрытий. Определено влияние типа сиккатива на свойства покрытий. Показано, что введение ПАНи в алкидные композиции приводит к ускорению процесса отверждения. Модификация алкидных покрытий ПАНИ позволяет повысить защитные свойства.*

**Ключевые слова:** полианилин, сиккатив, алкидный олигомер, процесс отверждения, защитные свойства.

## MODIFICATION OF THE ALKYD COATINGS BY POLYANILINE

**A.Yu. Zolotova, V.G. Kurbatov**

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The influence of doped and undoped PANi on the properties of alkyd compositions and coatings was shown. The influence of a siccatives type of coatings properties was determinated. It has been shown that the introduction of PANi in alkyd coatings leads to an acceleration of the curing process. Modification of alkyd coatings by PANi can improve the protective properties.*

**Keywords:** polyaniline, drier, alkyd oligomer, the curing process, the protective properties.

Алкидные олигомеры являются одним из наиболее важных типов олигомеров для лакокрасочных материалов. В качестве ускорителей процесса окислительной полимеризации алкидных олигомеров применяют сиккативы. Они представляют собой растворимые в маслах соли некото-

рых тяжелых металлов переменной валентности, например, Co, Mn, Pb и др. [1]. Использование в качестве сиккативирующих систем солей тяжелых металлов отрицательно сказывается на экологичности материалов. Логично предположить, что другие системы способные обратимо окисляться и восстанавливаться, также будут эффективны в качестве ускорителей отверждения алкидных олигомеров. Одним из таких соединений является полианилин (ПАНи), способный обратимо превращаться из одной формы в другую под действием различных воздействий [2-5]. При этом ПАНи в отличие от тяжелых металлов нетоксичен, а также позволяет повысить защитные и другие свойства покрытий. Таким образом, исследование влияния ПАНи на процесс отверждения алкидных композиций и свойства сформированных покрытий является актуальной задачей.

В качестве объектов в данной работе были использованы: пентафталевый алкидный олигомер, модифицированный подсолнечным маслом; нафтенат свинцово-марганцевый (НФ-1), октоат марганца (ок Mn), недопированный и допированный серной кислотой ПАНи. Содержание ПАНи в композиции варьировалось от 0 до 0,75 % масс. Отверждение полученных алкидных композиций проводилось при температуре  $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 8 часов и при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 7 суток.

При использовании октоата марганца в композиции с недопированным ПАНи предельное содержание гель-фракции увеличивается до его содержания 0,25 % масс. При дальнейшем увеличении содержания ПАНи предельное содержание гель-фракции в композиции снижается до уровня композиции, содержащей только октоат марганца. Начальная скорость отверждения композиции максимальна при введении малых количеств ПАНи (0,0625 %). Дальнейшее увеличение содержания ПАНи в композиции, снижает начальную скорость отверждения. Это связано с адсорбцией сиккатива на поверхности ПАНи. Были определены параметры трехмерной сетки алкидных покрытий. Показано, что введение ПАНи в алкидную композицию приводит к увеличению густоты химической сетки алкидных покрытий.

Уменьшение температуры отверждения алкидных композиций до  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  приводит к тому, что предельное содержание гель-фракции не зависит от количества ПАНи, введенного в композицию. Различие наблюдается только в начальной скорости отверждения, которая увеличивается при введении ПАНи.

При использовании ПАНи, допированного серной кислотой, наблюдается иная тенденция. Предельное содержание гель-фракции и начальная скорость отверждения увеличивается с ростом содержания ПАНи в композиции. Следует отметить, что при использовании допированного ПАНи, снижения предельного содержания гель-фракции не происходит. Это связано с кислым характером поверхности частиц как ПАН,

так и сиккатива. В свою очередь использование допированного ПАНИ приводит к снижению густоты химической сетки, что обусловлено гидролизом алкидного олигомера.

Защитные свойства алкидных покрытий, содержащих недопированных ПАНИ лучше по сравнению с немодифицированными. Это связано со снижением проницаемости покрытий, а также с наличием активного защитного действия ПАНИ, приводящего к образованию сплошного оксидного слоя, препятствующего развитию коррозионного процесса.

При использовании двухметального сиккатива НФ-1 и недопированного ПАНИ приводит к росту начальной скорости отверждения. Это может быть обусловлено тем, что способен обратимо превращаться из одной формы в другую, ускоряя разрушение образующихся при отверждении пероксидных и гидроперекисных групп. Таким образом, введение ПАНИ в алкидную композицию оказывает сходное влияние с дополнительным введением сиккатива.

При использовании композиции НФ-1 и допированного ПАНИ наблюдаются аналогичные тенденции.

Защитные свойства алкидных покрытий, сформированных в присутствии двухметального сиккатива (НФ-1) и ПАНИ, как по результатам спектроскопии электрохимического импеданса, так и потенциодинамических исследований, выше по сравнению с немодифицированными покрытиями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сорокин М.Ф.* Химия и технология пленкообразующих веществ / М.Ф. Сорокин, З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ. М.: Химия, 1989. 480 с.
2. *Огурцов Н.А.* Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали / Н.А. Огурцов, Г.С. Шаповал // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 5–12.
3. *Malladi S.R.* Benzoin peroxide oxidation route to polyaniline salt and its use as catalyst in the esterification reaction / S.R. Malladi, P. Srinivasan // J. Mol. Catal. A., 2003. Vol. 201. P. 289-296.
4. Polyaniline salt and complexes as catalyst in bisindole synthesis / P. Srinivasan, S. Chandrasekaran, A.A. Chellachamy, J.R. Vaidya // Catal. Lett., 2004. Vol. 97. № 1-2. P. 77-81.
5. Mannich-type reaction in solvent free condition using reusable polyaniline catalyst / P. Srinivasan, J. Amalraj, A.A. Chellachamy, J.R. Vaidya // J. Mol. Catal. A. 2004. Vol. 218. P. 47-53.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА**

**О.А. Киселева, В.Г. Курбатов**

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Получены стабильные гибридные водные дисперсии, содержащие полианилин. Показано, что устойчивость гибридных водных дисперсий уменьшается, с увеличением содержания полианилина. Определены противокоррозионные свойства покрытий, сформированных на основе гибридных водных дисперсий.*

**Ключевые слова:** полианилин, поверхностно-активные вещества, водные дисперсии, устойчивость, противокоррозионные свойства.

## **INVESTIGATION OF PROPERTIES OF HYBRID WATER DISPERSIONS WITH POLYANILINE SHELL**

**O.A. Kiseleva, V.G. Kurbatov**

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Stable hybrid aqueous dispersions containing of polyaniline were obtained. It was shown that the stability of hybrid aqueous dispersions decreases, with an increase in the content of polyaniline. The anticorrosive properties of coatings formed on the based of hybrid aqueous dispersions was determined.*

**Keywords:** polyaniline, surfactants, aqueous dispersions, stability, anticorrosion properties.

Материалы, содержащие проводящие полимеры, могут применяться в различных областях науки и техники. Например, получение противокоррозионных, проводящих и антистатических покрытий, изготовление сенсоров и электродов различного назначения и др. Несмотря на такое разнообразие возможных применений, находятся недостатки, которые не позволяют в полной мере использовать потенциал проводящих полимеров. К числу таких недостатков можно отнести плохую растворимость в широко распространенных растворителях и высокой температурой стеклования, превышающей температуру деструкции [1].

Одним из вариантов получения покрытий на основе проводящих полимеров является использование водных дисперсий. Однако, стабилизация их достаточно проблематична. Проводящие полимеры и, в частности полианилин (ПАНИ), способны легко образовывать тонкие пленки на поверхности различных субстратов. Использование в качестве субстрата частиц предварительно стабилизированного акрилового сополимера, может быть путем получения стабильных водных пленкообразующих дисперсий, содержащих ПАНИ.

В качестве объектов работе применялись акриловые сополимеры на основе бутилакрилата (БА) : метакриловой кислоты (МАК) : монометакрилата этиленгликоля (МЭГ). Оболочку из ПАНИ получали путем окислительной полимеризации в присутствии водной дисперсии акрилового сополимера. Содержание ПАНИ варьировалось от 0 до 10 % мас.

Спектрофотометрически исследована стабильность полученных гибридных дисперсий. Показано, что содержание ПАНИ свыше 6% масс. приводит к снижению агрегативной устойчивости гибридных дисперсий. Это связано с наличием в дисперсии крупных агрегатов, обусловленных по всей видимости, недостаточной насыщенностью поверхности частиц поверхностно-активными веществами.

С помощью малоуглового рассеяния лазерного излучения определен гранулометрический состав полученных гибридных дисперсий. Установлено, что с ростом содержания ПАНИ увеличивается доля крупных частиц в полученном продукте. Наличие частиц различного размера приводит к ускорению седиментации гибридной дисперсии. Определены противокоррозионные свойства гибридных дисперсий с оболочкой из ПАНИ. Спектроскопией электрохимического импеданса показано, что покрытия на основе гибридных дисперсий отличаются невысокими значениями импеданса. Это может быть связано с высокой проводимостью образующихся покрытий и их высокой гидрофильностью. Кроме того, низкое значение импеданса, с увеличением содержания ПАНИ, может быть обусловлено неполной коалесценцией частиц гибридной дисперсии.

Потенциодинамические исследования показали, что плотность тока коррозии уменьшается с увеличением содержания ПАНИ в составе гибридных дисперсий. Это связано с наличием у ПАНИ активного противокоррозионного действия, обусловленного образованием на поверхности плотного оксидного слоя, препятствующего развитию коррозии.

Получены совмещенные водные дисперсии, содержащие ПАНИ. Показано влияние содержания ПАНИ на устойчивость совмещенных дисперсий. Определены их противокоррозионные и физико-механические свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skotheim T.A. Conjugated polymers. Processing and applications / T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. NW.: CRC Press, 2007. P. 645.*

## ПОЛУЧЕНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И АКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

**А.С. Воронцова, В.Г. Курбатов**

Научный руководитель – В.Г. Курбатов, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Определены коллоидно-химические свойства водных дисперсий полианилина. Показано, что наименьшей скоростью седиментации обладают дисперсии, полученные в присутствии смеси полимерное поверхностно-активное вещество – гидроксипропилцеллюлоза. Установлено, что допирующий агент не влияет на устойчивость дисперсий полианилина. Получены совмещенные водные дисперсии на основе полианилина и акрилового олигомера. Определены противокоррозионные свойства покрытий, сформированных на основе совмещенных дисперсий.*

**Ключевые слова:** полианилин, поверхностно-активные вещества, водные дисперсии, устойчивость.

## PREPARATION OF COMBINED AQUEOUS DISPERSIONS BASED ON ACRYLIC OLIGOMERS AND POLYANILINE

**A.S. Vorontsova, V.G. Kurbatov**

Scientific Supervisor – V.G. Kurbatov, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The colloid-chemical properties of aqueous dispersions of polyaniline were determined. It was shown that the lower the sedimentation rate have dispersions prepared in the presence of a mixture of polymeric surfactant – hydroxyethylcellulose. It is found that the doping agent has no effect on the stability of polyaniline dispersions. Combined the aqueous dispersions based on of polyaniline and acrylic oligomer was prepared. Anticorrosion properties of coatings formed by the combined dispersions were determined.*

**Keywords:** polyaniline, surfactants, aqueous dispersions, stability.

В настоящее время наблюдается неуклонный рост интереса к разработке новых материалов на основе электропроводящих полимеров.

Типичными представителями электропроводящих полимеров являются полианилин (ПАНи), полипиррол и др.

Однако широкому распространению композиционных материалов на основе ПАНи, и других полимеров этого класса, препятствует ряд проблем. Формирование покрытий из ПАНи сопряжено с трудностями, которые обусловлены плохой растворимостью полимера в широко распространенных растворителях и высокой температурой стеклования, превышающей температуру деструкции. Учитывая это, наиболее применимым способом получения покрытий является формирование их из водных дисперсий. Однако известно, что стабилизация дисперсий ПАНи является сложной задачей [1-3]. Одним из вариантов получения устойчивых водных дисперсий ПАНи является использование смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ). Цель данной работы – изучить устойчивость водных дисперсий полианилина, стабилизированных смесями поверхностно-активных веществ и свойства покрытий на основе совмещенных дисперсий.

В качестве стабилизаторов использовали смеси полимерного карбоксилсодержащего ПАВ, содержащий в боковой цепи полиоксиэтиленовый фрагмент с молярной массой  $1500 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  (ППАВ с ПЭГ-1500) и смесь фрагментов с молярными массами  $600:1500 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  в соотношении 2:1 (ППАВ с ПЭГ-600:1500 (2:1)), а также оксиэтилированный алкилфенол (ОП-7), натрий алкилбензолсульфонат (сульфонол) и октадециловый эфир полиэтиленгликоля (ОС-20), гидроксиэтилцеллюлозу. Содержание полимерного карбоксилсодержащего ПАВ в смеси составляет 40 % масс. В качестве допирующих агентов применяли серную и соляную кислоты.

При использовании в качестве допирующего агента серной кислоты, наименьший размер частиц и наиболее узкое распределение наблюдается при использовании в качестве стабилизатора смеси препарата ОС-20 и ППАВ с ПЭГ-1500. Остальные дисперсии ПАНи обладают бимодальным характером распределения. При использовании в качестве допанта соляной кислоты наблюдается несколько иная тенденция. Наименьший размер частиц наблюдается в присутствии смеси стабилизаторов ОП-7 – ППАВ с ПЭГ-1500. Также следует отметить, что все кривые, за исключением дисперсии полученной в присутствии гидроксиэтилцеллюлозы, обладают унимодальным характером распределения.

Наименьшая скорость седиментации частиц ПАНи, допированного серной кислотой наблюдается при использовании в качестве стабилизатора смеси гидроксиэтилцеллюлоза – ППАВ с ПЭГ-1500. Несмотря на бимодальный характер распределения частиц дисперсии, полученной в присутствии гидроксиэтилцеллюлозы, седиментации в данном образце не наблюдается, что связано с высокой вязкостью системы.

При увеличении pH дисперсий кривые распределения частиц по размерам дисперсий ПАНИ, полученных в присутствии серной кислоты, сужаются и становятся унимодальными, что должно повышать их агрегативную устойчивость.

При использовании ППАВ с ПЭГ-600:1500 (2:1) унимодальное распределение наблюдается только для образца, полученного в присутствии смеси с гидроксиэтилцеллюлозой. Кривые распределения остальных образцов отличаются многомодальностью распределения, что не позволит добиться устойчивости дисперсий ПАНИ. Ввиду этого скорость седиментации водной дисперсии ПАНИ, полученной в присутствии смеси ППАВ с ПЭГ-600:1500 (2:1) – гидроксиэтилцеллюлоза будет минимальной.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что наибольшей устойчивостью отличаются водные дисперсии ПАНИ, полученная в присутствии смеси ППАВ и гидроксиэтилцеллюлозы. Именно данные продукты были выбраны для получения совмещенных дисперсий.

Спектроскопией электрохимического импеданса были изучены противокоррозионные свойства сформированных покрытий. Независимо от содержания дисперсии ПАНИ, импеданс покрытий на основе совмещенных дисперсий всегда выше, чем на основе «чистой» акриловой дисперсии. Кроме того, на 3 сутки испытания происходит полное отслоение покрытий на основе акриловой дисперсии. Покрытия из совмещенных дисперсий сохраняют адгезию даже через 20 суток экспозиции в 3% растворе NaCl.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aqueous dispersed conducting polyaniline nanofibers: Promising high specific capacity electrode materials for supercapacitor / H. Zhang, Q. Zhao, S. Zhou, N. Liu, X. Wang, J. Li, F. Wang // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 10484–10489.
2. Effects of various factors on the interfacial mass transfer phenomenon and dispersion of polyaniline in an aqueous/organic bi-/tri-phasic system / D. Kingshuk, K. Piyush, D. Suparna, K.P. Patil // *Colloids Surf. A*. 2013. Vol. 436. P. 830–838.
3. Aqueous Polyaniline Dispersions Stabilized by Polymeric Carboxyl-containing Surfactants / V.G. Kurbatov, N.A. Zakharova, N.V. Kochkina, E.A. Indeikin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016. Vol. 89, No. 2. P. 200–205.

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ КАБЕЛЕЙ В НИЗКОВОЛЬТНЫХ СИСТЕМАХ**

**А.Ю. Лопаткина, С.С. Куликова, А.В. Павлов**

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Вместо бескислородной высокоочищенной композитной меди основой акустических кабелей арт. 01-6203-6 являются алюминиевые провода с медным флеш-покрытием. Это приводит к проблемам, связанным с пайкой этих проводов обычными припоями, к ускоренной их коррозии и быстрому выходу из строя низковольтных систем.*

**Ключевые слова:** акустические китайские кабели, пайка алюминия, коррозия свинцово-оловянно-алюминиевых соединений.

## **ABOUT THE POSSIBILITY OF USING ACOUSTIC CABLES IN LOW-VOLTAGE SYSTEMS**

**A.Y. Lopatkina, S.S. Kulikova, A.V. Pavlov**

Scientific Supervisor-A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Instead of high-purity oxygen-free copper composite Foundation of acoustic cable art. 01-6203-6 are aluminum wire with a copper-plated Flash. This leads to problems associated with these conventional soldering wires soldered to them accelerated corrosion and rapid failure of low-voltage systems.*

**Keywords:** acoustic Chinese aluminum soldering cables, corrosion of lead-Tin-aluminium compounds.

Акустические кабели применяются при подключении различных звуковых устройств. Современные акустические изделия состоят из двух электрических медных проводников в полиэтиленовой прозрачной оболочке. Кроме акустических устройств эти кабели широко применяются в различных низковольтных системах – известные германские фирмы по

производству спортивного оборудования «Альстар» и «Ульман» используют их в качестве проводников электрофиксаторов. Однако при работе с кабелем акустическим  $2 \times 0,5$  мм<sup>2</sup> Blue Line (производство China), было обнаружено, что вместо бескислородной высокоочищенной композитной меди согласно арт. 01-6203-6 используются алюминиевые жилы с медным флеш-покрытием, калибр которого не превышает 1 микронметра [1].

Причиной послужившей исследованию состава акустического китайского кабеля стал быстрый выход из строя проводников электрофиксаторов.

Анализ исследования показал нарушение целостности изделия в местах пайки за счет использования оловянно-свинцовых припоев с использованием травленной в цинке соляной кислоты. В результате подготовительных операций, предшествующих пайке, по-видимому, тонкое медное покрытие разрушилось. Образовалась активная коррозионная система, где анодом стал алюминий ( $\varphi = -1,66$  В), а катодом оловянно-свинцовый сплав, имеющий более положительный по сравнению с алюминием окислительно-восстановительный потенциал ( $\varphi = -0,14$  В). Кроме того, нарушение целостности изделия в местах пайки также может быть связано с трудностью пайки алюминия обычными припоями, что связано с тугоплавкостью и химической стойкостью оксидной алюминиевой плёнки. Оксид  $Al_2O_3$  препятствует смачиванию поверхности припоем и растворению в нем основного металла. Чтобы разрушить его, применяют механическую обработку и сильнодействующие флюсы. Создает трудности для пайки и низкая температура плавления алюминия, составляющая  $660$  °С. При нагреве прочность металла быстро снижается, и уже при температурах  $250-300$  °С алюминиевые жилы в кабеле могут терять устойчивость [2].

Таким образом, использование акустических кабелей Blue Line (производство China) в качестве проводников низковольтных систем требует дополнительной коррозионной защиты, например, нанесения лакокрасочного покрытия. При пайке алюминиевых проводников необходимо применять безфлюсовые низкотемпературные припои HTS-2000.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Котик Ф.И.* Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. Справочник. М.: Машиностроение, 1978. 191 с.
2. *Советы профессионалов.* М.: ООО Гефест-Пресс. 2015. № 6. 65 с.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННУЮ ТКАНЬ**

**Ю.В. Подвальная, А.В. Павлов**

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Проанализированы электролиты для получения сплава никель-вольфрам с целью определения оптимальных условий осаждения на металлизированную ткань. Выбраны оптимальные диапазоны pH электролита и плотности тока.*

***Ключевые слова:** сплав, плотность тока, вольфрам, водный электролит, металлизированная ткань.*

## **THE DEVELOPMENT OF NICKEL-TUNGSTEN ALLOY PRODUCTION TECHNOLOGY FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON METAL COATED FABRIC**

**U.V. Podvalnaya, A.V. Pavlov**

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Plating solutions for obtaining the nickel-tungsten alloy to determine the optimal conditions for deposition on metallized fabric are developed. Optimal pH ranges and current density for the opted electrolyte are selected.*

***Keywords:** alloy, the current density, tungsten, aqueous electrolyte, metallized textile.*

В связи с активным развитием атомной техники в настоящее время не теряет актуальности задача по созданию новых материалов, способных защищать от жесткого излучения, создаваемого радиационными источниками энергии.

Известно, что в качестве такого материала в атомной технике широко применяется свинец: изделия из чистого свинца и его сплавов, по-

лимерные свинец-содержащие композиты, металлические детали, покрытые свинцом [1]. Его применение отлично находит компромисс в соотношении цены и качества по использованию свинца в качестве надёжной защиты от известных видов жесткого излучения. При определенной толщине данный металл способен снижать интенсивность радиоактивного или рентгеновского излучений. Однако использование свинца имеет один серьёзный недостаток – при его переработке образуются соединения высокой степени токсичности.

Современные исследования показали, что лучшей защитой от жестких излучений является использование обеднённого урана, вольфрама и свинца [2], однако, обеднённый уран сам является источником радиационного излучения, соединения свинца токсичны, поэтому надёжной и экологически безопасной защитой от радиации может являться вольфрам. Тем не менее, создание радиационно-защитных объектов из металлического вольфрама сдерживается из-за высокой цены, вызванной, в том числе, сложностью технологической переработки.

Для решения этих проблем разработана технология нанесения гальванических покрытий вольфрам-содержащих сплавов из водных электролитов на металлизированную ткань.

Чистый вольфрам характеризуется высокой плотностью, обладает одной из самых высоких температур плавления, стоит в ряду наиболее коррозионно-устойчивых металлов; но из водных электролитов получить покрытие с такими свойствами практически невозможно. В этом случае получаются очень тонкие покрытия, которые трудно обрабатывать, и их практическое применение сильно ограничено.

В качестве эффективной замены возможно осаждение вольфрама в паре с металлами подгруппы железа, в частности, с никелем [3]. Это позволяет получить более пластичный сплав с широким спектром использования. Покрытие из такого сплава обладает рядом свойств, представляющих интерес для многих сфер промышленности: хорошая химическая стойкость, высокая твердость, склонность к защите от радиационного излучения.

Для получения такого покрытия его наносят электрохимическим методом на электропроводящую основу. Так возможно получать сплав с необходимой толщиной и контролировать скорость осаждения.

В процессе исследований был проведён ряд экспериментов по осаждению сплава никель-вольфрам из различных электролитов. Так, покрытия из аммиачного электролита с добавлением сегнетовой соли обладали плохой адгезией по отношению к образцу - они легко осыпались, но имели металлический блеск. Сам электролит работает при высоких температурах и имеет высокую вязкость, что делает его применение неудобным. Уксуснокислый электролит, работающий также при повы-

шенной температуре, оказался нестабильным в работе. Испытаниям подверглась и электролит с добавлением органических добавок цитрата калия и триэаноламина: на выходе покрытия имели удовлетворительную текстуру, но сам электролит в процессе работы терял агрегативную устойчивость. Из всех рассмотренных электролитов цитратный состав оказался наиболее пригодным, так как оказался наиболее стабильным во время работы, простым в приготовлении и работоспособным в широком диапазоне плотности тока и рН. Использование цитратного электролита создаёт щадящие условия для текстильной основы металлизированной ткани.

Из цитратного электролита получено электрохимическое покрытие, представляющее собой сплав вольфрама (45 %) и никеля (55 %) на металлизированной ткани калибром 1 микрон в течение 30 минут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марченко, Н.В.* Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. Электрон. дан. (6 Мб). Красноярск : ИПК СФУ, 2009. 394 с.
2. *Мархоцкий Я.Л.* Основы радиационной безопасности населения : учебное пособие. 2-е изд., стер. Минск: Высшая школа, 2014. 224 с.
3. *Вячеславов П. М.* Электрохимическое осаждение сплавов. 3-е изд., доп. и перераб. Л.: Машиностроение, 1971. 144 с.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ  
РЕНТГЕНОЗАЩИТНЫХ МАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ТКАНИ СО СВИНЦОВЫМ  
ПОКРЫТИЕМ**

**И.А. Адудин, А.В. Павлов**

Научный руководитель - А.В. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Металлизируемая ткань со свинцовым покрытием каландруется с резиновой смесью на основе СКЭПТ-40 с последующим формованием резиновых листов в прессе.*

**Ключевые слова:** металлизированная ткань, свинцовое покрытие, каучук СКЭПТ-40, каландр, пресс.

**TECHNOLOGY FEATURES OF FORMATION  
OF X-RAY SECURITY MATS USING METALIZED FABRICS  
COATED WITH LEAD**

**I.A. Adudin, A.V. Pavlov**

Scientific Supervisor - A.V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Metallized fabric with lead coating is processed rubber mixture based on EPDM -40 followed by molding rubber sheet in the press.*

**Keywords:** Metallized fabric, lead coating, rubber EPDM-40, calender, press

Технология производства рентгенозащитных и радиационно-защитных матов предусматривает формование резиновых смесей, содержащих соединения свинца, вольфрама и некоторых редкоземельных металлов, способных уменьшать гамма- и х- излучение. В основу резиновой смеси закладываются каучуки специального назначения стойкие к жесткому излучению. Соединения свинца и вольфрама, обладая высокой мо-

лекулярной массой и плотностью, со временем могут выкрашиваться из готовой вулканизированной резины ввиду большой разницы в плотностях наполнителя и каучуков. Для того, чтобы уменьшить выкрашивание маты помещаются в плотную тканевую оболочку с готовыми люверсами.

С целью увеличения сроков службы рентгенозащитных матов, снижения их массы без ухудшения рентгенозащитных характеристик материала и возможной утилизации предложена технология формирования рентгенозащитных матов с использованием металлизированной ткани со свинцовым покрытием.

Свинцовое покрытие на токопроводящие металлизированные нити ткани наносится электрохимическим методом из борфтористоводородного электролита при плотности тока в  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и толщине свинцового покрытия от 75 до 100 мкм [1]. После просушки металлизированной ткани на неё наносится за один пропуск резиновая смесь на основе каучука СКЭПТ-40 на S-образном каландре. Полученный материал калибром до 1 мм разрезается на заготовки заданного размера. Затем заготовки укладывается в пресс-форму НП ИЦ «ЯРЭЛАСТЕСТ», где в течение 30 минут при температуре  $(150 \pm 5)^\circ \text{C}$  и удельном давлении  $5 \text{ кгс/см}^2$  при одном не полном раскрытии плит на 1 идёт вулканизация 5-слойного резинотканевого материала в присутствии Пероксимона F-40.

В результате вулканизации получилась целостная конструкция размером  $315 \times 315 \times 5 \text{ мм}$ . После визуального осмотра отмечено, что разрушения тканевой основы не обнаружено, покрытие резиной однородно по всему периметру конструкции, высыпания свинца нет. Конструкция эластична, радиус изгиба после приложения краевой торцевой нагрузки составляет  $180^\circ$ .

Испытания полученного вулканизата показали хорошие прочностные характеристики на границе резина – ткань. При испытании образцов на отрыв прочность связи превысила  $2,5 \text{ кгс/см}$ .

При толщине изучаемой конструкции 5 мм поглощении гамма - квантов из источника Cs-137 снизилось в 1,53 раза, при использовании резиновой пластины рентгенозащитного серийного мата толщиной 7,2 мм поглощение снизилось в 1,15 раза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрова, С.А. Особенности нанесения гальванического покрытия на электропроводную ткань [Электронное издание] / С.А. Багрова, А.В. Павлов // 69 Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов с межд. участием : материалы конф.. Ярославль : Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 283-284.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ ЦИНК-ФТОРОПЛАСТ

**А.С. Смирнова, Н.А. Козел, Е.С. Соболева**

Научный руководитель – Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработано цинкфторопластовое покрытие с целью защиты изделий от коррозионного воздействия и разрушения под действием агрессивных сред. Цинкфторопластовое покрытие получено взамен экологически опасного кадмиевого покрытия.*

**Ключевые слова:** сополимер тетрафторэтилена с этиленом, электролит, коррозионная стойкость, экологическая безопасность.

## INVESTIGATION OF CORROSION PROPERTIES OF A COMPOSITE COATING OF ZINC-FLUOROPLASTIC

**A.S. Smirnova, N.A. Kozel, E.S. Soboleva**

Scientific Supervisor – E.S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*A coating has been developed to protect products from corrosive attack and destruction under the influence of aggressive environments. The zinc-fluoroplastic coating is obtained instead of environmentally hazardous cadmium coating*

**Keywords:** tetrafluoroethylene-ethylene-electrolyte slurry cationic surface - active material, the electrolyte, the of environmentally hazardous, corrosion properties.

Основной задачей современного гальванического производства является разработка энерго- и ресурсосберегающих, экологически приемлемых, высокопроизводительных технологий. Растущее стремление к отказу от использования кадмиевых покрытий явилось одной из основных причин, которая стимулировала разработку процессов получения экологически безопасных гальванических покрытий для защиты стальных изделий от коррозии.

Наиболее широко применяемым в промышленности защитным покрытием является цинк. Он недефицитен и недорог. В современной промышленности большое значение имеет разработка новых покрытий, обладающих повышенной коррозионной стойкостью. В последнее время интенсивно разрабатываются технологии электролитического нанесения композиционные электролитические покрытия (КЭП) на основе цинка, способных увеличить коррозионную стойкость изделий, а в некоторых случаях – заменить кадмиевые покрытия. Наиболее перспективными являются композиционные электрохимические покрытия на основе цинка, содержащие в качестве легирующего компонента фторопласт. Известны электролиты для нанесения композиционного электролитического покрытия на основе цинка, содержащие ультрадисперсный графит, политетрафторэтилен и др., с целью получения покрытий, с повышенной коррозионной стойкостью. Поэтому гидрофобные покрытия могут оказаться принципиально важными при разработке коррозионностойких материалов и покрытий, например при нанесении композиционных покрытий на основе цинка и его сплавов [1].

Поэтому целью работы явилось исследование увеличения коррозионной стойкости с помощью создания цинкового покрытия, легированного тонкодисперсным фторопластом Ф-40 (сополимером тетрафторэтилена с этиленом с размером частиц 0,5-10 мкм). Фторопласт-40 – частично фторированный полимер. Сохраняет достаточную термическую и химическую стойкость, высокие диэлектрические показатели, отличается отличной прочностью, жесткостью, сопротивлением к истиранию, повышенной стойкостью к радиационному излучению в широком диапазоне температур. Обладает высокой атмосферостойкостью. Материал не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии. Изделия, подвергнутые тепловому (до плюс 200 °С) и световому воздействию в течение тысяч часов, практически не изменяют механических свойств [2].

Для нанесения таких покрытий разработан электролит состава, г/л: хлорид цинка - 90 г/л, хлорид аммония - 250 г/л, борная кислота – 30 г/л, фторопласт- 100 г/л.

Сформированные в результате процесса катодного электроосаждения, покрытия являются двухслойными: внутренний слой композиционный с равномерным распределением полимера по объему слоя, а внешний слой представляет собой чистый фторопласт. Завершающей стадией формирования покрытия является термообработка при температуре плавления сополимера тетрафторэтилена с этиленом (280-300 °С). В ходе термообработки полимер переходит в вязкотекучее состояние, происходит контракция внутреннего слоя и формирование на поверхности тонкой сплошной полимерной пленки, которая способствует повышению

защитных свойств цинкфторопластовых покрытий (коррозионная стойкость).

Поэтому исследование антикоррозионных характеристик МФП является актуальной задачей. Учитывая, что в большинстве случаев коррозионные процессы протекают при воздействии окружающей среды, колебания температур и влажности, в соответствии с ГОСТ 9.304-85 проведены коррозионные испытания в 5 % NaCl методом переменного погружения в течение 240 часов для цинковых, цинкфторопластовых покрытий и были рассчитаны количественные показатели коррозии.

Для сравнения поведения образцов в коррозионной среде скорость коррозии рассчитывали по изменению массы образца.

Для образцов с цинковым покрытием  $K = 4,848 \cdot 10^{-3}$ ;

Для образцов с цинкфторопластовым покрытием  $K = 2,938 \cdot 10^{-3}$ .

Скорость коррозии электрохимических цинкфторопластовых покрытий, по-видимому, уменьшается как за счет изменения структуры осадка, так и за счет получения гидрофобной поверхности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synergism in composite electrolytic nickel-boron-fluoroplastic coatings / V.V. Ivanov, V.I. Balakai, A.V. Ivanov, A.V. Arzumanova // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Т.79. № 4. С. 610-613.
2. Энциклопедия полимеров. 3 т. / под ред. В.А. Кабанова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

**Н.С. Трофимов, К.М. Голиков, Е.С. Соболева**

Научный руководитель – Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Изучено влияние режимов электроосаждения (плотность тока, температура) на внутренние напряжения никелевых и никельфторопластовых покрытий. Изучено влияние поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлических слоев.*

**Ключевые слова:** *внутренние напряжения, поверхностно-активные вещества, композиционное покрытие, плотность тока.*

## **INFLUENCE OF THE MODES OF ELECTRODEPOSITION ON MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COVERINGS**

**N.S. Trofimov, K.M. Golikov, E.S. Soboleva**

Scientific Supervisor – E.S. Soboleva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Influence of the modes of electrodeposition (current density, temperature) on internal stresses nickel and the nikelftuoroplastic of coverings is studied. Influence of surface-active substances on electrodeposition of metal layers is studied.*

**Keywords:** *internal stresses, surface-active substance, composite coating, current density.*

Внутренние напряжения, не являются напрямую эксплуатационным свойством, но выступают как свойство, которое определяет качество покрытий. Поверхностно-активные вещества, внедряющиеся частицы деформируют и изменяют структуру покрытий, вызывая ухудшение качества покрытия – растрескивание и потерю сцепляемости с основой. В настоящее время в литературе практически полностью отсутствуют сведения об исследованиях внутренних напряжений в гальванических ме-

таллофторопластовых покрытий, вместе с тем такие сведения весьма интересны, так как получение исследуемого вида МФП протекает в присутствии КПАВ, НПАВ и гидрофобных фторопластовых частиц. Поэтому, очень важно остановиться на обзоре влияния различных факторов на величину внутренних напряжений.

В зависимости от объемов локализации напряженного состояния обычно различают два рода напряжений. Напряжения первого рода (макронапряжения) уравниваются в объеме всего тела или отдельных его макрочастей и вызваны, в зависимости от характера технологического процесса изготовления детали, неоднородностью силового, температурного или материального поля внутри тела. Напряжения второго рода (микронапряжения) уравниваются в объемах одного порядка с размером одного зерна и возникают в процессе фазовых превращений и деформации металла, когда разные зерна и блоки внутри них оказываются в различном упругонапряженном состоянии.

Величина внутренних напряжений резко изменяется в зависимости от многих факторов.

Для электроосажденных металлических слоев ВН изменяются, в зависимости от толщины [1]. Обычно в тонких слоях (0,1-1,0) мкм гальванопокрытий тугоплавких металлов ВН растяжения значительно выше, чем в массивных осадках толщиной  $> 10$  мкм. Это объясняется следующим образом: из-за особенностей процесса электроосаждения структура гальванопокрытий неоднородна по толщине. Слои, прилегающие к подложке, характеризуются высокими дисперсностью и дефектностью, а их кристаллы – высокой степенью разориентации относительно друг друга. С увеличением толщины растущего на катоде осадка постепенно увеличивается размер составляющих его зерен, который стабилизируется при определенной толщине осадка, и, соответственно, снижается количество дефектов кристаллической решетки. Последнее обстоятельство снижает величину ВН растяжения до некоторого постоянного значения.

Большое влияние на величину внутренних напряжений оказывает плотность тока, при которой происходит осаждение покрытия. Обычно кривая зависимости ВН от плотности тока проходит через максимум. Однако, при увеличении концентрации металла в растворе, этот максимум смещается в сторону больших плотностей тока.

Необходимо учитывать, что характер изменения внутренних напряжений с изменением плотности тока может быть и другим, в некоторых случаях, более сложным, особенно, когда на ВН накладывается влияние других факторов, трудно учитываемых.

Целью работы явилось изучение влияния некоторых добавок и ряда технологических параметров (температура, плотность тока) на внутреннее напряжение получаемых покрытий.

В последние годы в практике гальваностегии наряду с металлическими покрытиями получили распространение композиционные покрытия [2]. Большой интерес среди них представляют никельфторопластовые композиции. Одним из важных и необходимых условий для получения металлофторопластовых покрытий является приготовление устойчивой суспензии фторопласта в электролите. Для приготовления суспензии использовали катионоактивные ПАВ - К-9, неионогенные ПАВ – ОС-20.

Присутствие органики в электролите отражается на механических свойствах покрытий, таких как твердость, пластичность, прочность сцепления с основой. Из литературных источников известно, то органические вещества по их влиянию на величину внутренних напряжений никелевых покрытий условно подразделяется на три группы:

1. Вещества, понижающие внутренние напряжения;
2. Вещества, не изменяющие внутренние напряжения;
3. Вещества, повышающие внутренние напряжения.

Как установлено, катионные и неионогенные ПАВ типа К-9 и ОС-20 относятся к третьей группе, то есть повышающие ВН.

Однако трудно выделить общий механизм влияния добавок такого типа на ВН металлофторопластового покрытия, так как оно осуществляется за счет двух факторов:

1. Изменения ВН металлической матрицы металлофторопластового покрытия;
2. Изменения концентрации и распределения частиц фторопласта, включенных в покрытие.

Известно, что включение в покрытие второго компонента приводит к снижению ВН. Поэтому, заранее трудно предсказать влияние какого-либо фактора на величину ВН. Общее изменение ВН композиционного покрытия будет являться суммой двух этих факторов. В целом установлено, что металлофторопластовые покрытия, содержащие от 5 до 25 % об. фторопласта, имеют ВН меньше, чем чисто никелевые покрытия, даже несмотря на достаточно высокую концентрацию ПАВ в суспензии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поветкин В.В.* Структура электролитических покрытий / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. М.: Металлургия, 1986. 136 с.
2. *Сайфулин Р.С.* Неорганические композиционные материалы / Р.С. Сайфулин. М.: Химия, 1983. 304 с.

## **РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАПОЛНИТЕЛЕМ**

**К.М. Голиков, Н.С. Трофимов, Е.С. Соболева**

Научный руководитель – Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Установлено количественное соотношение между общим, свободным и адсорбированным поверхностно-активным веществом (ПАВ) на частицах железистооксидного пигмента с целью получения многокомпонентной суспензии для электроосаждения композиционных покрытий. В процессе работы проводились измерения адсорбции фторированного ПАВ на частицах пигмента, а также исследовалось влияние ПАВ на устойчивость дисперсии. Определялось содержание фторопласта и железистооксидного пигмента в верхнем слое композиционного металлополимерного покрытия.*

**Ключевые слова:** суспензия, фторопласт, ПАВ, седиментация, композиционное покрытие, железистооксидный пигмент красный, свойства покрытий.

## **DEVELOPMENT AND RECEIVING A NICKEL FLUOROPLASTIC COATINGS WITH FULLER**

**K.M. Golikov, N.S. Trofimov, E.S. Soboleva**

Scientific Supervisor – E.S. Soboleva, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The quantitative ratio between common, the free and adsorbed surface-active substance (SAS) on particles of a iron oxide pigment (ASSEs) for the purpose of receiving a multicomponent suspension for electrodeposited composition coatings.*

*In the course of work measurements of adsorption fluorinated surfactant on particles of ASSES were taken, and also influence surfactant on stability of dispersion was investigated. Content of fluoroplastic (PTFE) and ASSES in the high layer of a composition metalpolymeric covering was defined.*

**Keywords:** The slurry, PTFE, surfactants, sedimentation, composite coating, iron oxide red, coating properties.

Покрyтия, представляющие собой композиции, состоящие из металла, сплава и частиц диспергированного в суспензии простого или сложного вещества (в различном сочетании), дают возможность резко улучшить механические и антикоррозионные свойства изделий, на которые они наносятся, не изменяя внешней формы изделий. Эти очень ценные свойства покрытий создают предпосылки для широкого использования их в различных отраслях промышленности. Композиционные материалы (КМ) совмещают в себе свойства металлов (электро- и теплопроводность, пластичность и др.) и неметаллов (жаропрочность, химическая стойкость, высокая твердость, смазывающие свойства) [1].

Наиболее распространенные наполнители для фторопластовых композиций можно разделить на следующие группы:

- 1) порошкообразные: металлические (медь, серебро, свинец, никель, бронза, олово, алюминий); минеральные (кварц, керамика, слюда, каолин и др.); органические (графит, сажа, уголь, кокс);
- 2) волокнистые (графитовое, кварцевое волокно и др.);
- 3) армирующие наполнители каркасного типа.

Наполнители можно вводить во фторопласт каждый в отдельности или в различных сочетаниях в зависимости от назначения композиций. При использовании в качестве наполнителей дисульфида молибдена, графита и других антифрикционных материалов уменьшается коэффициент трения, повышается износостойкость. Введение коллоидного графита повышает жесткость и уменьшает хладотекучесть материала.

Для расширения области применения никель-фторопластового покрытия используется введение в состав покрытия различных наполнителей, в том числе железоксидного пигмента. Красная окись железа очень устойчива к действию солнечного света, атмосферных влияний, щелочей и слабых кислот; в крепкой серной кислоте она растворяется только при нагревании. Укрывистость красной окиси превосходит укрывистость всех пигментов за исключением сажи [2]. Качество и эксплуатационные свойства покрытий зависят от приготовления дисперсий на основе воднофторопластового концентрата. А качество последнего в значительной степени зависит от соотношения между содержанием полимерной фазы, наполнителя и концентрации ПАВ. Одним из важнейших условий получения качественного металлополимерного покрытия является создание высокоустойчивой в концентрированном электролите полимерной дисперсии. Для контроля количеств адсорбированного и свободного ПАВ выбран универсальный метод измерения поверхностного натяжения.

В процессе приготовления концентрата часть ПАВ адсорбирована на железоксидного пигмента, а часть находится в свободном состоянии. Избыток свободного ПАВ значительно влияет на адгезию покрытия к металлической основе.

На основе проведенных экспериментов была исследована возможность использования железистоокисного пигмента в качестве наполнителя для получения композиционного покрытия и изучен механизм адсорбции катионного ПАВ на железистоокисном пигменте.

1) Установлено оптимальное соотношение между адсорбированным, свободным и вводимым ПАВ в водные суспензии на основе железистоокисного пигмента.

2) Изучена зависимость изменения седиментационного объема водных суспензий с железистоокисным пигментом от концентрации ПАВ. Установлено, что при концентрации 2,6-2,8 г/100 г железистоокисный пигмент полностью диспергирован.

3) Экспериментально был подобран оптимальный состав никельфторопластовой суспензии с наполнителем и получены из данной суспензии качественные композиционные покрытия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сайфулин Р.С.* Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. *Беленький Е.Ф.* Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. Л.: Госхимиздат, 1960. 757 с.

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ НА МАШИНЕ ТРЕНИЯ

**Н.А. Козел, А.С. Смирнова, Е.С. Соболева**

Научный руководитель – Е.С. Соболева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Проведен сравнительный анализ покрытий сталь по стали, медь-фторопластовое по стали на износостойкость и задиростойкость на машине трения. Установлено, что медь-фторопластовое покрытие по износостойкости превосходит во много раз стальные образцы.*

**Ключевые слова:** композиционное покрытие, коэффициент трения, машина трения, осевая нагрузка, антифрикционное покрытие.

## EVALUATION OF THE WEAR RESISTANCE OF COATINGS ON THE FRICTION MACHINE

**N.A. Kozel, A.S. Smirnova, E.S. Soboleva**

Scientific Supervisor – E.S. Soboleva, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*A comparative analysis covering the steel on steel, copper-fluoroplastic on steel according to durability and resistance to scoring on friction machine. Found that copper-fluoroplastic coating for superior wear resistance many times in steel samples.*

**Keywords:** composite coating, friction coefficient, friction machine, thrust, anti-friction coating.

Вопросы повышения срока службы машин давно привлекали внимание инженерно-технических работников. Так как работоспособность машины нарушается вследствие физического износа деталей; ее восстанавливают путем ремонта или замены. С течением времени службы машины возрастает количество повреждений и число деталей, подлежащих ремонту и замене. Соотношение между стоимостью восстановления работоспособности машины возрастает, ремонт становится нерентабельным, и хотя конструктивно машина морально еще не изношена, но долговечность ее исчерпана [1].

Стремление к усилению режимов эксплуатации, снижению удель-

ной материалоемкости и доли дорогостоящих материалов в общей массе при одновременном повышении требований к техническим характеристикам современных механизмов и машин часто приводит к ухудшению условий работы кинематических пар. Повышаются контактное давление, скорость скольжения, температура и коэффициент трения. Вследствие этого увеличивается скорость износа, растут зазоры в кинематических парах и динамические нагрузки. Интенсивный износ деталей машин при трении приводит к большим затратам на ремонт, необходимости изготовления запасных частей и простоем оборудования во время ремонта, является главным фактором снижения надежности и срока службы деталей. Кроме того, целесообразно выполнение деталей машин из недорогих конструкционных материалов с последующим нанесением на них покрытий, обеспечивающих высокие антифрикционные характеристики, износостойкость, усталостную прочность и др.

В связи с этим, созданию покрытий, обладающих высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, уделяется большое внимание. Особый интерес представляют фторированные полимерные материалы, обладающие повышенной стойкостью к различным воздействиям. Последние десятилетия специалисты проявляют интерес к совместному осаждению металлов и полимеров - фторопластов, способных формировать композиционное покрытие сложного состава, удачно сочетающих достоинства как металлических, так и полимерных покрытий. Повышение износостойкости и антифрикционных свойств деталей машин и механизмов путем нанесения электрохимических покрытий общеизвестно, и с давних пор находит широкое применение в машиностроении и приборостроении. Считают, что износостойкость обеспечивается высокой твердостью покрытий. Однако в большинстве случаев нет прямолинейной зависимости между твердостью и износостойкостью.

Известно, что высокой эффективностью с триботехнической точки зрения обладают сплавы, содержащие медь. Это связано с тем, что в процессе трения медьсодержащих сплавов или в присутствии в смазочной среде соединений меди, на рабочих поверхностях зарождается пленка чистой меди, названная сервовитной пленкой, обеспечивающая низкий коэффициент трения и безызносность. В то же время присутствие в зоне трения некоторых видов полимеров, например политетрафторэтилена (ПТФЭ), также существенно снижает коэффициент трения [1]. В связи с этим можно предполагать, что композиционные системы, содержащие медь и фторопласт будут обладать наилучшими триботехническими характеристиками.

Поэтому актуальным является разработка покрытий, позволяющих снизить коэффициент трения, повысить износостойкость и задиростойкость, путем создания новых покрытий.

Настоящая научная работа посвящена разработке металлофторопластовых покрытий на основе меди и их испытанию на износостойкость и задиростойкость. В работе использовался термопластичный фторполимер фторопласт-40 марки Ш, сополимер тетрафторэтилена с этиленом ТУ 301-05-17-89. Структурная формула:  $(-CF_2 - CF_2 -)_n - (-CH_2 - CH_2 -)_m$ . Фторопласт-40 стоек к действию кипящих концентрированных серной, азотной и соляной кислот, плавиковой кислоты, 45%-ного раствора едкого натра и большинства известных растворителей. При действии этих сред физико-механические свойства изменяются незначительно. Фторопласт-40 – частично фторированный полимер. Сохраняет достаточную термическую и химическую стойкость, высокие диэлектрические показатели, отличается отличной прочностью, жесткостью, сопротивлением к истиранию, повышенной стойкостью к радиационному излучению в широком диапазоне температур. Обладает высокой атмосферостойкостью. Материал не стареет при длительном световом и атмосферном воздействии. Изделия, подвергнутые тепловому (до плюс 200°C) и световому воздействию в течение тысяч часов, практически не изменяют механических свойств [2] .

Существует подход к формированию новых покрытий, как способ уменьшения трения, который отличается своей природой. В частности на кафедре "Химической технологии органических веществ" в Ярославском государственном техническом университете разработано медьфторопластовое композиционное покрытие, полученное электроосаждением.

Электроосаждение медьфторопластового композиционного покрытия проводили из свежеприготовленной суспензии при механическом перемешивании электролита. Фторопластовый концентрат вносили в ванну с электролитом меднения и перемешивали до получения однородной суспензии. Состав электролита-суспензии на основе сернокислого электролита меднения:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 250$  г/л,  $H_2SO_4 - 80$  г/л, фторопласт Ф-40 - 100 г/л.

Ванна для нанесения покрытия должна быть снабжена стационарной или переносной мешалкой со скоростью вращения 180 оборотов в минуту. В качестве источника постоянного тока применяли выпрямитель марки Б5-47. Анодами служила медь, катодами - образцы из углеродистой стали или нержавеющей стали.

Перед покрытием образцы обезжировали и активировали в соответствии ГОСТ 9.305-84. В случае образцов из нержавеющей стали перед нанесением композиционного покрытия проводили электрохимическую обработку в растворе хлористого никеля – 200 г/дм<sup>3</sup> и соляной кислоты - 60 г/дм<sup>3</sup> при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> в течение 3 мин. После нанесения композиционного покрытия из электролита-суспензии образцы промывали водой в течение 10 мин и проводили термообработку при температуре

(300± 10) °С в течение 30 мин.

Нанесение композиционного покрытия проводили при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> в течение 1, 2, 3, 4, часов.

Основное назначение композиционного покрытия заключается:

- 1) в его многофункциональности;
- 2) оно может использоваться как уплотнительный материал;
- 3) может использоваться как антифрикционное покрытие для подшипников скольжения.

Для оценки эффективности покрытия на износостойкость был выполнен ряд испытаний на машине трения.

Сравнительные испытания проводятся на базе механизмов привода и нагружения четырехшариковой машины трения «ЧМТ-1» на кафедре «Двигатели внутреннего сгорания» Ярославского государственного технического университета. Испытуемые покрытия наносились на пластину диаметром 37 мм и толщиной 3мм. Подвижная контактная поверхность контактирующего тела имеет форму кольца с размерами наружного диаметра 17мм и внутреннего диаметра 10 мм. Площадь контакта при этом составляла 1,48 см<sup>2</sup>. Твердость поверхности HRC = 60, шероховатость Ra = 0,32. По отношению к испытываемому образцу контактная поверхность совершает вращательное движение относительно центра симметрии с угловой скоростью  $W = 157\text{с}^{-1}$  (1500 об/мин). Линейная скорость составляет 1,06 м/с.

Для исследования трибологических характеристик медьфторопластового покрытия на четырехшариковой машине трения «ЧМТ-1» были изготовлены стальные образцы.

Сравнивался образец сталь по стали до момента задира (рис. 1). В процессе испытания была определена предельная нагрузка, которая для него составила 12 кг.



**Рис. 1. Образец трибологических испытаний сталь по стали**



**Рис. 2. Образец трибологических испытаний образцы № 2 по стали**

Сравнивался образец № 2 - медь фторопластовое композиционное покрытие – по стали (плотность тока  $1 \text{ А/дм}^2$  и время осаждения - 1 час (рис. 2). Предельная нагрузка составила 160 кг (испытания проводились со смазкой дизельного топлива).

В процессе испытаний при рассмотрении образца № 2 и на соприкасающейся поверхности цанги виден перенос покрытия в виде дорожки из меди, образующийся в результате диффузии, что говорит о положительных свойствах антифрикционных покрытий. Можно предположить, что на рабочих поверхностях зарождается пленка чистой меди, названная сервитивной пленкой, обеспечивающая низкий коэффициент трения и безызносность.

Таким образом, в результате работы можно сделать следующий вывод. Произведено исследование антифрикционных покрытий на рабочих поверхностях деталей ДВС. Композиционное медьфторопластовое покрытие может применяться как антифрикционное покрытие, т.к. дает положительный эффект, который в разы превосходит стальной образец.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаркунов Д.Н.* Триботехника. Износ и безызносность. М.: Изд-во МСХА. 2001. 616 с.
2. Энциклопедия полимеров. В 3 т. / под ред. В.А. Кабанова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГРУППЫ АМИНОФЕНОЛОВ С ПРИРОДНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ**

**А.А. Новикова, М.Е. Соловьев**

Научный руководитель – М.Е. Соловьев, д-р физ.-мат. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается квантово-химическое исследование реакционной способности активных центров группы лекарственных средств аминфенолов: адреналина, метилдопы и леводопы в реакциях радикального окисления в сравнении со стандартными ингибиторами: аскорбиновой кислотой, дибунолом и полупродуктом – пирокатехином. Показана возможность аминфенолов снижать максимальную скорость в реакциях окисления.*

***Ключевые слова:** свободно-радикальное окисление липидов, квантово-химическое исследование, антиоксидантная активность, ингибиторы.*

## **COMPARATIVE QUANTUM-CHEMICAL ASSESSMENT OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF A GROUP OF ARYLALKYLAMINES NATURAL INHIBITORS**

**A.A. Novikova, M.E. Soloviev.**

Scientific Supervisor – M.E. Soloviev, Doctor of Physical and  
Mathematical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

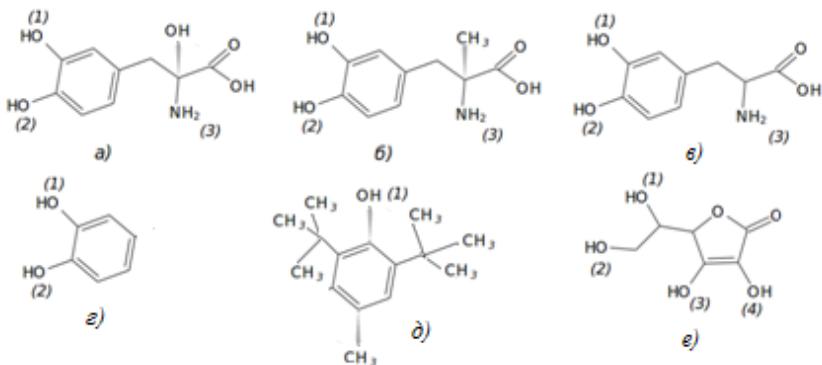
*The paper examines the quantum-chemical study of the reactivity of the active centers of the groups of medicines of arylalkylamines: adrenaline, methyl dopa and levodopa in the reactions of radical oxidation in comparison with standard inhibitors: dibunolum,  $\alpha$ -tocopherol and intermediate – catechol. The possibility is shown of aminophenols to reduce the maximum speed of oxidation reactions.*

***Keywords:** free radical oxidation of lipids, quantum-chemical study, antioxidant activity, inhibitors.*

К настоящему времени синтезировано и получило широкое применение значительное количество антиоксидантов (АО). Особые требования предъявляются к ингибиторам окисления, применяемым в медицине, фармации и пищевой промышленности. Перечень нетоксичных, официально разрешенных к использованию антиоксидантов невелик [1,2]. Ведется поиск перспективных антиоксидантов из числа традиционных лекарственных препаратов с целью расширения спектра их фармакологического действия.

В настоящей работе, приведены результаты квантово-химической оценки антиоксидантной активности адреналина, метилдопы и леводопы в реакциях радикального отрыва атома водорода, по сравнению с аскорбиновой кислотой, дибунолом и пирокатехином, которые являются стандартными природными ингибиторами.

На рис. 1 представлены формулы изучаемых соединений с указанием номеров активных центров. Адреналин известен как «гормон стресса» и используется в медицине как гипергликемическое, бронхолитическое, гипертензивное, противоаллергическое, сосудосуживающее средство. Препарат метилдопа (3-гидрокси- $\alpha$ -метил-L-тирозин) применяют как гипотензивное средство при разных формах гипертонической болезни. Леводопа (3-гидрокси-L-тирозин) – комбинированный противопаркинсонический препарат, содержащий предшественник дофамина. По химической структуре соединения адреналин, метилдопа и леводопа относятся к аминифенолам.



**Рис. 1. Структурные формулы адреналина (а), метилдопы (б), леводопы (в), пирокатехина (г), дибунола (д) и аскорбиновой кислоты (е)**

В работах [3, 4] представлены экспериментальные данные по кинетике каталитического окисления субстратов в водно-липидных системах, которые свидетельствуют об антиоксидантной активности приведенного ряда препаратов. Возможное участие липидов в реакциях окисления может приводить к снижению концентрации препарата при проведении фармакинетических исследований, данные подтверждены экспериментально [5].

Активными центрами являются атомы кислорода в гидроксильных группах. Для этих атомов были вычислены термодинамические функции реакции отрыва атомов водорода: электронная энергия ( $\Delta E$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) и свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ ). В дополнение для аминофенолов были рассчитаны соответствующие функции для отрыва атома водорода от аминогруппы.

Расчет полных электронных энергий и термодинамических функций, участвующих в реакциях соединений, производили квантово-химическим методом DFT B3LYP/cc-pvdz с использованием программного комплекса NWChem. В процессе вычислений производилась оптимизация геометрии исследуемых соединений (исходных веществ и продуктов реакций), в ходе которой для каждого из них была найдена конформация, отвечающая минимуму потенциальной энергии.

Моделями молекул липидов могут служить небольшие углеводородные фрагменты [3]. В настоящей работе в качестве моделей углеводородного фрагмента липида полиненасыщенной кислоты выбраны представители олефинов и диенов (рис. 2).

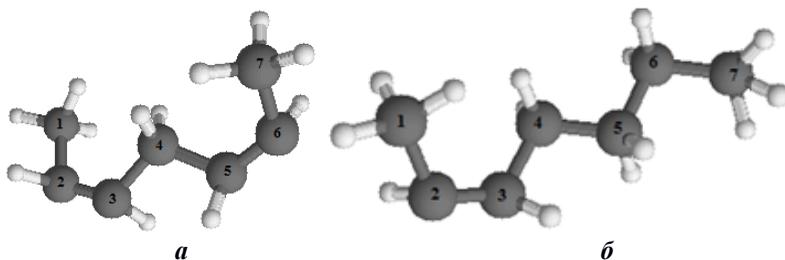
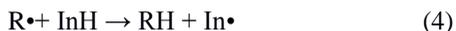


Рис. 2. Структурные формулы моделей углеводородных фрагментов молекул липидов: (а) гептадиен-2,5 и гептен-2 (б)

Для сравнительной оценки антиоксидантной активности исследованных соединений, участвующих в радикальных реакциях окисления, в рамках настоящей работы были рассчитаны термодинамические функции следующих реакций:



На основании квантово-химического расчета выявлены наиболее активные реакционные центры представителей группы аминифенолов и стандартных ингибиторов в реакциях окисления липидов полиненасыщенных и мнененасыщенных кислот. Установлен механизм стабилизирующего действия природных ингибиторов: аскорбиновой кислоты, дибунула и пирокатехина для адреналина, метилдопы и леводопы.

С точки зрения антиоксидантной активности аскорбиновой кислоты по отношению к липидам полиненасыщенных и мононенасыщенных кислот можно сделать вывод о том, что при окислении липидов полиненасыщенных кислот аскорбиновая кислота будет взаимодействовать исключительно с перкосильными радикалами, поскольку для реакции с пентадиенильным радикалом, термодинамические функции близки к нулю. При этом ее антиоксидантная активность при окислении липидов полиненасыщенных кислот будет существенно ниже по сравнению с липидами мононенасыщенных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биоантиоксиданты в лучевом оражении и злокачественном росте / Е.Б. Бурлакова, А.В. Алесенко, А.М. Молочкина [и др.]. М.: Наука, 1975. 214 с.
2. Концентрационная инверсия антиоксидантного и прооксидантного действия  $\beta$ -каротина в тканях *in vivo* / В.З. Ланкин, А.К.Тихазе, Г.Г. Коновалова [и др.] // Бюлл. эксп. биологии и медицины. 1999. Т. 128, № 9. С. 314–316.
3. *Перевозкина М.Г.* // Фундаментальные исследования. 2014. №12. С. 289-294
4. *Перевозкина М.Г.* Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами. Новосибирск: Изд-во СибАК. 2014. 240 с.
5. *Новикова А.А.* Квантово-химическая оценка антиоксидантной активности метилдопы и аскорбиновой кислоты / А.А. Новикова, М.Е. Соловьев // Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований: тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. Прага, 2017 . С. 42-49

УДК 542.06

**СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ  
N-[4-(1-АДАМАНТИЛ)БЕНЗОИЛ]- $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ**

**Д.А. Коваленко, С.В. Красников**

Научный руководитель - С.В. Красников, д-р хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Объектом исследования является разработка методов синтеза новых структурных аналогов N-[4-(1-адамантил)бензоил]- $\alpha$ -аминокислот и их биологическая активность.*

**Ключевые слова:** аминокислоты, адамантан, фармакологическая активность.

**SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS  
BASED ON STRUCTURAL ANALOGUES  
N-[4-(1-ADAMANTYL)BENZOYL]- $\alpha$ -AMINO ACID**

**D.A. Kovalenko, S.V. Krasnikov**

Scientific Supervisor - S.V. Krasnikov, Doctor of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The object of the study is the development of methods for the synthesis of new structural analogues of N- [4-(1-adamantyl) benzoyl]- $\alpha$ -amino acids and their biological activity.*

**Keywords:** amino acids, adamantane, pharmacological activity

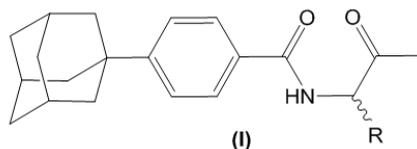
В настоящее время одним из основных подходов к решению задачи поиска химических соединений, обладающих выраженной биологической активностью, является синтез структур, содержащих фармакофорные группы. Этот подход позволяет прогнозировать фармакологические свойства веществ еще на стадии планирования их синтеза.

Одними из фармакофорных фрагментов, представляющих большой интерес для исследования, являются остатки аминокислот [1], т.к. их производные широко применяются в медицинской практике благодаря своей биологической активности. Например, их используют для модифи-

кации уже существующих лекарственных препаратов с целью снизить токсичность и повысить биодоступность.

Адамантильный радикал также является фармакофорным фрагментом, т.к. обладает высокой липофильностью, объемной структурой, конформационной жесткостью [2]. При введении его в молекулы различных биологически активных соединений в значительной мере модифицируется их фармакологическое действие.

В предыдущих работах нами был исследован синтез и фармакологическая активность аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты общей формулы (1) [3]. Доказано, что ряд соединений из синтезированной серии представляет интерес в качестве активных субстанций для потенциальных нестероидных противовоспалительных препаратов, поскольку они обладают противовоспалительной и противоболевой активностью, сравнимой с известным препаратом диклофенак натрия при значительно более низкой токсичности.



В настоящей работе нами синтезирована серия новых биоизостерных аналогов соединений с общей формулой (1) в количестве порядка 20 веществ. При этом нами была проведена химическая модификация приведенной структуры с введением различных заместителей как в фениладамantanовый, так и в аминокислотный фрагменты. Для каждого полученного соединения были подобраны условия синтеза и выделения целевого продукта. Для ряда синтезированных соединений проведен фармакологический скрининг *in vivo* на животных на базе кафедры фармакологии ЯГМУ (г. Ярославль) на предмет наличия противовоспалительной и противоболевой активности, в результате которого найдено несколько соединений, имеющих более высокую фармакологическую активность в сравнении с соединениями формулы (1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene / S. V. Krasnikov, T. A. Obuchova, O. A. Yasinskii, K. V. Balakin // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 45, № 4. P. 711-714.
2. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М. : Наука, 1989. 264 с.
3. Пат. 2417988 РФ. Фармацевтически приемлемые соли (S)-N-[4-(1-адамантил)бензоил]- $\alpha$ -аминокислот и способ их получения / С.В. Красников, Е.А. Иванова, Т.А. Обухова, К.В. Балакин. Заявл. 02.07.2009. Оpubл. 10.05.2011, Бюл. № 13.

## СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОЛЕКАРСТВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ $\beta$ -D-ГЛЮКОЗЫ

**В.А. Ушаков, М.С. Сорокина, С.В. Красников**

Научный руководитель - С.В. Красников, д-р хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены пути синтеза новых гликозидов различного строения по реакции гликозилирования  $\beta$ -D-глюкозы. Эти соединения могут использоваться для модификации различных лекарственных средств с целью улучшения их фармакологических свойств.*

**Ключевые слова:**  $\beta$ -D-глюкоза, гликозиды, модификация лекарственных средств.

## SYNTHESIS OF POTENTIAL PRODRUGS OF VARIOUS STRUCTURE BASED ON $\beta$ -D-GLUCOSE

**V.A. Ushakov, M.S. Sorokina, S.V. Krasnikov**

Scientific Supervisor – S.V. Krasnikov, Doctor of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Ways of synthesis of new glycosides of various structure on reaction of a glycosylation of  $\beta$ -D-glucose are considered. These compounds can be used for modification of various drugs for the purpose of improvement of their pharmacological properties.*

**Keywords:**  $\beta$ -D-glucose, glycosides, modification of drugs.

В настоящее время успехи в создании лекарственных средств связаны не только с синтезом новых активных субстанций, но и в значительной степени с модификацией уже существующих препаратов, в частности, за счет создания комплексов различного строения с природными или синтетическими гликозидами, а также за счет создания ковалентно связанных пролекарств [1-3]. Один из подходов к дизайну таких молекул - создание лекарственных субстанций на основе углеводных фрагментов.

Среди ярких примеров в последнее время можно выделить наличие большого количества работ по разработке пролекарств на основе

НПВС. Имеются данные, что производные различных лекарственных средств на основе гликозидов обладают лучшими фармакологическими свойствами, нежели их предшественники. Например, гликозиды ибупрофена обладали гораздо меньшей ulcerогенностью и токсичностью по сравнению с исходным соединением. Такой подход может дать «новую жизнь» препаратам, которые уже не применяются на данный момент в связи с высокой токсичностью, низкой эффективностью, неспецифичным действием [4].

В данной работе нами была поставлена цель разработать схему синтеза пролекарств на основе  $\beta$ -D-глюкозы и лекарственных субстанций содержащих карбоксильные и гидроксильные функциональные группы с применением высоко реакционноспособных соединений, таких как ацетобромоглюкоза [5]. А также осуществить поиск новых синтетических N-гликозидов с какой-либо функциональной группой, которые могли бы использоваться для модификации различных биологически активных веществ и улучшения их фармакологических свойств.

Синтез N-гликозидов проводился реакцией гликозилирования  $\beta$ -D-глюкозы ароматическими, алифатическими и гетероциклическими аминокислотами.

В работе было изучено влияние различных условий реакции (соотношение реагентов, система растворителей, температура) на состав продуктов, на выход целевых продуктов, а также разработаны индивидуальные методики их выделения. В случае ковалентно связанных молекул был синтезирован ряд гликозидов с использованием лекарств различных фармакологических групп, которые будут изучены на предмет активности *in vivo*.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Супрамолекулярные комплексы тритерпеновых гликозидов солодки и плюща с парацетамолом / Л.А. Яковичин, В.И. Гришковец, Е.Н. Корж, А.Д. Дегтяр, А.В. Клименко // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер. Биология, химия. 2013. Т. 26, № 3. С. 335-342.
2. Яковичин Л.А. Молекулярное комплексообразование тритерпеновых гликозидов с аспирином / Л.А. Яковичин, В.И. Гришковец, Е.Н. Корж // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер. Биология, химия. 2012. Т. 25, № 2. С. 288-293.
3. Толстикова Т.Г. Использование подхода комплексообразования с глицирризиновой кислотой для создания новых кардиотропных средств / Т.Г. Толстикова, И.В. Сорокина, А.О. Брызгалов // Биомедицина. 2006. Т. 1, № 4. С. 115-116.
4. Khan M. S. Y. Synthesis of the prodrug ibuprophen  $\beta$ -D-glucopyranoside and its biological evaluation as a better moiety than the parent drug / M. S. Y. Khan, R. M. Khan // Indian Journal of Chemistry. Vol 41B. P. 1052-1055.
5. Vogel A.I. Textbook of Practical Organic Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Longman Scientific and Technica, 1987. 647 p.

## ПОВЕДЕНИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

**Л.Ю. Жукова, А.Д. Гусева, П.А. Колобова, А.В. Комин**

Научный руководитель - А.В. Комин, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследованы некоторые закономерности поведения карбоксилсодержащих сополимеров в водных средах и выявлены возможности их применения.*

**Ключевые слова:** карбоксилсодержащие полимеры, солюбилизующая способность, показатель преломления, поверхностное натяжение, оптическая плотность, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

## BEHAVIOUR OF CARBOXYL-CONTAINING COPOLYMERS IN AQUEOUS MEDIUMS

**L.Y. Zhukova, A.D. Guseva, P.A. Kolobova, A.V. Komin**

Scientific Supervisor – A.V. Komin, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Some regularities of behavior of the carboxyl-containing copolymers in aqueous medias are researched and revealed its application.*

**Keywords:** carboxyl-containing polymers, solubilizing ability, refractive index, surface tension, optical density, critical micelle concentration.

Онкологические заболевания занимают третье место в списке причин смертности населения в развитых странах. На сегодняшний день лекарственные препараты для лечения онкологических заболеваний в традиционных лекарственных формах не полностью проявляют терапевтический потенциал заключенных в них биологически активных лекарственных веществ (ЛВ)[1] и(или) характеризуются значительным спектром отрицательного побочного действия. Одним из подходов к снижению побочных эффектов противоопухолевых антибиотиков и обеспечение их пролонгированного высвобождения является создание новой лекарственной формы на основе полимерных наночастиц [2]. В настоящее время круг синтетических (со)полимеров, используемых для создания таких лекарственных форм, ограничивается амфифильными блок-сополимерами [2, 3], получение которых представляет собой сложный

многостадийный процесс. Исследования по одностадийному синтезу, изучению свойств и применению в составе лекарственных препаратов сополимеров со статистической макромолекулярной природой, у которых одновременно выражены гидрофильные и гидрофобные свойства, в научной литературе практически отсутствуют. В связи с этим, изучение водорастворимых синтетических статистических карбоцепных, карбоксилсодержащих сополимеров с соотношением карбоксильных групп к атомам углерода в гидрофобном фрагменте молекулы в равном 1:5, интересно как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки.

Главным условием создания лекарственных форм на основе полимерных наночастиц является образование надмолекулярных структур полимерами, способными сольubilизировать лекарственные вещества. В связи с этим, с помощью методов рефрактометрии и тензометрии [4] в работе исследовано образование наночастиц исследуемыми полимерами в водных средах. В ходе работы было установлено, что карбоксилсодержащие сополимеры с соотношением карбоксильных групп к атомам углерода в гидрофобном фрагменте молекулы в равном 1:5 не только образуют надмолекулярные структуры в физиологическом растворе, но и проявляют поверхностную активность. Это позволило предположить, что изучаемые сополимеры проявляют сольubilизирующую способность по отношению к маслам растворимым веществам, которыми могут являться противоопухолевые антибиотики. В настоящей работе методом калориметрии с применением СУДАНаIII, в качестве модельного масла растворимого вещества установлено, что описываемые карбоксилсодержащие сополимеры проявляют сольubilизирующую способность даже при концентрациях ниже их концентрации мицеллообразования.

Полученные в работе экспериментальные данные дают возможность отнести исследуемые карбоксилсодержащие сополимеры к потенциальным полимерным компонентам новых лекарственных форм противоопухолевых препаратов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев С.Г. Биологически активные микро- и наночастицы поли(3-оксибутирата), его сополимеров и композитов : дис. ... канд. биол. наук. М., 2013. 182 с.
2. Лампрехт А. Нанолечение. Концепции доставки лекарств в нанонауке / пер. с англ. О.В. Тарантина, науч. ред. Н.Л. Клячко. М.: Научный мир, 2010. 232 с.
3. Левит М.Л. Функциональные водорастворимые полимеры-носители гидрофобных биологически активных веществ: дис. канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2014. 132 с.
4. Демьянцева Е.Ю. Сольubilизация в растворах поверхностно-активных веществ: учебно-метод. пособие / Е.Ю. Демьянцева, Р.А. Копнина. СПб.: СПбГУРП, 2015. 31 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАЗЕИН-ДИЕН-АКРИЛОВЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ**

**А.В. Масюлис, В.В. Фролов, Ю.А. Гуляева, И.С. Коротнева**

Научный руководитель – И.С. Коротнева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Синтезированы водные дисперсии привитых сополимеров на основе казеина, диенов и акриловых мономеров радикальной полимеризацией в эмульсии. Разработаны рецептуры и установлены условия синтеза водных дисперсий. Проведены токсиколого-гигиенические исследования полимерных дисперсий и доказано отсутствие раздражающих эффектов при воздействии на кожные покровы.*

***Ключевые слова:** казеинат калия, акриловые мономеры, диеновые мономеры, привитой сополимер, токсичность, раздражающее действие.*

**OBTAINING AND RESEARCHING TOXICOLOGICAL-  
HYGIENIC CHARACTERISTICS OF AQUEOUS DISPERSIONS  
CASEIN-DIENE-ACRILIC COPOLYMERS**

**A.V. Masyulis, V.V. Frolov, J.A. Gulyaeva, I.S. Korotneva**

Scientific Supervisor – I.S. Korotneva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Aqueous dispersions of graft copolymers based on casein, diene and acrylic monomers by radical polymerization in emulsion are synthesized. Developed formulation and the conditions of the synthesis of aqueous dispersions. Conducted toxicological and hygienic studies of polymer dispersions and proven the absence of irritating effects when exposed to skin.*

***Keywords:** potassium caseinate, acrylic monomers, diene monomers, graft-copolymer, toxicity, irritating.*

Работа направлена на получение полимерной основы адгезива полифункционального назначения, предназначенного для склеивания поропроницаемых материалов (кожа, дерево, бумага, резина и др.).

Ранее [1] рассмотрено получение полимерных дисперсий на основе казеина, бутадиена-1,3 и акриловых мономеров методом радикальной прививочной сополимеризацией в водной дисперсионной среде с использованием гидропероксидных соединений - источников свободных радикалов. Все незаполимеризовавшиеся в ходе синтеза мономеры отгонялись в токе азота при температуре 80-90 °С.

В настоящей работе изучены кинетические зависимости синтеза латексов привитых казеин-изопрен-акриловых сополимеров различного состава. Исследованы их коллоидно-химические свойства.

С целью оценки воздействия синтезированных водных дисперсий на кожные покровы были проведены токсиколого-гигиенические исследования, включающие испытания на острую токсичность и раздражающее действие на лабораторных животных.

Исследуемое вещество наносилось открытым способом при температуре окружающей среды 18-24 °С на выстриженный участок кожи грызунов в строго дозированных количествах.

Для исследования острой токсичности в качестве подопытных животных использовались белые мыши массой 18-24 г. В эксперименте определялась концентрация, вызывающая гибель 50 % животных при экспозиции в течение 2 часов ( $DL_{50cut}$ ) [2]. Установлено, что воздействие синтезированных дисперсий не вызывает гибели лабораторных животных.

В опытах по определению раздражающих действий на кожные покровы использовались белые крысы с чистой здоровой кожей без механических повреждений с массой 180-200 г. В эксперименте определялась степень эритемы и толщина кожной складки. Время наблюдения после однократной и повторной аппликаций составляло две недели. Выраженность эритемы и величины отека оценивалась в баллах. При изучении местного действия контролем служил противоположный участок кожи того же животного. Экспозиция проводилась в течение 4 часов, а по окончании регистрировалась реакция кожи через 1 час и 16 часов после однократной аппликации [3]. Установлено, что средний суммарный балл выраженности эритемы и величины отека, при использовании полученных дисперсий составляет 0 баллов.

Таким образом, в ходе испытаний на белых мышах установлено, что по острой токсичности полученный продукт относится к 4 классу малоопасных веществ [4]. В исследованиях на белых крысах зафиксировано, что водные дисперсии на основе казеин-диен-акриловых сополимеров не оказывают раздражающего действия на кожные покровы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фролов В.В.* Синтез водных дисперсий привитых сополимеров на основе бутакрилата и белковых макромолекул [Электронный ресурс] / В.В. Фролов, А.И.

- Микулина, И.С. Коротнева // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. Режим доступа: [www.science-education.ru/120-16808](http://www.science-education.ru/120-16808).
2. МУ 2102-79. Оценка воздействия вредных химических соединений на кожные покровы и обоснование предельно допустимых уровней загрязнений кожи: Метод. указания / Сост. А.И. Заиченко [и др.]. М., 1979. 24 с.
  3. МУ 2163-80. Методические указания к постановке исследований для обоснования санитарных стандартов вредных веществ в воздухе рабочей зоны / Сост. П.Н. Бургасов [и др.]. М., 1980. 11с.
  4. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://meganorm.ru/Data2/1/4294852/4294852044.htm>

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ДИЕН – АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СЕМЯН**

**С.В. Плюснина, И.П. Коломиец, Е.Л. Игошев, И.С. Коротнева**

Научный руководитель – И.С. Коротнева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены основные требования к формированию пленочных защитных покрытий и способы их получения. Показано влияние внешних факторов (температуры, влажности) на устойчивость покрытий. Полученные покрытия предназначены для регулирования сроков проращивания семян озимых сельскохозяйственных культур.*

***Ключевые слова:** эмульсионная полимеризация, водные дисперсии полимеров, пленкообразующие системы, латексы, защитные пленки, трещинообразование, водопоглощение, сополимеры бутадиена-1,3 и изопрена*

**PRODUCTION WATER-DISPERSION MATERIALS BASED  
ON DIENE– ACRYLIC COPOLYMERS  
FOR THE FORMATION OF A PROTECTIVE  
COATING SEEDS**

**S.V. Plyusnina, I.P. Kolomiets, E.L. Igoshev, I.S. Korotneva**

Scientific Supervisor – I.S. Korotneva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The basic requirements for the formation of film coatings and methods for their preparation are considered. The influences of external factors (temperature, humidity) on the stability of the coating are shown. The resulting coatings are designed to regulate the time of germination of seeds of winter crops.*

***Keywords:** emulsion polymerization, waterdispersions of polymers film-forming systems, latex, protective films, cracking, water absorption, copolymers of 1,3-butadiene and isoprene*

В настоящее время вододисперсионные полимерные материалы все чаще используются в различных областях промышленности, исключением не стало и сельское хозяйство. Ускоренными темпами начинают внедряться технологии по усовершенствованию предпосевной подготовки сельскохозяйственных культур, которые позволяют свести к минимуму влияние неблагоприятных природных условий (утренний мороз, сильный ветер, избыток влаги и т.д.), отражающихся на урожайности культур, и позволяющие избежать обработки почвы в ранний весенний период.

Разрабатываемое защитное покрытие для семян должно формироваться из вододисперсионных пленкообразующих систем, чтобы исключить применение токсичных растворителей. Образующиеся покрытия (пленки) должны обладать высокой адгезией с целью обеспечения устойчивости к механическим воздействиям во время транспортировки, посева и обладать способностью к трещинообразованию под воздействием отрицательных температур [1].

Актуальной является разработка и исследование пленкообразующих систем на основе физических комбинаций латексов диен-акрилатных сополимеров и водных растворов полимеров, отвечающих выше указанным требованиям.

Основной целью данной работы является изучение закономерностей процесса синтеза водных дисперсий сополимеров и исследования по получению биodeградируемого защитного покрытия для зерен сельскохозяйственных культур, предотвращающего их преждевременное прорастание в осенний период, разрушающегося под воздействием отрицательных температур зимой и способствующему появлению всходов ранней весной.

Синтезированный латекс карбоксилсодержащего диен - метилметакрилатного сополимера подвергается дегазации с целью удаления незаполимеризовавшихся мономеров, т.к. они пагубно влияют на окружающую среду и прорастание семян.

Для создания покрытий, удовлетворяющих перечисленным требованиям (минимальным водопропусканием и способностью разрушаться при температуре от минус 7 °С до минус 15 °С), исследовались различные составы пленкообразующих систем на основе синтезированных латексов карбоксилсодержащих бутадиен (изопрен) метилметакрилатных сополимеров, поливинилацетатной дисперсии, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, крахмала, гипромелозы.

В качестве модельных семян использовались семена гороха посевного (*Pisum sativum*). В работе установлено влияние толщины плёнок на водопоглощение, всхожесть и энергию прорастания семян. Проводилось

исследование поведения покрытий на воздухе, в водных средах и при отрицательных температурах, а также при захоронении в почву.

Для оценки влагоустойчивости образцы помещались в воду. Нарушение целостности оболочки в водной среде говорило о несостоятельности таких смесей для использования в качестве защитных покрытий семян. Набухание пленок без образования трещин давало возможность для их дальнейшего исследования.

Если при низкой температуре (минус 7 °С - минус 15 °С) трещинообразования не происходило, то требовалось создание систем с большим количеством водорастворимых полимеров. В работе проводились исследования влияния толщины пленки на проращивание семени. При изучении всхожести по ГОСТ 12038-84 С.4 [2] семена с однослойным, двухслойным покрытием давали дружные всходы, что обусловлено прохождением влаги через поры полимерной пленки. Семена, покрытые тремя слоями пленкообразователя, не прорастают во влажной среде. Проведенные в соответствии с ГОСТ 12020-72 [3] исследования по водопоглощению композиционных материалов показали, что максимальное водопоглощение составило 0,7 % (при толщине плёнки около 220 мкм), что обеспечивает жизнеспособность семени и исключает преждевременное прорастание.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение вододисперсионных пленкообразующих систем для формирования влагонепроницаемых покрытий [Электронный ресурс] / И.С. Аверкиева, И.П. Коломиец, Е.А. Полякова, И.С. Коротнева, А.В. Комин // Шестьдесят восьмая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с межд. участием : сб. материалов конф. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. С. 283-285.
2. ГОСТ 12038-84 С.4. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. М.: Изд-во стандартов, 2011. VII. 64 с.
3. ГОСТ 12020-72 (СТ СЭВ 428-89). Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред (с изменениями N 1, 2, 3). М.: Изд-во стандартов, 1997. 248 с.

## МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЕ МАСЛОРАСТВОРЁННЫХ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

**Н.А. Федорович, А.В. Горелова, И.С. Коротнева**

Научный руководитель - И. С. Коротнева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Установлены условия проведения процесса химического микрокапсулирования методом эмульсионной полимеризации. Получены микрокапсулы масляных растворов с оболочкой на основе сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты.*

**Ключевые слова:** микрокапсулы, микрокапсулирование, эмульсионная полимеризация, масло подсолнечное, масло касторовое, масло кокосовое, метилметакрилат, метакриловая кислота.

## MICROENCAPSULATION OF OIL-SOLUBLE INGREDIENTS CHEMICAL METHOD

**N.A.Fedorovich, A.V. Gorelova, I.S. Korotneva**

Scientific Supervisor – I.S. Korotneva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The conditions of the microencapsulation process. Microcapsules obtained oily solution of vitamin E emulsion polymerization method.*

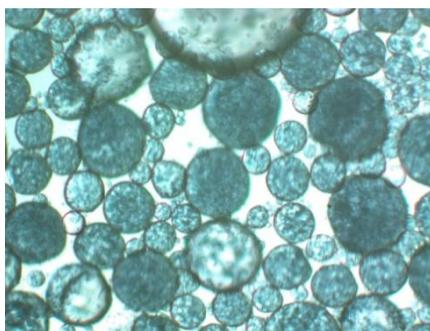
**Keywords:** microcapsules, microencapsulation, emulsion polymerization, oil-soluble components, methyl methacrylate, methacrylic acid.

Перспективным методом создания инновационных лекарственных форм и косметических продуктов с пролонгированным действием, позволяющим расширить номенклатуру препаратов и изменить подходы к лечению отдельных социально значимых заболеваний - туберкулеза, онкозаболеваний, требующих длительной терапии достаточно токсичными веществами является микрокапсулирование. Важная область применения микрокапсул в фармации - совмещение в общей дозировке лекарствен-

ных веществ, несовместимых при смешении в свободном виде. Микрокапсулирование используется для разделения реагирующих между собой лекарственных веществ, объединенных в одной лекарственной форме [1, 2, 3].

В качестве одного из возможных способов микрокапсулирования применяют химический метод. Одним из его вариантов является применение эмульсионной полимеризации. Для получения микрокапсул масло-растворённых компонентов мономеры растворяют в масле, добавляется раствор эмульгатора, инициатор и проводят полимеризацию. В качестве исходного сырья для получения оболочек микрокапсул были использованы метиловый эфир метакриловой кислоты и метакриловая кислота, в качестве эмульгатора апробированы: лаурилсульфат натрия (Техароп К12) и лауретсульфат натрия (EMAL). В качестве источников свободных радикалов использовали ронгалит-гидропероксидную окислительно-восстановительную систему, водорастворимый персульфат калия, наиболее часто применяемый для высокотемпературной полимеризации.

Выделение микрокапсул из латекса осуществлялось: химическим способом - путем введения в коагулянты, в качестве которых использовались спирты (этиловый, изопропиловый, бутиловый), растворы электролитов; и физическим способом – замораживание – оттаивание. Выделенные микрокапсулы высушивались в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Микрофотография полученных микрокапсул представлена на рис. 1.



**Рис. 1. Фотография микрокапсул с оболочкой на основе карбоксилсодержащих метилметакрилатных сополимеров (увеличение 64х)**

В работе установлена зависимость скорости полимеризации от количества и природы масел, используемых в качестве инкапсулируемого вещества (подсолнечного, касторового, кокосового). Исследовано влияние количества масла и температуры на выход целевого продукта.

Выбраны условия проведения эмульсионной сополимеризации, обеспечивающие значительную скорость процесса до высокой конверсии мономеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология лекарственных форм / Р.В. Бобылев, Г.П. Грядунова, Л.А. Иванова [и др.], под ред. Л.А. Ивановой. М.: Медицина, 1991. 544 с.
2. *Сардушкин М.В.* Подбор стабилизатора и отработка основных стадий капсулирования рифампицина / М.В. Сардушкин, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 32, № 11. С. 64-68.
3. Получение микрокапсул рифампицина с полилактидной оболочкой / М.В. Сардушкин, К.И. Киенская, Е.В. Ильюшенко, Г.В. Авраменко // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86, № 5. С. 835-839.

## СИНТЕЗ ЛАТЕКСОВ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ОБОЛОЧЕК ТАБЛЕТОК

**В.С. Майнугин, Д.С. Терехин, И.С. Коротнева**

Научный руководитель - И.С. Коротнева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Осуществлен синтез латексов карбоксилсодержащихизопреновых, бутилакрилат-метилметакрилатных и диметиламиноэтилметакрилат - бутилакрилатных сополимеров с высокой конверсией мономеров, изучено влияние компонентов рецепта на скорость процесса и коллоидно-химические характеристики полимерных водных дисперсий.*

**Ключевые слова:** коллоидно-химические характеристики, конверсия мономеров, пленочные оболочки, латекс.

## SYNTHESIS OF ACRYLIC COPOLYMER LATEX TO CREATE FILM SHELLS FOR TABLETS

**V.S. Maynugin, D.S. Terekhin, I.S. Korotneva**

Scientific Supervisor – I.S. Korotneva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The synthesis of latexes of carboxylated isoprene, butyl acrylate, methyl methacrylate and dimethylaminoethyl methacrylate - butyl acrylate copolymers with a high monomer conversion, the effect of the components of the recipe on speed and colloid-chemical characteristics of the polymer aqueous dispersions were studied.*

**Keywords:** colloid-chemical characteristics, the conversion of monomers, film shells, latex.

Развитие химии полимеров, изучение свойств ВМС создали уникальные возможности для разработки новых лекарственных препаратов и изделий медицинского назначения. Внедрение в медицинскую практику новых вспомогательных веществ из класса полимеров сыграло поистине революционную роль в технологии лекарств. Вспомогательные полимер-

ные вещества – полимеры, не проявляющие собственной биологической активности и используемые в технологии и приготовления лекарственных форм для обеспечения эффективности их действия [1].

Высокомолекулярные соединения могут быть использованы в производстве таблеток, при создании покрытий, которые наносят с целью защиты лекарственных веществ от воздействия внешней среды (влаги, кислород, воздух, свет) желудочного сока, рН которого часто достигает 1, а также защиты слизистой оболочки желудка от раздражающего действия некоторых лекарственных веществ.

Многие активные вещества, составляющие основу твердых лекарственных форм, остро нуждаются в защитных покрытиях. В особенности это актуально для гигроскопичных (хорошо впитывающих влагу), нестабильных и агрессивных активных веществ. Само покрытие не должно оказывать негативного воздействия на организм человека, то есть должно быть химически инертным и полностью выводиться из организма естественным путем [2].

Пленочные покрытия наносят на таблетки в виде растворов и дисперсий пленкообразователей. К сожалению, в России производство полимеров для создания пленочных покрытий для таблеток находится на стадии развития. В основном все компании – производители, выпускающие материалы для пленочных покрытий, находятся в Германии, США и других зарубежных странах. В связи с этим исследования, направленные на снижение импортозависимости и уменьшение стоимости в области разработки и нанесения пленочных оболочек для таблеток является актуальной задачей.

В качестве кишечнорастворимых покрытий наиболее широкое применение получили ацетилфталилцеллюлоза (АФЦ), фталаты и шеллак. Для желудочно-растворимых покрытий используют полимеры, имеющие в молекуле аминогруппы — диэтиламинометилцеллюлоза, парааминобензоаты сахаров и ацетилцеллюлозы. Поскольку эти покрытия требуют применения органических и токсичных растворителей, то в последнее время стала актуальной проблема нанесения покрытий из водных дисперсий полимеров, так как это обеспечивает нормальные санитарно-гигиенические условия труда и предотвращает огне- и взрывоопасную обстановку на производстве [3, 4].

В работе осуществлен синтез латексов карбоксилсодержащих бутилакрилат-метилметакрилатных и диметиламиноэтилметакрилат - бутилакрилатных сополимеров с различным соотношением мономеров для создания пленочных оболочек таблеток. В ходе исследования разработаны рецепты синтеза латексов высококарбоксилатных сополимеров с высокой конверсией мономеров. Установлено влияние количества метакрило-

вой кислоты, а также диметиламиноэтилметакрилата в реакционной смеси на коллоидно-химические свойства полученных латексов.

Синтезированные латексы карбоксилсодержащих бутилакрилат-метилметакрилатных сополимеров обладают низкой вязкостью. При увеличении содержания метакриловой кислоты в исходной шихте увеличилась вязкость продукта, видимо, за счет гомополимеризации метакриловой кислоты в водной фазе. Установлено, что при повышенных концентрациях звеньев метакриловой кислоты в составе сополимера, латекс становится неустойчивым к разбавлению и механическим воздействиям. Повысить агрегативную устойчивость латекса удалось за счет увеличения количества эмульгатора, причем не в начальной эмульсии мономеров, а при конверсии 45-55 %.

Латексы на основе диметиламиноэтилметакрилат - бутилакрилатных сополимеров обладают высокой вязкостью. Для снижения реологических параметров в реакционную смесь вводится электролит сульфат натрия. В работе установлено его влияние на кинетические характеристики процесса синтеза.

В работе установлена возможность применения синтезированных латексов акриловых сополимеров в качестве пленкообразователей при создании пленочных оболочек на модельных таблетках.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фармацевтическая технология. Высокомолекулярные соединения в фармации и медицине / А.И. Сливкин [и др.]; под ред. И.И. Краснюк (ст.). М.: ГЭОТАР – Медиа, 2017. 560 с.
2. Промышленное обозрение. Фармацевтическая отрасль. 2008. № 4 (9) [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://archive.promoboz.com/n4\\_9/13.pdf](http://archive.promoboz.com/n4_9/13.pdf)
3. Флисюк Е. В. Исследование процесса нанесения кишечнорастворимых покрытий на основе полиакрилатов на таблетки в псевдооживленном слое // Химико-фармацевт. журн. 2004. Т. 38, № 9. С. 34–36.
4. <http://www.lisyz.ru/tehnologii-proizvodstva/plenochnye-pokrytiya.html>

**СИНТЕЗ НОВЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА И РАЗВИТИЯ  
РАСТЕНИЙ И ИХ ПОЛЕВЫЕ ИСПЫТАНИЯ  
НА ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЕ**

**Е.В. Шумилова, Е.Н. Малышева, Е.В. Завьялова,  
Н.П. Герасимова**

Научный руководитель – Н.П. Герасимова, д-р хим. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Синтезирован ряд новых производных арилсульфонилалкан- (алкен)карбоновых кислот и проведено исследование их влияния на урожайность яровой пшеницы сорта «Дарья» в полевых условиях.*

***Ключевые слова:** регуляторы роста растений, непредельные сульфоны, полевые испытания, урожайность пшеницы*

**SYNTHESIS OF THE NEW PLANT GROWTH REGULATORS  
AND THEIR FIELD TESTS ON A SPRING WHEAT**

**E.V.Shumilova, E.N. Malysheva, E.V. Zavyalova,  
N.P. Gerasimova**

Scientific Supervisor – N.P. Gerasimova, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*A number of new arylsulfonylalkane(alkene)carboxylic acid derivatives was synthesized and their effect on «Daria» spring wheat productivity in the fields was studied.*

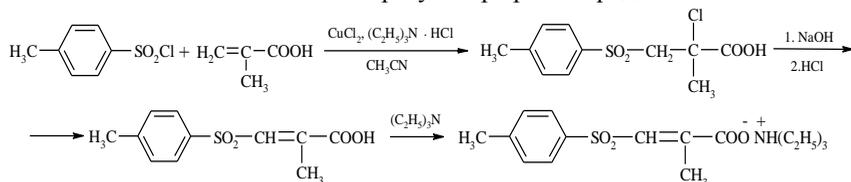
***Keywords:** plant growth regulators, unsaturated sulfones, field tests, wheat productivity*

В современном аграрном производстве применяют интенсивные технологии, которые предусматривают использование регуляторов роста и развития растений. Регуляторы роста и развития растений - это физиологически активные вещества биогенного происхождения или синтезированные искусственно. С их появлением появилась возможность направ-

ленной регуляции жизнеобеспечивающих процессов растительного организма, мобилизации потенциальных возможностей, заложенных в геноме природой и селекцией. Регуляторы роста растений отличает разнообразие химического строения и инициируемых эффектов. Характерной особенностью регуляторов роста и развития растений является их применение в чрезвычайно низких дозах – на уровне граммов или миллиграммов действующего вещества на гектар. Такая высокая биологическая эффективность обусловлена тем, что регуляторы действуют как гормоноподобные вещества. По мнению многих ученых, регуляторы роста и развития растений играют не менее важную роль, чем удобрения и средства защиты растений. Они изменяют процессы их жизнедеятельности с целью увеличения урожайности и улучшения качества, влияют на физиологические процессы роста и развития растений. Регуляторы роста и развития растений влияют не только на внешние проявления, например, рост, цветение, но и на устойчивость к засухе, потребность в свете и температуре [1, 2].

Ранее в Ярославском государственном техническом университете разработан удобный для последующей промышленной реализации двухстадийный метод синтеза нового регулятора роста и развития сельскохозяйственных растений – триэтиламмониевой соли тозилметакриловой кислоты, основанный на использовании дешевого и доступного сырья: п-толуолсульфонилхлорида и метакриловой кислоты. Выбраны условия дегидрохлорирования промежуточного аддукта без выделения его в чистом виде и без применения органических растворителей и оснований. Водный раствор триэтиламмониевой соли тозилметакриловой кислоты (концентрация 0,01 % мас.) прошел успешные испытания в 2010 году в полевых условиях в качестве регулятора роста и развития яровой пшеницы сорта «Лада». Прибавка к урожаю составила 22,4 % по сравнению с контролем (вода). Это новое соединение, метод его получения и применение в качестве регулятора роста защищено патентом РФ [3], который по решению Роспатента признан одним из «100 лучших изобретений России-2012».

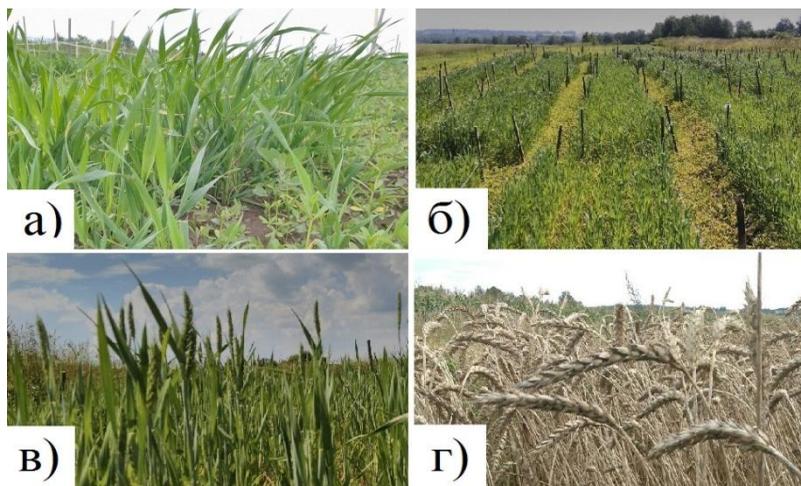
Схема синтеза нового регулятора роста представлена ниже:



В феврале 2016 года в условиях фитотрона Костромской государственной сельскохозяйственной академии были проведены успешные лабораторные испытания полученных нами водных растворов нового

регулятора и его ближайших аналогов на яровой пшенице сорта «Дарья», озимой ржи сорта «Татьяна», яровом ячмене сорта «Сонет» и сое сорта «Светлая» [4]. Полученные результаты послужили основой для последующих полевых испытаний, проведенных в мае-августе 2016 года на базе ЗАО «Новый путь» Ростовского района Ярославской области.

Было исследовано влияние четырех регуляторов роста в различных концентрациях ( $10^{-1} - 10^{-4}$  % мас.) на урожайность яровой пшеницы сорта «Дарья», семена которой были предварительно обработаны протравителем «Сектикор». В качестве контроля использовали воду и «Эпин». Площадь делянок  $4 \text{ м}^2$  (количество 93 шт.), размещение делянок рандомизированное, повторность опытов трехкратная. Применяли предпосевную обработку семян, обработку растений в фазе трубкавания и сочетание обоих этих методов, которое и оказалось наиболее эффективным. Сбор урожая проводили в фазу полной зрелости. После проведения полевого опыта определяли высоту растений, длину колосьев и количество зерен в них, массу 1000 зерен, урожайность и прибавку к урожаю по отношению к контролю.



**Рис. 1. Фотографии полевых испытаний в различные фазы развития яровой пшеницы:**

*а* – кущение; *б* - выход в трубку; *в* – колошение; *г* - созревание

Испытания показали, что новые регуляторы существенно увеличивают урожайность яровой пшеницы по сравнению с контролем. Колос удлиняется, возрастает число зерен в нем и их масса. Длина стебля укор-

рачивается, что делает растения более устойчивыми к полеганию. Предпосевная обработка семян новыми регуляторами в среднем дала прибавку к урожаю 15,2 %, обработка растений в фазе выхода в трубку – 13,1 %. Сочетание этих двух видов обработки увеличивает урожайность в среднем на 20,2 %. Лучшие результаты были получены при использовании самой низкой концентрации регуляторов ( $10^{-4}$  % мас.). Максимальная прибавка урожая по отношению к контролю составила 8,4–12,9 ц/га, что соответствует увеличению урожайности на 41,2–63,0 %. Следует отметить, что соединением-лидером в данных испытаниях оказался не ранее запатентованный регулятор, а его насыщенный аналог.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шеламова Н.А. Влияние физиологически активных соединений на жаро- и засухоустойчивость проростков пшеницы / Н.А. Шеламова, П.А. Генкель // Физиология растений. 1987. Т. 34, вып. 1. С. 121-126.
2. Вакуленко В.В. Новые регуляторы роста в сельскохозяйственном производстве / В.В. Вакуленко, О.А. Шаповал // Научное обеспечение и совершенствование методологии агрохимического обслуживания земледелия России: сб. ст. М., 2000. С. 71-89.
3. Пат. 2448088 РФ. Триэтиламмониевая соль тозилметакриловой кислоты, способ ее получения и применение в качестве регулятора роста сельскохозяйственных растений / А.А. Пудикова, М.А. Барашева, Н. П. Герасимова, Е. М. Алов, Ю. А. Москвичев, С.А. Хапова, Н.М. Майдебура; опубл. 20.04.2012.
4. Завьялова Е. В. Синтез новых регуляторов роста и развития растений и их биологические испытания на ряде сельскохозяйственных культур [Электронное издание] / Е. В. Завьялова, М. А. Северина, Н.П. Герасимова // Шестидесят девятая Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с межд. участием: сб. материалов конф.. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 313 - 317.

**ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АМИНИРОВАННЫЕ  
ЭПОКСИОЛИГОБУТАДИЕНЫ В КАЧЕСТВЕ  
СВЯЗУЮЩИХ В КАТАФОРЕЗНЫХ И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ**

**К.А. Пантилеева, Ю.М. Шевалдина, Ю.М. Хмелевская,  
М.А. Пырова, Н.С. Минеева**

Научный руководитель - Н.С. Минеева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Получены медьсодержащие полимерные системы на основе водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов электрохимическим методом. Показано, что на основе медьсодержащих полимерных систем возможно получить покрытия методом катодного электроосаждения, обладающие фунгицидными и бактерицидными свойствами.*

***Ключевые слова:** полимерный комплекс, кислоты, нейтрализация, катодное электроосаждение, металлополимеры, медьсодержащие полимерные композиты.*

**WATER-SOLUBLE AMINATED EPOXYLIGOBUTADIENES  
AS BINDING IN CATAPHOROSIS AND COPPER-  
CONTAINING POLYMER COMPOSITES**

**K.A. Pantileeva, Y.M. Shevaldina, Y.M. Khmelevskaya,  
M.A. Pyrova, N.S. Mineeva**

Scientific Supervisor – N.S. Mineeva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Copper-containing polymeric systems based on water-soluble aminated epoxyoligobutadienes by electrochemical method are obtained. It is shown that, based on copper-containing polymer systems, it is possible to obtain coatings by the cathodic electrodeposition method, which have fungicidal and bactericidal properties.*

***Keywords:** polymer complex, acids, neutralization, cathodic electrodeposition, metal polymers, copper-containing polymeric composites.*

Создание экологически полноценных полимерных материалов для различных областей народного хозяйства является исключительно важной задачей. Эта проблема особенно актуальна для производства материалов, требующих больших количеств органических растворителей. Водорастворимые материалы по свойствам и областям применения аналогичны органорастворимым и в ряде случаев дают покрытия лучшего качества, но требуют высоких температур отверждения и специальной технологии их применения. Однако в настоящее время нельзя говорить о сложившемся ассортименте этих продуктов, нет ясности в требованиях к их структуре, определяющей свойства материалов. Особенно это относится к пленкообразователям (ПО) катионного типа. Чаще всего в качестве таких ПО используют соединения, содержащие протонированные аминогруппы. Несомненный интерес для этих целей представляют полифункциональные олигомеры, получаемые методом химической модификации эпоксиолигодиенов (ЭОД) аминами. Модифицированные олигодиены, являющиеся карбоцепными олигомерами, обладают, по сравнению с другими ПО, стойкостью к химическим воздействиям и образуют покрытия с хорошими защитными свойствами. Достаточно длительное время в качестве одного из распространенных водорастворимых ПО в производстве покрытий использовался олигобутадиеп, модифицированный малеиновым ангидридом. Применение таких покрытий обеспечивает возможность их нанесения методом анодного электроосаждения (ЭО). Однако в последние годы этот метод уступает место более прогрессивному методу катодного ЭО, позволяющему получать покрытия с улучшенным комплексом защитных и физико-механических свойств. Сведения о синтезе и свойствах ПО катионного типа крайне ограничены. В связи с этим исследование модифицированных олигобутадиенов в качестве связующего водоразбавляемых катодорезных материалов является актуальной задачей [1].

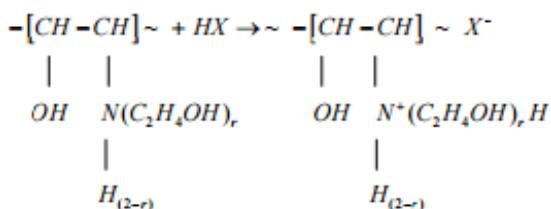
Катодное ЭО – один из наиболее перспективных способов нанесения покрытий. Он основан на способности полиэлектролитов изменять свою растворимость в зависимости от pH среды. Основной электрохимический процесс – электролиз воды, в результате которого прикатодное пространство подщелачивается и при этом происходит регенерация аминогрупп, потеря растворимости олигомера и осаждение его на катоде. Для получения покрытий этим методом используются водорастворимые ПО, представляющие собой олигомерные электролиты, способные растворяться при нейтрализации и терять растворимость при переходе в форму основания. Амнированные низкомолекулярные ЭОД представляют значительный практический интерес в связи с возможностью полу-

чения на их основе водорастворимых материалов, наносимых методом катодного ЭО [2].

В качестве объектов исследования использовали низкомолекулярные каучуки регулярного строения СКДН-Н (ТУ 38.103515-94) и смешанной микроструктуры ПБ-Н (ТУ 38. 103641-93), выпускаемые в промышленном и опытно-промышленном масштабах. Модификацию олигобутадиенов осуществляли двухстадийным методом, разработанным на кафедре ХТБП ЯГТУ, который включает две последовательные стадии – гидроксидное эпоксилирование олигодиенов и последующее аминирование синтезированных эпоксиолигобутадиенов (ЭОД) вторичными аминами [3].

В качестве аминирующего агента использовали в работе диэтаноламин (ДЭА). Основные исследования в настоящей работе выполнены на аминированном эпоксиолигобутадиене - (каучуке ПБ - НЭ), т.к. он является наиболее стабильным в отношении реакции гелеобразования [1, 2]. Наличие гидрофильных полярных групп в аминированных ЭОД (АЭОД), а также их невысокая молекулярная масса дают возможность переводить их в водорастворимое состояние после нейтрализации различными кислотами [3].

Нейтрализация происходит по схеме:



где X –  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и др.

В качестве солеобразующего агента (нейтрализующего агента – НА) можно использовать органические и неорганические кислоты, однако наибольший интерес представляют ортофосфорная (ОФК), борная (БК) и молочная (МОЛК) кислоты.

Проведенными исследованиями установлено, что на растворимость АЭОД в воде существенное влияние оказывает содержание функциональных групп в исходных и конечных продуктах синтеза. Выявлено, что растворимость каучука СКДН-НЭА в воде при  $\text{pH} < 7$  наступает при содержании связанного амина не менее 22,5 % для ДЭА. При этом установлено, что растворимость продуктов синтеза в воде наступает при их функциональности по связанному амину более 4. Известно, что природа

НА может оказывать существенное влияние на растворимость олигомеров в воде и свойства водных растворов на их основе, а именно: с увеличением степени нейтрализации (СН) систем наблюдается резкое увеличение вязкости с последующим столь же резким спадом. Наблюдаемый характер изменения вязкости системы в зависимости от СН АЭОД определяется рядом факторов. С повышением кислотности среды происходит изменение микрогетерогенности системы и при высоких СН олигомера ее переход в состояние, близкое к идеальному раствору. Вместе с тем, как и для известных водных растворов полиэлектролитов, установленная зависимость вязкости исследуемой системы в этих условиях объясняется, очевидно, изменением конформации макромолекул и степени их ассоциации. При определенной СН происходит распрямление полиионов, свернутых в клубок, и увеличивается их взаимодействие друг с другом [1].

Особый интерес для этой цели представляют металлополимеры на основе меди, т. к. медь является доступной, обладает хорошей электро- и теплопроводностью, не токсична, обладает бактерицидными свойствами, в связи с этим металлополимеры на основе меди представляют огромный научный и промышленный интерес.

Электрохимический процесс осуществляли на лабораторной установке для насыщения полимера ионами металлов с челночным электродом, в качестве анода использовалась чистая медь. Насыщение медью различных ПС проводили при различном напряжении и времени эксперимента.

Полученные нами полимерные композиты (ПК) были однородными по составу, имели одинаковую толщину по всей поверхности изделия, но отличались внешним видом: ПК с медью имели более насыщенный цвет с синеватым оттенком.

Как отмечалось выше, нейтрализация модифицированных ЭОД различными кислотами и введение в их структуру металлов методом катодного ЭО обеспечивает комплекс новых крайне важных свойств. Медьсодержащие ПК успешно испытаны в процессе катодного ЭО. Полученные ПК, по сравнению с исходными, имеют удовлетворительный внешний вид, блеск, сплошность пленок и прозрачность. В свою очередь, это обуславливает возможность применения таких систем для различных областей. Введение в их структуру различных металлов и нейтрализация различными кислотами придает системам ряд ценных свойств, просто необходимых в повседневной жизни.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермаков В.А.* Синтез водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов в качестве связующих для катодных лакокрасочных материалов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2004. С. 10-23.

2. Полифункциональные олигобутадиены в качестве связующих в катодорезных и металлосодержащих полимерных композитах на их основе / К.А. Панталева, Н.С. Минеева, А.В. Абрамова, А.В. Филатов // Математика и естественные науки. Теория и практика: межвуз. сб. науч. тр. Вып. 10. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. С. 277-281.
3. Химическая модификация олигобутадиенов различной микроструктуры / Т.Е. Абрамова, И.А. Баженов, Н.С. Минеева, Б.С. Туров // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2012. Т.55, № 12. С. 82-86

## **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АМИНОВАННЫХ ЭПОКСИОЛИГБУТАДИЕНОВ**

**Ю.М. Шевалдина, Ю.А. Хмелевская, Н.С. Минеева,  
Э.В. Малафеева, А.С. Данилова**

Научный руководитель – Н.С. Минеева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Аминированные эпоксиолигобутadiены синтезированы методом химической модификации олигодиенов регулярного строения и смешанной микроструктуры. Определено количество функциональных групп, обеспечивающих растворимость полифункциональных олигобутadiенов в воде в присутствии кислот различной природы. Показана возможность получения на основе водорастворимых аминированных эпоксиолигобутadiенов с борной кислотой лекарственных форм с микробиологической активностью.*

**Ключевые слова:** олигобутadiен, химическая модификация, водорастворимость, аминированный эпоксиолигобутadiен, биологически активные полимерные системы

## **BIOLOGICALLY ACTIVE POLYMER COMPOSITES BASED ON WATER-SOLUBLE AMINATED EPOXYLIGOBUTADIENES**

**Y.M. Shevaldina, Y.A. Khmelevskaya, N.S. Mineeva,  
E.V. Malafeeva, A.S. Danilova**

Scientific Supervisor – N.S. Mineeva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Aminated epoxy-oligobutadienes were synthesized by chemical modification of oligodienes of regular structure and mixed microstructure. The number of functional groups providing solubility of polyfunctional oligobutadienes in water in the presence of acids of different nature is determined. The possibility of obtaining medicinal forms with microbiological activity based on water-soluble aminated epoxy-oligobutadienes with boric acid is shown.*

**Keywords:** oligobutadiene, chemical modification, water solubility, aminated epoxy-oligobutadiene, biologically active polymeric systems

Объём мирового производства полимерных материалов неуклонно растёт. Они находят применение в различных областях техники, быту, а также в медицине и других. Поиск новых материалов особенно важен в связи с решением экологических, технических, экономических и других проблем. Важнейшим достижением химии стал синтез полимеров, которые оказывают большое влияние на развитие всех видов промышленности и техники. Как известно, применение находят природные и синтетические полимеры. Примером природных органических биополимеров является натуральный каучук, белки, нуклеиновые кислоты.

В последние годы применение синтетических полимеров в медицине связано с их уникальным комплексом физико-химических и физико-механических свойств. Кроме того, возможностью их модификации в широких пределах, доступностью сырья, переработки на высокопроизводительном оборудовании.

Полимеры в медицине применяются в качестве конструкционного материала для различного оборудования, носителей лекарственных средств, имплантантов, лекарственных пленок, медицинских нитей и доставки лекарственных веществ в организм.

В связи с этим, создание новых полимерных материалов с регулируемыми и специфическими свойствами является актуальной задачей.

В этом плане научный и практический интерес представляют низкомолекулярные диеновые полимеры (жидкие каучуки). Химическая модификация каучуков путем введения различных функциональных групп в реакционноспособные участки полидиеновой цепи, а также в слабую С-Н связь по отношению к двойной связи можно получать полимеры специального назначения [1].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использованы лабораторные образцы модифицированных олигобутадиенов, полученных на основе жидких карбоцепных каучуков регулярного строения и смешанной микроструктуры.

Наличие в олигомерной цепи модифицированных олигобутадиенов аминогрупп дает возможность переводить их в водорастворимое состояние и тем самым обеспечивает ряд преимуществ композиционных материалов на их основе [2].

Физико-химические характеристики аминированных эпоксигогобутадиенов приведены в таблице 1.

При получении водных полимерных систем на основе аминированного эпоксигогобутадиена (АЭОД) использовали различные кислоты. В зависимости от типа кислоты можно получать материалы различного назначения. Молочная и лимонная применяется для получения биодеградируемых покрытий. Например, фосфорная кислота (ОФК) используется для получения коррозионностойких и огнестойких покрытий. Ща-

велевая, молочная и лимонная кислоты представляют интерес для получения биodeградируемых композиционных материалов. Характеристика кислот, применяемых для нейтрализации АЭОД приведена в таблице 2.

**Таблица 1. Физико-химические характеристики аминированных эпоксиолигобутадиенов**

Тип каучука	Содержание ЭГ в исходном ЭОД, % мас	Аминирующий агент (АА)	Содержание связанного амина		Динамическая вязкость 70 % р-ра в ЭЦ при 25 °С, Па·с
			% мас.	f	
ПБ-НЭА	17,5	ДЭА	23,1	5,6	2,5
ПБ-НЭА		ДЭА	26,0	5,9	6,9
СКДН-НЭА	18,2	ДЭА	24,2	5,3	11,7

f – функциональность; ДЭА - диэтаноламин

**Таблица 2. Характеристика кислот**

Кислота	Константа диссоциации, $K_a$	Молекулярная масса	$T_{пл},$ °С	$T_{кип},$ °С	Растворимость в воде, г/100 мл	Плотность, г/см <sup>3</sup>
ОФК $H_3PO_4$	$7,52 \cdot 10^{-3}$	98	42,35	–	548 <sup>20</sup>	1,834
	$6,38 \cdot 10^{-8}$					
	$1,26 \cdot 10^{-12}$					
Лимонная $C_6H_8O_7$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	192,13	–	–	133	1,542
	$4,0 \cdot 10^{-7}$					
Щавелевая $(COOH)_2$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	90	189,5	–	8,6	1,653
	$5,4 \cdot 10^{-5}$					
Молочная $C_3H_6O_3$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	90,08	25	122	$\infty$ при 20 °С	1,209
Борная $H_3BO_3$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	61,83	171 (разл.)	-	2,66 при 0 °С и 39,7 при 100 °С	1,435

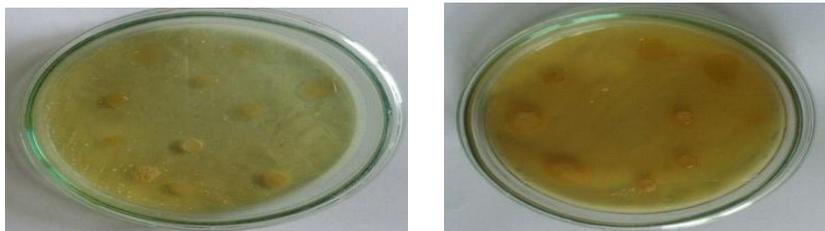
Впервые исследована возможность получения биологически активных полимерных систем, а именно лекарственных средств для наружного применения, на основе аминированного эпоксиолигобутадиена. Образцы АЭОД синтезированы со степенью модификации, позволяющей переводить их в водорастворимое состояние.

При получении водных полимерных систем на основе АЭОД в качестве нейтрализующего агента использовали борную кислоту (БК). Из-

вестно, что БК широко используется в медицине в качестве антисептических средств, мазей, пластырей, а также инсектицидов для борьбы с насекомыми, и в виде водных растворов для борьбы с плесенью. Кислоты вводили в расчетных количествах, необходимых для перевода АЭОД в водорастворимое состояние, а также с учетом доз опасных для человека. В качестве аналога при разработке лекарственных средств была использована 5 %-ная борная мазь. Получены образцы водных полимерных систем (гелей) от различных партий каучука АЭОД.

Проведены поисковые экспериментальные исследования биологического действия образцов геля на различные виды микроорганизмов и грибов на кафедре «Микробиология, вирусология и иммунология» ЯГМУ при консультативной помощи профессора Э.В. Малофеевой.

Образцы гелей были испытаны на микробиологическую чистоту путем посева на ряд питательных сред. Это позволило выявить устойчивость образцов гелей к различным типам микроорганизмов. Результаты исследований показали, что данные гели можно использовать в качестве определенных лекарственных форм при соблюдении правил асептики при изготовлении образцов.



**Рис. 1.** Результаты исследования образцов на микробиологическую чистоту

Визуальный осмотр результатов показал отсутствие роста микроорганизмов вокруг лунок с образцами гелей (рис. 1).

Также проведено изучение антимикробного (антивирусного) действия образцов на Гр(-) и Гр(+) виды бактерий и грибы. Исследование проводилось методом диффузии в агар-агар образцов геля на Гр(+) и Гр(-). Результаты исследования представлены в табл. 3.

Таким образом, результаты испытаний микробиологического действия экспериментальных образцов гелей показали, что образцы гелей обладают антимикробным (антибактериальным) действием и могут быть рекомендованы для применения в биологически активных системах. Установлено, что гели обладают устойчивостью к грибам типа *Candida*, т. е. обладают фунгицидными свойствами [3].

**Таблица 3. Результаты испытаний микробиологического действия образцов геля на Гр (+) и Гр(-)**

Виды микроорганизмов	Образцы гелей			
	1	2	3	4
<i>E. coli</i> (Гр-)	+	+	+	+
<i>S. aureus</i> (Гр+)	+	+	+	+
Бактерии рода <i>Klebsiella spp.</i> (Гр-)	+	+	+	+
Дрожжеподобные грибы рода <i>Candida</i>	+	+	+	+

Проведены лабораторные испытания образцов полимерных водных систем на основе каучука ПБ-НЭА, полученных с борной кислотой на грибостойкость (плесневостойкость). Образцы полимерных систем готовили в виде покрытий, нанесённых на стеклянные подложки, размером (50\*50) см<sup>2</sup> и отвержденных в термостате в воздушной среде при температуре 140 °С в течение 1 часа. Образцы перед испытанием на фунгицидность тщательно осматривали на качество покрытия: блеск, прозрачность, сплошность, адгезию, нарушение целостности плёнок, наличие пузырей, вздутий и т.д.

Сущность метода испытаний полимерной композиции на грибостойкость заключалась в выдерживании образцов в условиях оптимальных для развития грибов. Исследование экспериментальных образцов проводилось по ускоренной методике лабораторных испытаний.

Таким образом, впервые показана возможность получения на основе водорастворимых аминированных эпоксилигобутadiens, биологически активных полимерных систем, обладающих микробиологической активностью [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая модификация олигобутadiens различной микроструктуры / Т.Е. Абрамова, И.А. Баженов, Н.С. Минеева, Б.С. Туров // Известие вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55, № 12. С. 82-86.
2. *Ермаков В.А.* Синтез водорастворимых аминированных эпоксилигобутadiens в качестве связующих для катодорезных лакокрасочных материалов: дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2004. 130 с.
3. *Воробьев А.А.* Медицинская микробиология, вирусология и иммунология. М.: ООО «Мед. информ. агентство», 2012. 704 с.
4. *Прозоркина Н.В.* Основы микробиологии, вирусологии и иммунологии / Н.В. Прозоркина, Л.А. Рубашкина. Ростов на Дону: Феникс, 2012. 378 с.

## МОДИФИКАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГБУТАДИЕНОВ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

**К.А. Пантिलеева, М.А. Пырова, К.А. Михайлова,  
Н.С. Минеева, А.В. Филатов**

Научный руководитель - Н.С. Минеева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследованы способы модификации водных полимерных систем. Показана возможность получения на их основе катодфорезных и металлополимерных систем.*

*Ключевые слова:* полимерный комплекс, кислоты, модификация, ионы металлов, водорастворимые медьсодержащие полимерные системы.

## MODIFICATION OF WATER-SOLUBLE POLYFUNCTIONAL OLBOBODADIENES WITH IONS OF METALS

**K.A. Pantileeva, M.A. Pyrova, K.A. Mikhailova, N.S. Mineeva,  
A.V. Filatov**

Scientific Supervisor – N.S. Mineeva, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Methods for the modification of aqueous polymer systems have been studied. The possibility of obtaining on their basis of cataphoresis and metal-polymer systems.*

*Keywords:* polymer complex, acids, modification, metal ions, water-soluble copper-containing polymer systems.

Современная техника ставит перед химией фундаментальную задачу создания композиционных полимерных материалов (ПКМ), обладающих новым комплексом специфических свойств. В последние годы в связи с развитием нанотехнологий большое внимание уделяется получению ПКМ, содержащих частицы металлов. Также частицы могут обладать высокой реакционной способностью и склонностью к ионному и атомному связыванию с полимерной матрицей, придавая новые свойства

полученным ПКМ. Металлосодержащие композиты могут быть использованы для получения высокоселективных катализаторов, материалов медицинского назначения, антибактериальных покрытий для приборов, антимикробных упаковок, средств для защиты от биоповреждений.

Защита изделий и сооружений от биоповреждений, на долю которых приходится около 20 % от всех повреждений, является важной в решении экологических проблем. В настоящее время для биостойкости в материалы вносят чаще всего низкомолекулярные соединения, содержащие металлы металлы (олово, цинк, ртуть, медь и др.). В результате этого с одной стороны улучшаются свойства материалов, а с другой – эти соединения могут мигрировать в окружающую среду и представлять токсикологическую опасность [1].

Для получения металлосодержащих ПС используют полиэтилен, полиамиды, эпоксидные и фенол-формальдегидные смолы. Несомненный научный и практический интерес для этих целей представляют полифункциональные олигобутадиены, полученные методом химической модификации олигобутадиенов аминами различной природы. Образцы для исследований синтезированы со степенью модификации, достаточной для их перевода в водорастворимое состояние.

Перевод в водорастворимые ПС на основе ПФОБД, имеющих гидрофильные полярные группы, осуществляли с помощью нейтрализующих агентов (НА) – органических и неорганических кислот. В качестве кислот использовали уксусную, муравьиную, лимонную, акриловую, щавелевую, борную, молочную, фосфорную и другие. Выбор кислот осуществлялся с учетом их специфических свойств, а именно: растворимость в воде, доступность, способность придавать изделиям антисептические, антикоррозионные, огнезащитные и биодegradуемые свойства. К таким относятся фосфорная (ФК), борная (БК) и молочная (МОЛК) кислоты. [2].

Целью настоящего исследования является получение модифицированных олигобутадиенов и металлосодержащих полимерных систем (ПС) с биологической активностью.

Цель достигалась следующим путем:

- выбор оптимальных водных ПС;
- изучение условий введения металлов в системы и их физико-химических свойств;
- исследование влияния ионов меди в составе водных ПС на свойства композитов.

Большой научный интерес вызывает медь, т.к. она доступна, обладает высокой электро- и теплопроводностью и бактерицидными свойствами. В связи с этим поиск новых полимерных биоцидов является актуальной задачей.

Для придания катодорезным материалам на основе АЭОД бактерицидных, фунгицидных, грибоустойчивых свойств разработан метод введения в растворы небольших количеств меди. Медьсодержащие ПС получали электрохимическим методом на лабораторной установке с пульсирующим катодом из нержавеющей стали и анодом из меди. Изучена кинетика анодного растворения меди: вязкость растворов, рН среды, удельная электропроводность, размеры частиц в зависимости от времени эксперимента и электрических параметров (таблица 1).

**Таблица 1. Свойства водных ПС на основе ПБ-НЭА**

Система	Степень нейтрализации, %	Динамическая вязкость, Па·с	рН	Удельная электропроводность, Ом·м <sup>-1</sup>	Средний диаметр частиц, мкм
ПБ-НЭА + МОЛК + Cu	30	0,20	6,98	0,20	0,239
	40	0,15	6,85		0,142
	45	0,18	6,96		0,142
	50	0,22	6,71		0,065

Методы получения металлосодержащих систем (биоцидов) могут быть различны, а именно: полимераналогичные превращения, эмульсионная полимеризация, золь-гель метод и др. В качестве полимерной матрицы можно использовать как природные, так и синтетические полимеры. Нами предложен метод получения металлосодержащих полимерных систем на основе водорастворимых аминированных эпоксиолигобутидиенов (АЭОД), основанный на электрохимических процессах. Нами синтезированы образцы АЭОД в условиях, позволяющих переводить их в водорастворимое состояние путем нейтрализации различными кислотами (органическими и минеральными). Анализ результатов исследований показал, что выбраны оптимальные составы для получения металлосодержащих ПКМ. Водные полимерные системы получали с параметрами, необходимыми для катодного электроосаждения (КЭО) [2].

Медьсодержащие водные системы АЭОД, в которых медь входит в полимерную цепь (матрицу полимера) успешно испытаны в процессе КЭО. Медь может входить в полимерную матрицу (по хелатному типу) за счет ковалентного связывания с кислородом гидроксигрупп и координационно с кислородным атомом карбонила. Полученные ПК, по сравнению с исходными, имеют удовлетворительный внешний вид, блеск, сплошность пленок и прозрачность. Таким образом, ПК и материалы, полученные с применением медьсодержащих водных ПФОБД (бумага,

ткань, древесина) будут в дальнейшем подвергнуты испытаниям на фунгицидные свойства [3].

Предложенные ПС могут быть использованы в качестве ПК по металлу, эксплуатируемого в условиях высокой влажности, для защиты от биокоррозионных факторов и фунгицидов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ермаков В.А.* Синтез водорастворимых аминированных эпоксиолигобутадиенов в качестве связующих для катодорезных лакокрасочных материалов: автореф. дис... канд. хим. наук. Ярославль, 2004. С. 7-22.
2. Полифункциональные олигобутадиены в качестве связующих в катодорезных и металлосодержащих полимерных композитах на их основе / К.А. Панталева, Н.С. Минеева, А.В. Абрамова, А.В. Филатов // Математика и естественные науки. Теория и практика: межвуз. сб. науч. тр. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. Вып. 10. С. 277-281
3. Катафорезные лакокрасочные материалы на основе полифункциональных олигобутадиенов и полимерных покрытий на их основе / К.А. Панталева, Ю.М. Шевалдина, Н.С. Минеева, А.В. Абрамова, Е.А. Индейкин, А.С. Данилова // Орг-Хим-2016: тез. докл. Санкт-Петербург, 2016.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЕИНИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

**А.А. Шашина, Ю.Л. Курнаев, Г.И. Кострыкина**

Научный руководитель – Г. И. Кострыкина, канд. техн. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследовано взаимодействие малеинизированного олигомера СКДН-М и малеинизированного талового масла с оксидом алюминия методом ИК спектроскопии.*

**Ключевые слова:** малеинизированный олигомер СКДН-М, малеинизированное таловое масло, оксид алюминия, метод ИК спектроскопии

## INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF MALINIZED PRODUCTS WITH ALUMINUM OXIDE

**A.A. Shashina, Y. L.Kurnaev, G. I. Kostrykina**

Scientific Supervisor – G. I. Kostrykina, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The interaction of maleinized oligomer SKDN-M and maleized tall oil with aluminum oxide by IR spectroscopy was studied.*

**Keywords:** maleinized oligomer SKDN-M, maleized tall oil, aluminum oxide, IR spectroscopy.

«Невысыхающие» композиции на основе БК широко используются в различных отраслях промышленности [1]. Одним из основных требований таких изделий является высокая адгезия каучука к металлическим субстратам, в частности к алюминиевой фольге. Учитывая существенно разную поверхностную энергию каучука и алюминиевой фольги, представляло интерес найти агенты сочетания между этими компонентами. Как известно, в качестве таких агентов используют би- или поли-

функциональные вещества, способные образовывать связи различной энергии между компонентами. К числу их можно отнести и различные малеинизированные продукты, в частности малеинизированный олигомер марки СКДН-м и малеинизированное таловое масло марки ТММ. В качестве модельного субстрата был выбран оксид алюминия.

ИК спектры исходных продуктов и их смесей с оксидом алюминия определяли на спектрофотометре ИК-Фурье RX1 фирмы Perkin Elmer. Для количественной оценки использовали программу “Spektrum”, с помощью которой определяли абсорбцию аналитических полос поглощения

Модифицирующие добавки шпателем наносили на кристаллы из NaCl или KBr, закрывали таким же кристаллом и помещали в кюветное отделение прибора. Образцы наполнителя с малеинизированными продуктами смешивали в агатовой ступке, растирали до гомогенного состояния и наносили на кристаллы из KBr. Соотношение продуктов в смеси составляло: «наполнитель – продукт» примерно 1:4. ИК-спектр оксида алюминия получали в среде вазелинового масла.

На рис. 1 приведен ИК спектр оксида алюминия в вазелиновом масле.

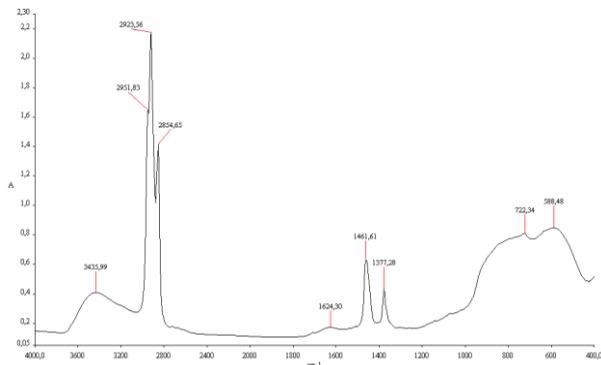


Рис. 1. ИК спектр оксида алюминия в среде вазелинового масла

Как видно из рис. 1, ИК-спектр представляет собой наложение ИК-спектра вазелинового масла (полосы поглощения при 2951 см<sup>-1</sup>, 2923 см<sup>-1</sup>, 2855 см<sup>-1</sup>, 1462 см<sup>-1</sup>, 1377 см<sup>-1</sup> и 722 см<sup>-1</sup>, характерные для метиленовых и метильных групп) и оксида алюминия (588 см<sup>-1</sup>). Обращает на себя внимание присутствие в ИК-спектре оксида алюминия широкой полосы поглощения в области 3800-2900 см<sup>-1</sup> с максимумом при 3436 см<sup>-1</sup>. Наличие этого поглощения обусловлено присутствием гидроксильных

групп ОН, между которыми осуществляется сильное межмолекулярное взаимодействие. Эти результаты подтверждают известные в литературе данные. Было установлено, что поверхности всех окислов, в том числе и оксида алюминия, в различной степени покрыты гидроксильными группами, которые практически не существуют в свободном состоянии. Поглощение ИК излучения свободных гидроксильных групп, не участвующие в образовании водородных связей, было определено на модельных образцах и составляло  $3795\text{ см}^{-1}$ . Смещение полос поглощения гидроксильных групп в низкочастотную область обусловлено образованием водородных связей между поверхностными гидроксильными группами [2, с. 285].

Анализ ИК спектров маленизированных продуктов (рис. 2 и 3)

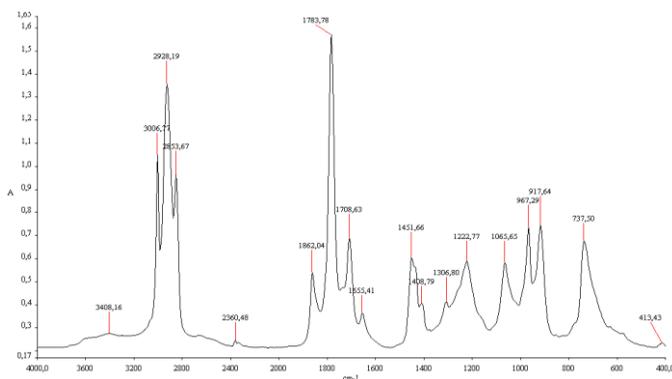


Рис. 2. ИК-спектр СКДН-М

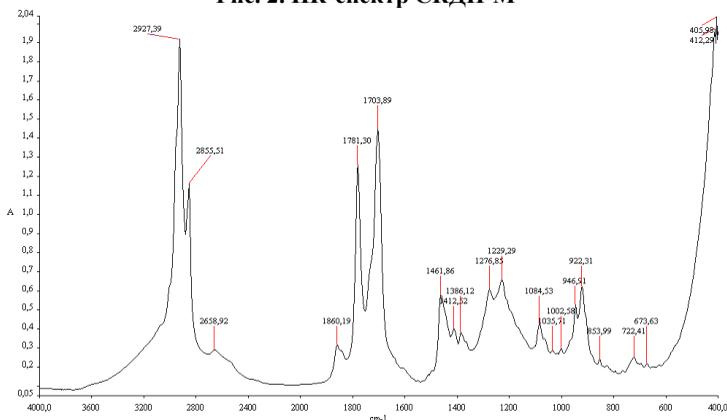


Рис. 3. ИК-спектр маленизированного талового масла

Как следует из приведенных данных рис. 2 и 3, малеинизированные продукты характеризуются наличием карбонильных групп в ангидридных и карбоксильных группах (1703, 1781, 1860  $\text{см}^{-1}$ ). Следует также отметить, что в спектрах продуктов проявляется поглощение, характерное для гидроксильных групп (4000-3300  $\text{см}^{-1}$ ).

На основании этого положения уровень взаимодействия между малеинизированными продуктами и оксидом алюминия можно оценить по смещению максимума полосы поглощения валентных колебаний гидроксильной группы оксида алюминия после смешения с малеинизированными продуктами.

В табл. 1 приведены значения волновых чисел максимумов полос поглощения гидроксильных групп и их смещение относительно полосы поглощения оксида алюминия в свободном и в связанном состояниях.

**Таблица 1. Значения волновых чисел максимумов полосы поглощения гидроксильных групп и их смещение  $\Delta$  относительно полосы поглощения оксида алюминия при взаимодействии с малеинизированными продуктами**

Показатель	Продукт			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	ТМ	ТММ	СКДН-М
Волновое число, $\text{см}^{-1}$	3436	3421	3406	3434
$\Delta^*$ , $\text{см}^{-1}$	0	-15	-30	-2
$\Delta^{**}$ , $\text{см}^{-1}$	-359	-374	-389	-361
<i>Примечание.</i> * - по отношению к полосе поглощения 3436 $\text{см}^{-1}$ , ** - по отношению к полосе поглощения 3795 $\text{см}^{-1}$				

Как следует из табл. 1, в смесях оксида алюминия с малеинизированными продуктами проявляется смещение максимума полосы поглощения валентных колебаний группы ОН в сторону более низких частот. Это позволяет считать, что между поверхностными гидроксильными группами алюминиевой фольги и карбоксильными или гидроксильными группами продуктов возможно образование водородных связей. Можно отметить, что наибольшее смещение, т.е. образование водородных связей, наблюдается между поверхностными группами оксида алюминия и малеинизированным таловым маслом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Невысыхающие композиции эластомерного типа на основе радиационного деструктанта бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова, Р.Р. Вагизова, П.А. Степанов, Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон // Строительные материалы. 2008. № 5. С. 18
2. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл с доп. гл. А.В. Киселева, В.И. Лыгина; пер. с англ. А.А.Слинкина, В.И. Якерсона, Т.И. Титовой; под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1960. 514 с.

## АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БУТИЛКАУЧУКА К АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГЕ

**А.А. Шашина, Ю.Л. Курнаев, Г.И. Кострыкина**

Научный руководитель – Г. И. Кострыкина, канд. техн. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Определены адгезионные свойства композиции «бутилкаучук – алюминиевая фольга». Установлено влияние термоокисления на адгезионную прочность композиций.*

*Ключевые слова:* бутилкаучук, малеинизированный олигомер СКДН-М, малеинизированное таловое масло, адгезионная прочность

## ADHESION PROPERTIES OF BUTYLKAUCUUK TO ALUMINUM FOIL

**A.A. Shashina, Y. L. Kurnaev, G. I. Kostrykina**

Scientific Supervisor – G. I. Kostrykina, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Adhesive properties of the composition "butyl rubber-aluminum foil" are determined. The effect of thermal oxidation on the adhesive strength of the compositions has been established.*

*Keywords:* butyl rubber, maleated oligomer, maleized tall oil, adhesive strength.

Бутилкаучук в силу своего строения (невысокая поверхностная энергия, отсутствие функциональных групп и др.) не обладает достаточной адгезией к различным субстратам. С целью повышения полярности полимера была проведена модификация бутилкаучука некоторыми малеинизированными продуктами и определена эффективность их применения.

В качестве объектов исследования использовали бутилкаучук марки БК 1675 Н (производство фирмы Сибур), запавленный неокраши-

вающим антиоксидантом Irganox 1010 CAS 6683-19-8,0%, в качестве модифицирующих добавок - малеинизированный олигомер марки СКДН-М (содержание малеинового ангидрида -18 % мас.) и малеинизированное таловое масло марки ТММ. Для сравнения использовали промышленное таловое масло. Малеинизация жидкого цис-бутадиеного каучука (СКДН-Н) проводилась при 130 °С в среде ароматического углеводорода<sup>1</sup> Малеинизация талового масла проводилась обработкой талового масла малеиновым ангидридом при температуре 200-220 °С. В качестве субстрата использовали фольгу алюминиевая ГОСТ 618-73, марка сплава 8011, смазываемость класса В.

Смешение каучука с модифицирующими добавками проводили на лабораторных вальцах Лб 320 160/160 при температуре (50±5) °С. Образцы типа «фольга - каучук - фольга» «полимер – фольга - полимер» получали путем прессования в вулканизационном прессе между двумя металлическими пластинами при 160 °С в течение 180 с. Адгезионная прочность ( $A_{np}$ ) образцов композиций к алюминиевой фольге оценивалась по усилию расслаивания образца на выбранную длину образца, которое определялась на испытательной машине Z3 (серии Z) при скорости движения верхнего зажима 100 мм/мин под углом 180 °.

Адгезионную прочность ( $A_p$ ) рассчитывали двумя способами:

- 1-й способ

$$A_p = \frac{P_p}{b}, \quad (1)$$

где  $P_p$  – усилие расслаивания в Н,  $b$  – ширина образца, см;

- 2-й способ – учитывающий толщину слоя композита и приведенную к толщине равной 1 мм:

$$A_p = \frac{P_p}{h} * 1, \quad (2)$$

где  $h$  – толщина в мм.

Механизм разрушения оценивали визуально по наличию полимера на поверхности фольги. Отсутствие каучука на поверхности трактовали как «адгезионное» разрушение (а), при наличии каучука на поверхности – как «адгезионно-когезионное» (ак), при отсутствии чистой поверхности фольги - «когезионное» (к).

Как следует из данных таблиц 1 и 2, количество введенного масла оказывает значимое влияние на адгезионную прочность композиций: максимальное значение наблюдается при содержании 5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Следует отметить и изменение механизма разрушения – при использовании малеинизированных продуктов увеличивается доля когезионного механизма разрушения.

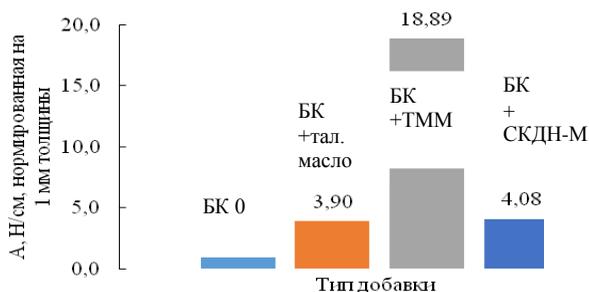
**Таблица 1. Влияние содержания талового масла на прочность расслаивания композита на основе БК от алюминиевой фольги (А)**

Содержание талового масла, мас. ч.	Показатель				
	Толщина, мм	$A$ , Н/см	Характер разрушения	$A$ , Н/см нормированный на 1 мм толщины	Доверительный интервал
0	0,90	1,00	а	1,1	0,119
1	0,83	2,08	а	2,6	0,440
3	0,68	2,12	а	3,1	0,487
5	0,61	2,38	а	3,9	0,322
10	0,62	1,18	а	1,9	0,237
Влияние содержания		$F_{кр}$ 2,43		$F_{экс}$ 86,00	значимо

**Таблица 2. Влияние содержания маленизированного талового масла на прочность расслаивания композита на основе БК от алюминиевой фольги (А)**

Содержание талового масла, мас. ч.	Показатель				
	Толщина, мм	$A$ , Н/см	Характер разрушение	$A$ , Н/см нормированный на 1 мм толщины	Доверительный интервал
0	0,85	0,984	а	1,1	0,119
1	1,02	2,36	а	2,3	0,724
3	1,1	10,12	ак	9,2	2,173
5	0,54	10,2	ак	18,9	3,259
10	0,55	5,16	а	9,4	2,086
Влияние содержания		$F_{кр}$ 2,43		$F_{экс}$ 46,00	значимо

Сравнение типа модификатора при оптимальном его количестве (5 мас.ч.) приведено на рис. 1.



**Рис. 1. Влияние типа модифицирующей добавки на адгезионную прочность (А) бутилкаучука к алюминиевой фольге**

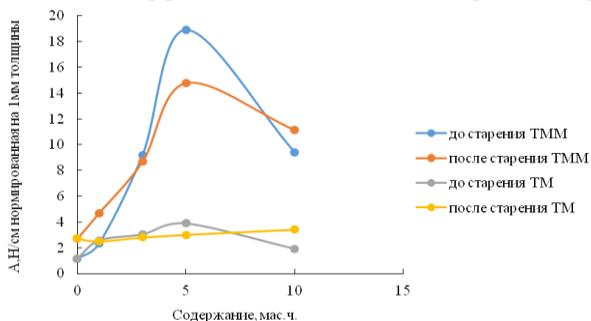
Обращает на себя внимание, что необработанное таловое масло оказывает положительное влияние на адгезионную прочность БК к алюминиевой фольге, причем по уровню влияния масло ТМ близко к влиянию олигомера СКДН-М. Как указывалось выше, в качестве субстрата была выбрана алюминиевая фольга класса смачивания В. Поверхность такой фольги хорошо смачивается водой, следовательно, имеет достаточно развитую гидрофильную поверхность. Адгезионное взаимодействие таких субстратов определяется кислотно-основным взаимодействием. Учитывая состав талового масла (табл. 3), можно предположить, что между функциональными кислотными группами масла и поверхностными гидроксильными группами фольги возможно образование водородных связей.

**Таблица 3. Групповой состав талового масла [1, с. 244]**

Компонент	Массовая доля, %
Смоляные кислоты	20–50
Высшие жирные кислоты	25–75
Гидроксикислоты	3–10
Нейтральные вещества: из них	15–40
Алифатические углеводороды	26,4
Прочие углеводороды	12,0
Терпеновые углеводороды (сквален)	10,1
Альдегиды	7,9

Малеинизация талового масла приводит к заметному повышению доли функциональных групп, способных к образованию связей с субстратом и, следовательно, к росту адгезионной прочности.

После термообработки при 160 °С в течение 60 минут наблюдаемый положительный эффект от введения масел сохраняется (рис. 2).

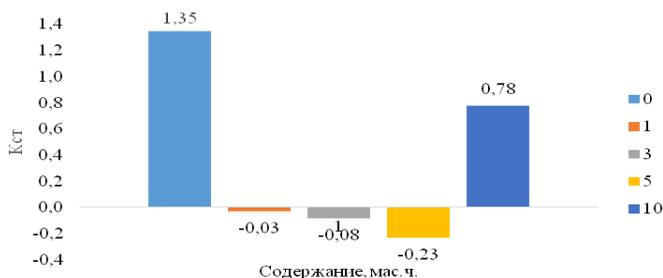


**Рис. 2. Влияние термообработки на адгезионную прочность БК к алюминиевой фольге**

Влияние старения после термообработки при 160 °С в течение 60 минут оценивали коэффициентом  $K$ :

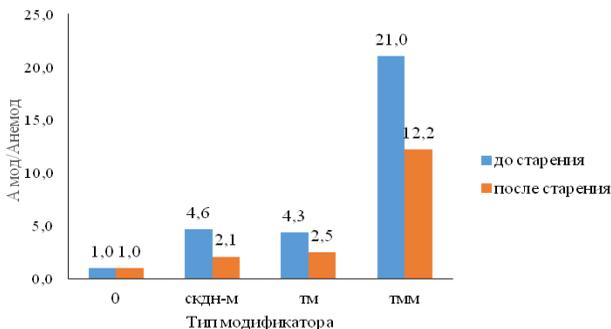
$$K = (A_{\text{после старения}} - A_{\text{до старения}}) / A_{\text{до старения}} \quad (3)$$

Термообработка образцов оказывает положительное влияние на адгезионную прочность немодифицированных систем, в то время как адгезионная прочность композиций, модифицированных ТММ – снижается по мере увеличения дозировки. И только лишь при большом содержании (10 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) проявляется положительный эффект термообработки (рис. 3).



**Рис. 3. Влияние содержания ТММ на коэффициент старения  $K_{ст}$**

Заметно меньшей устойчивостью к нагреванию обладают образцы с олигомером СКДН-М. Коэффициент старения композиций с 5 мас. ч. олигомера уменьшается до минус 0,40 по сравнению с маслом ТММ (минус 0,23). Однако выигрыш от модификации сохраняется (рис. 4)



**Рис. 4. Относительное изменение адгезии смесей с различными модификаторами по отношению к немодифицированным смесям**

Таким образом, модификация бутилкаучука при механической обработке таловым маслом, малеинизированным олигомером бугадиенового каучука и малеинизированным таловым маслом приводит к повышению адгезионной прочности каучука к алюминиевой фольге при увеличении доли когезионного механизма разрушения. Наибольший эффект от модификации проявляется при использовании малеинизированного талового масла при содержании 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Термостарение несколько снижает адгезионную прочность, но выигрыш от модификации сохраняется.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник химика. Т. 1 / Госхимиздат. М.-Л., 1968.

**ВЛИЯНИЕ МАРКИ ТЕТРАСУЛЬФИДНОГО ОРГАНОСИЛАНА  
НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН  
НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА  
И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

**И.Ю. Дмитриев, Е.А. Барина, О.Ю. Соловьева**

Научный руководитель – О.Ю. Соловьева, канд. техн. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследовано влияние органосиланов трех торговых марок: X50-S, OFS-6945 и JH-S69C – на свойства резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН и кремнекислотного наполнителя марки Росил-175. Показано, что органосиланы заметно подавляют флокуляцию частиц наполнителя в невулканизованных смесях, в том числе индукционном периоде вулканизации, способствуют повышению скорости структурирования в главном периоде и степени сшивания вулканизатов. Отмечено некоторое преимущество продукта X50-S.*

*Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, кремнекислотный наполнитель, флокуляция, агент сочетания, скорость структурирования, степень сшивания.*

**THE IMPACT OF BRAND TETRASULFIDE  
OF ORGANOSILANE ON PROPERTIES  
OF RUBBER MIXTURES AND RUBBERS BASED  
ON BUTADIENE-NITRILE RUBBER AND SILICA FILLER**

**I.Yu. Dmitriev, E.A. Barinova, O.Yu. Solovyeva**

Scientific Supervisor – O.Yu. Solovyeva, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article reveals the impact of organosilanes of three trademarks X50-S, OFS-6945 and JH-S69C on the properties of rubber mixtures based on butadiene-nitrile rubber of БНКС-28АМН (BNKS-28AMH) trademark and silica filler of Росил-175 (Rosil-175) trademark. It is shown that organosilanes sufficiently limit the flocculation of the filler particles in uncured mixtures, including the induction period of*

*curing, and facilitate the increase of structuring speed during the main period and crosslinking degree of the vulcanizates. Some advantage of X50-S product is given.*

**Keywords:** *butadiene-nitrile rubber, silica filler, flocculation, coupling agent, structuring speed, crosslinking degree.*

Вопрос о целесообразности использования органосиланов в качестве агентов сочетания в смесях на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК), содержащих кремнекислотные наполнители достаточно мало обсуждается в литературе. В то же время в работах [1, 2] принципиально показана эффективность силанизации ККН, в особенности в случаях, когда основу композиции составляет БНК с невысоким содержанием звеньев нитрила акриловой кислоты, а ККН вводится в сравнительно больших дозировках. Органосилан обеспечивает улучшение целого ряда свойств резиновых смесей и резин. В связи с этим более детальное изучение такого рецептурно-технологического приема, как силанизация наполнителя, в приложении к композициям на основе полярного каучука и ККН представляет определенный научный и практический интерес.

В настоящее время в отечественной резиновой промышленности в качестве силанизирующего агента наиболее часто используются продукты на основе бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфида (TESPT), изготавливаемые разными производителями. С учетом этого целью работы явилась оценка степени различия свойств смесей и резин, содержащих разные торговые марки TESPT.

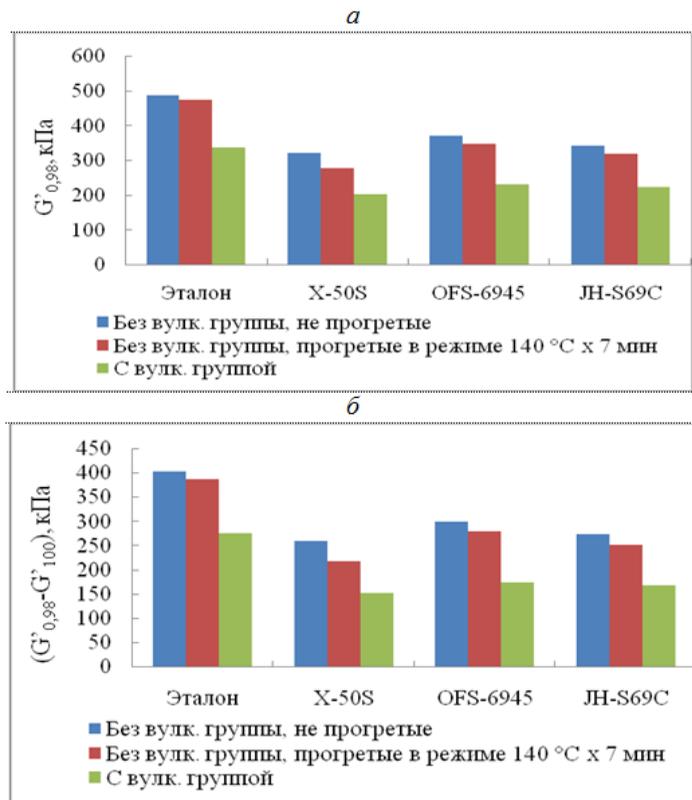
В работе к рассмотрению были приняты продукты X50-S (Evonik - Германия), OFS-6945 (XIAMETER - США) и JH-S69C (Jingzhou Jiangnan Fine Chemical Co., LTD – Китай), в которых действующее вещество TESPT осаждено на поверхности частиц технического углерода N 330, соотношение TESPT : техуглерод составляет 1 : 1.

Объектами исследования явились смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28АМН и кремнекислотного наполнителя марки Росил-175, взятого в дозировке 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Содержание силанизирующего агента составило 6,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука (в пересчете на TESPT - 3,25 мас. ч. или 0,073 ммоль / г каучука). В качестве эталона использовалась смесь без органосилана. Состав вулканизирующей группы (ВГ), мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: сера – 1,0; сульфенамид Ц - 1,4; цинковые белила – 3,0; стеарин – 1,0. Изготовление смесей осуществляли на лабораторных вальцах.

Агенты сочетания вводили в предварительно смешанный каучук и наполнитель, далее смесь прогревали в режиме 140 °С x 7 мин, соответствующем условиям, при которых органосилан присоединяется к поверхности частиц ККН, обуславливая их гидрофобизацию. В охлажденную смесь вводили компоненты вулканизирующей группы. Вязко-упругие

свойства смесей определяли на приборе RPA-2000 в режиме AY-1, причем, с целью косвенной оценки эффективности прививки агента сочетания определение проводили на разных стадиях изготовления резиновой смеси: после введения органосилана в смесь каучука и ККН (1-я стадия), после прогрева этой трехкомпонентной смеси в режиме силанизации (2-я стадия) и после введения вулканизирующей группы (3-я стадия).

Как и следовало ожидать, органосиланы всех трех марок снижают модуль накопления  $G'_{0,98}$  при малой амплитуде деформации и эффект Пейна в невулканизованных смесях, который оценивали по разности значений модуля накопления при малой и большой амплитудах деформации ( $G'_{0,98} \% - G'_{100} \%$ ) (рис. 1). Это свидетельствует о протекании реакций силанизации поверхности частиц наполнителя и снижении их склонности к флокуляции.



**Рис. 1.** Влияние силанов разных марок на вязко-упругие свойства резиновых смесей на основе БНКС-28АМН, содержащих Росил-175

После прогрева смеси каучука, наполнителя и модификатора в режиме силанизации и последующего введения компонентов вулканизирующей группы значения  $G'_{0,98}$  и разности ( $G'_{0,98} \% - G'_{100} \%$ ) уменьшаются. Перечисленные эффекты в несколько большей степени выражены при использовании органосилана марки X-50S.

Вулканизационные характеристики смесей определяли на безроторном виброреометре MDR-2000 в диапазоне температур от 143 до 170 °С.

В результате перестройки структуры в индукционном периоде вулканизации происходит скачок вязкости, количественно оцениваемый разностью ( $M_{LI} - M_L$ ). Значение крутящего момента  $M_{LI}$  соответствует времени окончания процесса флокуляции частиц Росила-175: скорость изменения крутящего момента, обусловленного агломерацией частиц, после достижения максимума снижается до минимальных значений, приближаясь к нулю.

Как видно из рис. 2, силаны уменьшают склонность частиц ККН к флокуляции и в индукционном периоде, причем эта склонность снижается в тем большей степени, чем выше температура вулканизации. Симбатно этому меняется и максимум скорости флокуляции  $R_{h III}$ . На этой стадии процесса получения эластомерного композита несколько более эффективным оказывается органосилана марки JH-S69C.

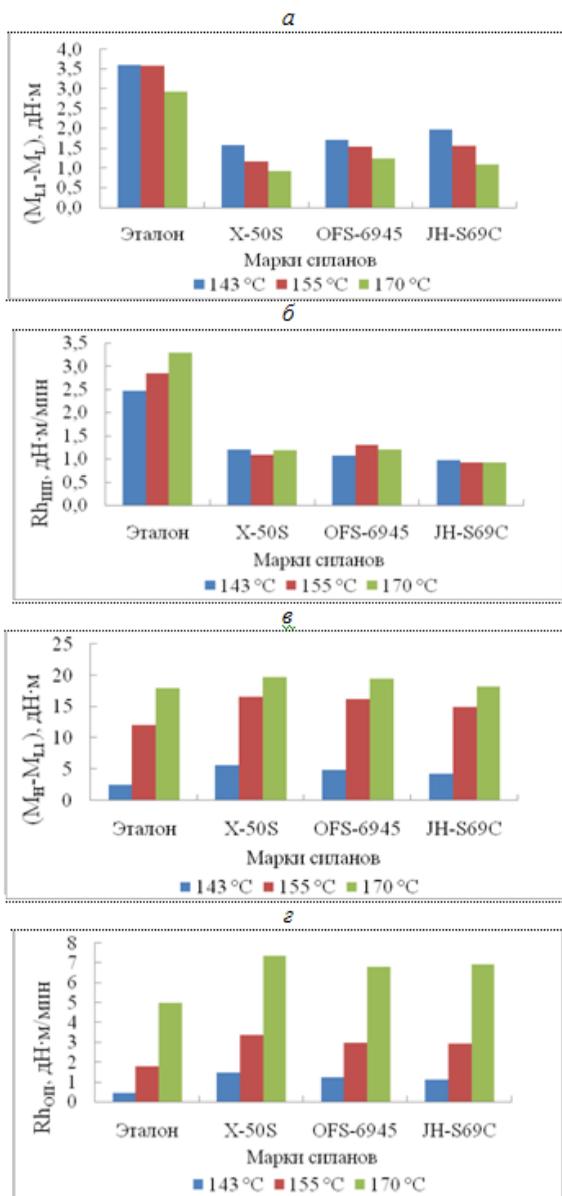
Гидрофобизация ККН обеспечивает увеличение скорости структурирования в главном периоде ( $R_{h OP}$  – максимум скорости изменения крутящего момента на этой стадии), степени сшивания, косвенно оцениваемой по разности ( $M_H - M_{LI}$ ) и уменьшение энергии активации вулканизации смесей (таблица 1, рис. 2,).

**Таблица 1. Влияние органосиланов разных марок на кажущуюся энергию активации в основном периоде вулканизации**

Показатель	Марка органосилана			
	Эталон	X-50S	OFS-6945	JH-S69C
$E_{aOP}$ , кДж/моль	125	100	102	105

Резиновые смеси с продуктом X-50S отличаются несколько более высокой скоростью и степенью сшивания, достигаемой за одно и то же время испытания.

Таким образом, полученные данные подтверждают эффективность использования силанизирующих агентов в смесях на основе бутадиеннитрильного каучука, относящегося к полярным эластомерам, и кремнекислотного наполнителя.



**Рис. 2.** Влияние силанов разных марок на реокинетические свойства резиновых смесей на основе БНКС-28АМН, содержащих Росил-175

Несколько больший эффект в изменении свойств резиновых смесей, связанный с гидрофобизацией ККН органосиланами, проявляется в случае использования продукта торговой марки марки X-50S.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ziegler J.* Mechanic-chemical properties and dispersion of the silica in NBR and PB mixtures / J. Ziegler, R-H-Schuster // *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*. 2003. Bd. 56, № 4. S. 159-165.
2. *Овсянникова Д.В.* Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков и кремнекислотных наполнителей: дис. ... канд. хим. наук. Ярославль, 2015. 181 с.

**ВЛИЯНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  
НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ  
БУТАДИЕН–НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

**А.А. Андреева, И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин,  
Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

*Исследовано влияние синтетических волокон на физико-механические и эксплуатационные свойства резины на основе комбинации бутадиен–нитрильных каучуков для уплотнительных элементов пакерно–якорного оборудования.*

**Ключевые слова:** резина, синтетические волокна, термоагрессивность, физико–механические и эксплуатационные свойства.

**INFLUENCE SYNTHETIC FIBERS ON THE PROPERTIES  
OF RUBBER ON THE BASE COMBINATION  
OF BUTADIENE-NITRILE CAOUTCHOUCS**

**A.A. Andreeva, I.S. Spiridonov, N.F. Ushmarin, N.I. Koltsov**

Scientific Supervisor – N.I. Koltsov, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov

*The influence of synthetic fibers on the physical–mechanical and performance properties of rubber on the base combination of butadiene–nitrile caoutchoucs for sealing elements packer–anchor equipment was investigated.*

**Keywords:** rubber, synthetic fibers, thermo and aggressive fortitude, physical–mechanical and performance properties.

Уплотнительные элементы (УЭ) используются для герметизации обсадных колонн нефтегазодобывающей промышленности в составе пакерно–якорного оборудования. К ним предъявляются повышенные

требования по стойкости к действию агрессивных сред (высокосернистая нефть, сероводород, многофазный флюид нефть – газ – вода) при температурах до 150 °С [1]. В настоящее время для изготовления таких УЭ используются резины на основе бутадиен–нитрильных каучуков (БНК), которые под действием агрессивных сред, высокой температуры и давления существенно теряют первоначальные физико–механические свойства и не выдерживают требуемых сроков эксплуатации. В связи с этим нами исследована возможность получения резины на основе комбинации каучуков БНКС-28АМН и СКН10–1А с пероксидной системой вулканизации, усиленной измельченными до 5-10 мм синтетическими волокнами: полиакрилонитриловое волокно, Фибротекс, Рубротекс. Волокна Фибротекс и Рубротекс изготовлены из капрона. Причем, Рубротекс в отличие от Фибротекса представляет собой прорезиненные волокна.

Резиновая смесь изготавливалась на вальцах ЛБ 320 150/150 в две стадии. На первой стадии готовилась маточная резиновая смесь, содержащая каучуки БНКС–28АМН и СКН10–1А, активатор, противостаритель, технический углерод, модификатор. На второй стадии в маточную смесь добавлялись синтетические волокна в количестве 5,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков и вулканизирующая группа (пероксид и соагенты вулканизации). В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150 °С в течение 40 минут в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП–400–2Э. Для полученных в форме стандартных образцов вулканизатов определялись физико-механические показатели.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния содержания волокон на физико–механические и эксплуатационные свойства. Из полученных результатов следует, что введение синтетических волокон приводит к возрастанию предела прочности при растяжении, твердости и уменьшению относительного удлинения при разрыве вулканизатов. Наибольшими физико-механическими показателями обладает резина, содержащая Рубротекс. Вулканизаты, содержащие синтетические волокна, характеризуются меньшими изменениями физико-механических свойств после суточной выдержки на воздухе в воздушном термостате, в СЖР–1, СЖР–3 и смеси изооктан–толуол по сравнению с вулканизатом, не содержащим волокна. Причем, наименьшими изменениями обладает вулканизат, содержащий Рубротекс. Повышенные физико–механические свойства и небольшие их изменения под тепловым воздействием агрессивных сред для резины, содержащей Рубротекс, объясняются лучшим распределением прорезиненных волокон Рубротекса в матрице каучука.

**Таблица 1. Свойства вулканизатов**

Показатели	Варианты резиновой смеси			
	1	2	3	4
$f_p$ , МПа	10,9	10,4	11,7	12,4
$\varepsilon_p$ , %	100	80	70	95
$H$ , ед. Шор А	79	83	85	80
Изменение свойств резины после воздействия воздуха (150 °С × 24 ч)				
$\Delta f_p/f_p$ , %	-46,7	-24,0	+24,7	-6,5
$\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$ , %	-90	-87,5	-85,7	-20,0
$\Delta H$ , ед. Шор А	+2	+3	+3	+2
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР–1 (режим: 150 °С × 24 ч)				
$\Delta m/m$ , %	+21,2	+16,9	+16,1	+18,7
Изменение свойств после выдержки в СЖР–3 (режим: 150 °С × 24 час)				
$\Delta m/m$ , %	+37,5	+35,6	+33,4	+37,7
Изменение свойств резины после выдержки в смеси изооктан : толуол (70:30) (режим: 23 °С × 24 ч)				
$\Delta m/m$ , %	+12,1	+9,3	+6,5	+5,4
<i>Примечание:</i> $f_p$ – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_p$ – относительное удлинение при разрыве; $H$ – твёрдость; $m$ – масса; $\Delta f_p/f_p$ , $\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$ , $\Delta m/m$ – изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения к исходному значению; $\Delta H$ – разность значений твердости после и до старения.				

Таким образом, резина на основе комбинации БНКС-28АМН и СКН10–1А с пероксидной системой вулканизации, усиленная Рубротексом, может применяться для изготовления УЭ, обладающих повышенными упруго-деформационными показателями и улучшенными эксплуатационными свойствами.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор № 03.G25.31.0227.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка термоагрессивостойкой резины для пакерующих элементов / С.И. Сандалов, М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Вестник Казанского технол. ун-та. 2014. Т.17, № 9. С. 129–132.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕНАБУХАЮЩЕЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

**А.С. Васильева, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

*Исследовано влияние нефти на физико–механические и эксплуатационные свойства резины на основе изопренового и бутадиен-нитрильных каучуков, которая может быть использована для изготовления уплотнительных элементов в нефтегазодобывающей промышленности.*

**Ключевые слова:** резина, набухание, нефть, изопреновый и бутадиен-нитрильные каучуки, физико–механические свойства.

## INVESTIGATION OIL-SWELLEBLE RUBBER ON THE BASE OF IR AND NBR

**A.S. Vasileva, E.N. Egorov, N.F. Ushmarin, N.I. Kol'tsov**

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov

*The influence of oil on the physical–mechanical and performance properties of rubber which can be used for the manufacture of sealing elements on the base of isoprene rubber and butadiene-nitrile rubbers was investigated.*

**Keywords:** rubber, swelling, oil, isoprene rubber and butadiene-nitrile rubbers, physical–mechanical properties.

Уплотнительные элементы, входящие в состав пакеров, используются в нефтегазодобывающей промышленности для герметизации скважин [1]. Использование пакеров с уплотнительными элементами из нефтенабухающей резины представляет собой простой и надёжный способ изоляции скважин от грунта. По сравнению с используемыми в настоящее время гидравлическими и механическими пакерами монтаж и эксплуатация таких пакеров более просты, удобны и экономичны. Принцип работы уплотнительных элементов основан на абсорбции ими нефти и увеличении их объёма, что приводит к

заполнению и герметизации межстволового пространства между скважиной и грунтом. В связи с этим нами изучено влияние нефти на физико-механические свойства и набухание резины на основе изопренового (СКИ-3) и бутадиен-нитрильных каучуков (БНКС), которая может быть использована для изготовления уплотнительных элементов в нефтегазодобывающей промышленности.

Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в течение 30 минут. Охлаждение резиновой смеси производили на металлическом столе. Готовую резиновую смесь выдерживали не менее 24 часов. В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 150 °С в течение 30 минут в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП–400–2Э. Для полученных в форме стандартных образцов вулканизатов определялись физико-механические показатели, а также степень набухания после выдержки в нефти. В табл. 1 приведено содержание каучуков в резиновой смеси, табл. 2 – результаты исследования физико-механических свойств и степени набухания образцов резин в нефти.

**Таблица 1. Содержание каучуков в резиновой смеси**

Ингредиенты	Варианты (мас. ч.)		
	1	2	3
СКИ-3	50	50	50
БНКС-18АМН	50	–	–
БНКС-28АМН	–	50	–
БНКС-40АМН	–	–	50

**Таблица 2. Свойства вулканизатов**

Показатели	Варианты резиновой смеси		
	1	2	3
$f_p$ , МПа	7,7	8,7	8,9
$\epsilon_p$ , %	560	600	620
$H$ , ед. Шор А	55	58	65
Степень набухания вулканизатов в нефти при 100 °С			
24 ч	+114,2	+96,4	+86,0
72 ч	+148,0	+123,3	+116,0
5 суток	+166,0	+133,4	+125,1
10 суток	+167,7	+149,1	+136,6
15 суток	+168,2	+150,2	+140,3
30 суток	+169,0	+151,0	+141,5
<i>Примечание: <math>f_p</math> – условная прочность при растяжении; <math>\epsilon_p</math> – относительное удлинение при разрыве; <math>H</math> – твердость.</i>			

Установлено, что для полученных резин с увеличением содержания нитрилакриловой кислоты в бутадиен-нитрильных каучуках повышаются условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твёрдость и стойкость к набуханию в нефти. В результате проведенных исследований определен оптимальный состав резины, обладающей высокой абсорбционной способностью к нефти и достаточно высокими физико-механическими свойствами.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор № 03.G25.31.0227.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казымов Ш.П.* Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана / Ш.П. Казымов, Э.С. Абдуллаева, Н.М. Раджабов // Научные труды. 2015. № 3. С. 43-51.

**ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ  
БУТАДИЕН–НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ  
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ**

**И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов,  
Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

*Исследовано влияние гидрированных бутадиен–нитрильных каучуков на физико–механические свойства резины.*

*Ключевые слова:* резина, гидрированные бутадиен–нитрильные каучуки, физико–механические свойства.

**INFLUENCE HNBR ON THE PHISICAL-MECHANICAL  
PROPERTIES OF RUBBER**

**I.S. Spiridonov, N.F. Ushmarin, S.I. Sandalov, N.I. Kol'tsov**

Scientific Supervisor – N.I. Kol'tsov, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov

*The influence of hydrogenated butadiene–nitrile rubbers on the physical–mechanical properties of rubber was investigated.*

*Keywords:* rubber, hydrogenated butadiene–nitrile rubbers, physical–mechanical properties.

К резино-техническим изделиям, применяемым в нефтегазодобывающей промышленности, предъявляются повышенные требования по физико-механическим свойствам [1-3]. Для изготовления таких изделий используются резины на основе бутадиен–нитрильных каучуков. Нами исследована возможность получения резины на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков с повышенными упруго–прочностными свойствами. В качестве объектов исследования были выбраны каучук

Therban 3406 фирмы Lanxess, а также каучуки ZN 35156 и ZN 35256 фирмы Zannan. Данные каучуки характеризуются практически одинаковым содержанием акрилонитрила 34–36 % и вязкостью 60–65 по Муни. Однако содержание непредельных связей у них разное, в каучуке Therban 3406 – 1 %, в каучуках ZN 35156 и ZN 35256 – 5 и 10 % соответственно.

Резиновая смесь изготавливалась на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в одну стадию путем добавления в предварительно пластифицированный каучук активаторов, противостарителей, технического углерода, диспергаторов и вулканизирующей группы (пероксид и соагенты вулканизации). Температура валков вальцев при смешении выдерживалась в пределах 60–75 °С. В дальнейшем проводилась вулканизация резиновой смеси при температуре 170 °С, давлении 15,0 МПа в течение 60 минут в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП–400–2Э. В таблице 1 приведены результаты исследования влияния гидрированных бутадиен–нитрильных каучуков на физико-механические свойства резины.

**Таблица 1. Свойства вулканизатов**

Показатель	Варианты резиновой смеси		
	P-1 (Therban 3406)	P-2 (ZN 35156)	P-3 (ZN 35256)
$f_p$ , МПа	18,0	11,7	14,6
$f_{p(300)}$ , МПа	14,8	11,7	11,3
$\varepsilon_p$ , %	400	300	420
$H$ , ед. Шор А	80	80	78
$B$ , Н/мм	53	59	48
ОДС, %	27,0	20,0	32,0
<i>Примечание:</i> $f_p$ – условная прочность при растяжении; $f_{p(300)}$ – условное напряжение при 300 % удлинении, МПа $\varepsilon_p$ – относительное удлинение при разрыве; $H$ – твердость по Шору А; $B$ – сопротивление раздиру; ОДС – относительная остаточная деформация при 30 % сжатии (150 °С × 24 ч).			

Как видно, вулканизаты вариантов P-1 – P-3 резиновой смеси обладают достаточно высокими значениями предела прочности при растяжении, условного напряжения при 300 % удлинении, относительного удлинения при разрыве, твердости и сопротивления раздиру. Наибольшими значениями упруго-прочностных показателей характеризуется вулканизат варианта P-1 на основе Therban 3406. Увеличение непредельности каучука до 5 % приводит к повышению сопротивления раздиру и уменьшению относительной остаточной

деформацией сжатия, что, по-видимому, связано с улучшением структуры вулканизационной сетки вулканизата.

Таким образом, резина на основе каучука Therban 3406 обладает улучшенными упруго-деформационными свойствами, а на основе каучука ZN 35156 – сопротивлением раздиру и относительной остаточной деформацией сжатия.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор № 03.G25.31.0227.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка термоагрессивостойкой резины для пакерующих элементов / С.И. Сандалов, М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Вестник Казанского технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 9. С. 129–132.
2. Резины для уплотнительных элементов пакеров / И.С. Спиридонов, С.И. Сандалов, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии : сб. материалов XXI междунар. науч.-практ. конф. М., 2016. С. 72–74.
3. Влияние арамидного волокна на свойства резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков / И.С. Спиридонов, В.А. Суркова, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // 69–я Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов с междунар. участием Ярославского госуд. технич. ун-та : сб. материалов. Ярославль, 2016. С. 347–349.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ РЕЗИН К МОРСКОЙ ВОДЕ

**Т.А. Курналева, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов**

Научный руководитель – Н.И. Кольцов, д-р хим. наук, профессор

Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова

*Исследовано влияние природы эпихлоргидриновых, пропиленоксидного и бутилового каучуков на изменение физико-механических свойств резин под действием морской воды.*

**Ключевые слова:** каучуки, резина, физико-механические свойства, морская вода.

## THE STUDY OF RESISTANCE OF RUBBER TO SEA WATER

**T.A. Kurnaleva, N.F. Ushmarin, N.I. Koltsov**

Scientific Supervisor – N.I. Koltsov, Doctor of Chemical Sciences,  
Professor

Chuvash State University named after I.N. Ulyanova

*The influence nature of epichlorohydrin, propylene oxide and butyl caoutchoucs on the change of physical and mechanical properties of the rubber under the influence of sea water was investigated.*

**Keywords:** caoutchoucs, rubber, physical and mechanical properties, sea water.

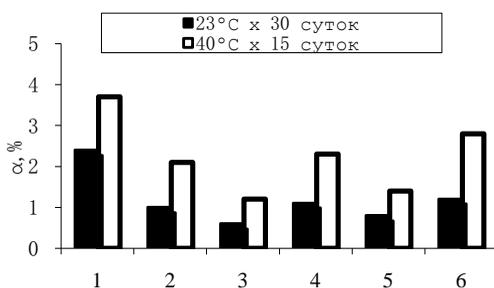
В настоящее время для изготовления водостойких резин в основном используются бутадиен-нитрильные каучуки. Однако изделия, изготовленные из этих резин, ограниченно стойки к действию морской воды при длительной эксплуатации [1]. В связи с этим актуальной является проблема создания резин, стойких к воздействию водно-солевых растворов, с использованием новых каучуков, которые позволят повысить их эксплуатационные свойства. В данной работе исследовалась возможность разработки стойких к морской воде резин за счет применения каучуков специального назначения. Базовой (первый вариант) являлась резиновая смесь, в состав которой входил бутадиен-нитрильный каучук. Варианты 2-6 резиновой смеси включали эпихлоргидриновые (Т-3000, Т-6000, СКЭХГ-СТ), пропиленоксидный (СКПО) и бутиловый (БК-1675Н) каучуки. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150, кинетику их вулканизации изучали на реометре MDR 3000 фирмы «Mon Tech» при 150 °С. Затем резиновые смеси вулканизовали в

двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э при температуре 150 °С в течение 30 мин. В результате получали вулканизаты в виде стандартных образцов и шайб, которые далее использовали для исследования физико-механических свойств. Исследование влияния морской воды (10% раствор морской соли) на эксплуатационные свойства резин проводилось путем определения изменений физико-механических свойств и степени набухания ( $\alpha$ ) образцов вулканизатов после их выдержки в морской воде при температурах 23 и 40 °С. Результаты исследований приведены в табл. 1 и на рис. 1.

**Таблица 1. Изменение физико-механических свойств вулканизатов после их выдержки в морской воде**

Показатель	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
	Режим: 23 °С x 30 суток					
$\Delta f_p/f_p$ , %	-12,6	-7,6	-4,2	-8,8	-5,5	-9,5
$\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$ , %	-9,3	-4,8	-3,7	-4,9	-4,6	-5,6
$\Delta H$ , ед. Шор А	-4	-3	-1	-3	-2	-3
Режим: 40 °С x 15 суток						
$\Delta f_p/f_p$ , %	-14,2	-8,2	-5,1	-8,1	-5,5	-11,2
$\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$ , %	-15,4	-5,3	-5,9	-5,3	-4,8	-7,3
$\Delta H$ , ед. Шор А	-6	-4	-2	-4	-3	-3

*Примечание:*  $f_p$  и  $\varepsilon_p$  – условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве;  $\Delta f_p/f_p$  и  $\Delta \varepsilon_p/\varepsilon_p$  – изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения к исходному значению;  $\Delta H$  – разность значений твердости после и до старения.



**Рис. Степени набухания в морской воде вулканизатов для различных вариантов резиновых смесей на основе каучуков:**  
 1 – БНК; 2 – Т-3000; 3 – Т-6000; 4 – СКЭХГ-СТ;  
 5 – СКПО; 6 – БК-1675Н

Данные табл. 1 показывают, что для вулканизатов всех вариантов исследованных резиновых смесей после их выдержки в морской воде предел прочности при растяжении, относительное удлинение и твердость уменьшаются. Наименьшие изменения этих показателей наблюдаются для вулканизата 3 варианта резиновой смеси.

Из рис. 1 следует, что вулканизаты 2–6 вариантов резиновых смесей характеризуются незначительным набуханием в морской воде. Причем, вулканизат 3 варианта резиновой смеси обладает наименьшей степенью набухания. Увеличение температуры морской воды от 23 до 40 °С приводит к незначительному уменьшению упруго-деформационных свойств вулканизатов и возрастанию степени набухания. Такой характер изменения этих показателей объясняется тем, что при увеличении температуры на 17 °С продолжительность экспозиции вулканизатов была уменьшена вдвое (от 30 до 15 суток). Таким образом, вулканизат 3 варианта резиновой смеси на основе каучука Т-6000 наиболее стоек к изменению физико-механических свойств под действием морской воды по сравнению с вулканизатами других вариантов резиновой смеси.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липовцева С.Г.* Разработка и исследование резин для уплотнителей трубопроводов / С.Г. Липовцева, В.С. Юровский, Ю.А. Синичкина // *Каучук и резина*. 2007. № 3. С. 21-25.

**РАЗРАБОТКА ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ СВЯЗУЮЩИХ  
НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНДИМЕТАКРИЛАТОВ  
И МЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**

**А.Н. Васильева, М.В. Кузьмин**

Научный руководитель – М.В. Кузьмин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

*Разработаны фотоотверждаемые связующие на основе олигоуретандиметакрилатов и метакриловых эфиров полиэтиленгликоля для принтеров с 3D-печатью.*

*Ключевые слова: фотоотверждаемые связующие, олигоуретандиметакрилат, метакриловый эфир полиэтиленгликоля, принтер с 3D-печатью.*

**DEVELOPMENT OF PHOTOCURABLE BINDERS  
ON THE BASE OF OLYGOURETHANEMETHACRYLATES  
AND METHACRYLIC ESTERS OF POLYETHYLENE  
GLYCOLS**

**A.N. Vasilyeva, M.V. Kuzmin**

Scientific Supervisor – M.V. Kuzmin, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Chuvash State University. I. N. Ulyanov

*Developed photocurable binder on the basis of oligoethyleneamines and methacrylic esters of polyethylene glycol for printers with 3D printing.*

*Keywords: photocurable binder, oligoethyleneamines, methacrylic ester of polyethylene glycol, printer with 3D printing.*

Фотополимеры представляют собой светочувствительные смолы, которые под воздействием ультрафиолета или лазера меняют свое состояние с жидкого на твердое. Эти расходные материалы применяются при различных технологиях печати. Фотополимеры применяются при изготовлении деталей, приборных панелей, корпусов, протезов в стоматологии, печатей и штампов. В зависимости от типа материала,

применяемой технологии и оборудования, фотополимерные материалы могут решать широкий круг производственных, творческих и научных задач:

- печать мастер-моделей для литья в силикон,
- печать выжигаемых литейных мастер-моделей,
- быстрое прототипирование для различных целей,
- печать образцов для проверки собираемости,
- производство тестовых образцов продукции,
- печать пресс-форм для небольших серий.

При этом данные расходные материалы позволяют создавать изделия, отличающиеся гладкой поверхностью. Достоинство фотополимерных смол является:

- слой с самой низкой толщиной и высоким разрешением,
- отсутствие необходимости в финишной обработке изделия,
- разнообразие составов и свойств,
- низкий расход смолы,
- безотходная технология,
- хорошая влагостойкость,
- устойчивость к воздействию солнечных лучей.

Самым глобальным недостатком смол из фотополимеров является высокая цена на материалы и сложный процесс печати. В связи с вышесказанным вследствие интенсивного развития новых технологий актуальным является создания высокотехнологичных составов с использованием доступных исходных ингредиентов с более низкой стоимостью для применения в принтерах с 3D-печатью. Поэтому целью работы была разработка фотоотверждаемых связующих на основе олигоуретандиметакрилатов и метакриловых эфиров полиэтиленгли-колей.

Для получения фотоотверждаемого состава мы использовали в качестве мономеров – бутилметакрилат, глицидиловый эфир метакриловой кислоты. В качестве олигомера – диметакриловый эфир полиэтиленгликоля и триметакриловый эфир пентаэритрита и олигоуретандиметакрилатов, а в качестве фотоинициатора - бензоин. При синтезе фотополимеров мы в бутилметакрилат добавляли расчётное количество фотоинициатора, перемешивали до его полного растворения. После к полученной смеси добавляли диметакриловый эфир полиэтиленгликоля, интенсивно перемешивали до образования прозрачного однородного состава. После таким же образом готовили составы фотополимеров на основе глицидилового эфира метакриловой кислоты и триметакрилового эфира пентаэритрита. Отверждение данных составов поочередно проводили на 3D-принтере. Фотополимеризуемая композиция при быстром отверждении лазером позволяет получать прозрачные трёхмерные изделия с высокой

точностью элементов. Готовое изделие из данного состава получается прочным, гибким, влаго- и светоустойчивым. Разработанные составы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фотополимерам иобладают низким себестоимостью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маслюк А. Ф.* Фотохимия полимеризационно-способных олигомеров / А.Ф. Маслюк, В. А. Храновский. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ  
ГИДРОГЕЛЕЙ**

**К.Ю. Егорова, М.В. Кузьмин**

Научный руководитель – М.В. Кузьмин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

*Исследовано влияние органических растворителей на свойства полимерных гелей на основе поливинилового спирта*

**Ключевые слова:** полимерный гель, поливиниловый спирт, модифицированный гель, свойства гидрогелей, полимерная основа для препаратов ветеринарии

**INVESTIGATION OF ORGANIC SOLVENT ON THE PHYSICAL, CHEMICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER HYDROGELS**

**K.Y. Egorova., M.V. Kuzmin**

Scientific Supervisor – M.V. Kuzmin, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Chuvash State University

*The influence of organic solvent on the properties of polymeric gels based on polyvinyl alcohol.*

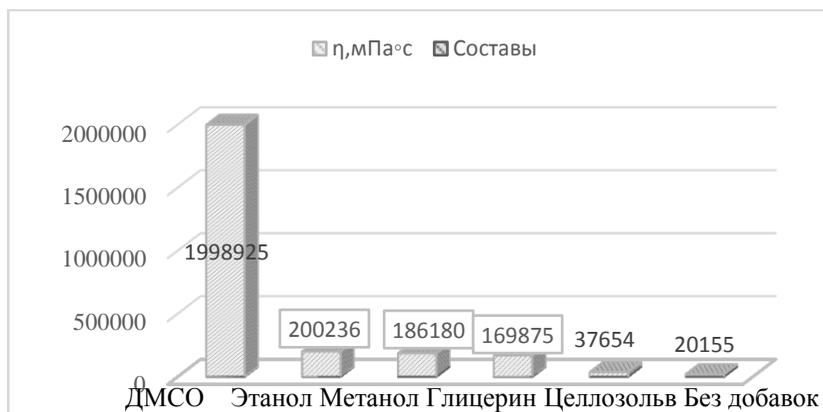
**Keywords:** polymer gel, polyvinyl alcohol, modified gel, the properties of hydrogels, polymer base for veterinary drugs

В последние годы в повседневной жизни появилось много новых полимерных материалов, к их числу относятся и полимерные гели. Еще 20- 30 лет назад мало кто о них слышал, а сегодня они уже прочно вошли в наш быт и используются повсеместно [1]. Сегодня модификация полимерных гидрогелей является одним из активно развивающихся направлений в химии высокомолекулярных соединений. Полимерный гидрогель

мы получали одностадийным способом, смешением поливинилового спирта и воды [2]. При этом поливиниловый спирт мы брали мелкокристаллический и пропускали через вибросито отбирая фракцию меньше 0,5 мм. Затем данный мелкодисперсный порошок растворяли в предварительно нагретой воде при постоянном помешивании на водяной бане (главное не допустить перегревание геля и его кипения), либо в смеси воды и различных спиртов. Составы полимерных гелей получали при смешении ПВС с водой и различными растворителями в определенном соотношении. В качестве дополнительных растворителей мы использовали этанол, метанол, глицерин, диметилсульфоксид, ароматический целлозолв. Их содержание варьировалось от 5 до 5,5 % от общей массы растворителя.

Первое, на что мы исследовали наши составы — это вязкость. Внутреннее трение (вязкость) мы изучали при помощи вискозиметра Брукфильда.

Из данных диаграммы 1 видно, что наибольшей вязкостью обладает состав №7(ПВС+ H<sub>2</sub>O+ ДМСО), в который входит полярный апротонный растворитель, который способен растворять ионы, и он не содержит кислотного водорода, имеет большую диэлектрическую проницаемость и высокую полярность. А метанол и этанол являются протонными растворителями, как и вода. Но стоит также отметить, что вязкость состава № 13 тоже является приемлимой для дальнейших исследований.



**Рис. 1. Динамическая вязкость исследуемых составов**

Также в ходе исследования вязкости было замечено, что у составов с метанолом и этанолом практически отсутствует адгезия к стали и стек-

лу. А у состава с ДМСО хорошая адгезия к стали и плохая к стеклу. У чистого же полимерного гидрогеля, отличная адгезия и к стеклу, и к металлу. Вязкость всех составов по истечению времени резко увеличивалась, а затем происходил коллапс, то есть резкое уменьшение объема геля, хотя внешние условия почти не изменялись. Коллапс происходил не у всех составов, у первого состава – чистого гидрогеля, коллапс не наблюдался.

На следующем этапе нашей работы мы изучали влияние алифатического компонента на время гелеобразования, время до отлипа и время отверждения полученных гелей. Данные по составам полимерных гелей представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Время отверждения, время до отлипа и гелеобразования исследуемых составов**

Составы	Характеристика		
	Время гелеобразования, мин	Время до отлипа, мин	Время отверждения, мин
Без добавок	8	11	23
Метанол	2	5	15
Целлозольв	7	10	25
Дмсо	10	13	21
Глицерин	11	15	40
Этанол	4	7	16

Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что гидрогели у которых растворитель смесь дистиллированной воды, этанола и метанола время гелеобразования в разы меньше, чем у составов, в которых в роли дополнительного компонента выступает глицерин и диметилсульфоксид, а у состава с целлозольвом довольно средние показатели. Но стоит отметить, что пленка, полученная при отверждении состава ПВС+Н<sub>2</sub>О+Глицерин более пластична, чем остальные.

В дальнейшем изучили степень набухания данных пленок в воде и растворе мочевины. Раствор мочевины была приготовлен из хлорида кальция 0,64 г., сульфата магния 1,14 г., хлорида натрия 8,20 г., мочевины 20,0 г., и дистиллированной воды 1 л. Данные представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, образцы прекрасно набухают в предложенных нами растворителях. Образец под номером 1, потерял свою изначальную форму, но даже через неделю не растворился в растворителе. Остальные образцы сохранили свою изначальную форму.

**Таблица 2. Общая таблица набухания с расчетом степени набухания образцов в течение 48 часов**

Составы	Растворители					
	Вода		$\alpha, \%$	Раствор мочевины		$\alpha, \%$
	$m_0$	$m_{48}$		$m_0$	$m_{48}$	
Без добавок	0,133	2,958	2124	0,153	2,816	1740
Метанол	0,417	1,993	377,93	0,439	1,996	354,66
Целлозольв	0,398	1,113	179,64	0,356	1,034	190,45
Дмсо	0,412	2,054	398,54	0,430	2,011	367,67
Этанол	0,301	1,943	545,51	0,373	1,988	432,97
Глицерин	0,365	2,101	475,62	0,359	1,931	438,83

Из полученных данных мы можем сделать выводы, что гидрогели, в состав которых входят алифатические низшие спирты обладают лучшими показателями отверждения, но состав с диметилсульфоксидом обладает вязкостью во много раз превышающей все остальные составы. Пленка без добавок теряет форму при набухании в предложенных растворителях, а все остальные набухают меньше, то есть они более устойчивы к данным растворителям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филитова О.Е.* Восприимчивые полимерные гели // Высокомолек. соед., серия С. 2000. Т.42, № 12. С.2328-2352.
2. *Розенберг М.Э.* Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ  
СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРОВ  
ДЛЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**К.Ю. Егорова, Л.Г. Рогожина, И.Н. Бардасов, М.В. Кузьмин**

Научный руководитель – М.В. Кузьмин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

*Получены пенополиуретаны с использованием различных модификаторов-светостабилизаторов. Изучены их эксплуатационные характеристики, такие как водопоглощение, стойкость к УФ-излучению и напряжение при 10%, 25% и 50 % деформации. Установлено, что оптимальным является состав ППУ с использованием светостабилизатора (II). Данный состав является наиболее устойчивым к действию УФ-излучения, воды и разрушающей нагрузки..*

**Ключевые слова:** пенополиуретан, светостойкость, светостабилизаторы, УФ-излучение.

**SYNTHESIS AND STUDY OF NEW LIGHT STABILIZERS  
FOR POLYURETHANE COMPOSITION**

**K.Y. Egorova, L.G. Rogozhina, M.V.Kuzmin, I.N. Bardasov**

Scientific Supervisor – M.V. Kuzmin, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Chuvash State University

*Polyurethane foams prepared using different modifiers, light stabilizers. We studied their performance characteristics such as water absorption, resistance to UV radiation and at a voltage at 10%, 25% and 50% deformation. It was found that the optimum composition of the foam using a light stabilizer (II). This part is the most resistant to UV radiation, water and breaking load .*

**Keywords:** polyurethane foams, light fastness, light stabilizers, UV-radiation.

Пенополиуретаны, благодаря отличным теплоизоляционным и гидроизоляционным свойствам, применяются в различных сферах, в том числе в качестве тепло- и звукоизоляции. Однако в ходе эксплуатации на

них воздействуют различные факторы, в том числе свет, в результате чего происходит старение и постепенное разложение полимера и потеря его эксплуатационных свойств. Поэтому актуальным является создание светостойких ППУ. Добиться этого возможно путем ведения различных добавок, выполняющих функцию светостабилизаторов. Эффективность светостабилизаторов зависит от их природы и концентрации, условий светового воздействия, а также свойств, размеров и формы стабилизируемого материала. В связи с этим целью настоящей работы было получение пенополиуретанов с использованием промышленно-выпускаемых модификаторов-стабилизаторов и новых соединений, ранее не применявшихся в качестве модификаторов-стабилизаторов и изучение их свойств.

В качестве исходных компонентов пенополиуретана использовались нами использовались промышленно-выпускаемый полиольный компонент (компонент А) и полиизоцианат (компонент В), смешивающиеся между собой до образования обильной пены с регулируемым увеличением объёма. Модификация ППУ была проведена путем предварительного добавления светостабилизаторов в компонент А. В качестве светостабилизаторов были использованы следующие соединения: промышленно-выпускаемый 2-метилбутиламино-5,6,7,8,9,10-гексагидроциклоокта[b]пиридин-3,4-дикарбонитрил (I) и вновь синтезированные 4-(2-хлорфенил)-2-оксо-2Н-хромен-3-карбонитрил (II), 2,2'-тиофенилбис(5-третбутилбензоксазол) (III). Эффективность применения светостабилизаторов оценивают по торможению химических превращений основных компонентов материалов и изменению свойств, наиболее существенных при эксплуатации. Поэтому для полученных ППУ были исследованы следующие характеристики: временные параметры вспенивания, кажущаяся плотность, водопоглощение, физико-механические свойства. В ходе исследований установлено, что используемые светостабилизаторы практически не оказывают влияния на временные параметры вспенивания, кажущуюся плотность и водопоглощение. В ходе испытаний физико-механических свойств нами были определены следующие показатели: напряжение при 10, 25 и 50 % деформации и относительная деформация сжатия при разрушении до и после облучения ППУ УФ-светом. Установлено, что введение стабилизаторов оказывает незначительное влияние на прочность ППУ, при этом большей прочностью обладают составы с использованием светостабилизатора 4-(2-хлорфенил)-2-оксо-2Н-хромен-3-карбонитрила.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что оптимальным является состав ППУ с использованием светостабилизатора 4-(2-хлорфенил)-2-оксо-2Н-хромен-3-карбонитрила (II). Данный состав является наиболее устойчивым к действию УФ-облучения,

воды и разрушающей нагрузки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ортега Дж.* Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / Дж. Ортега, В. Райнболт. М.: Мир, 1975. 558 с.
2. *Кирилова Ф.М.* Необходимые условия оптимальности управления в гибридных системах / Ф.М. Кириллова, С.В. Стрельцов // Управляемые системы: сб. трудов Ин-та математики Сибирского отд. АН СССР. Новосибирск: Изд-во Ин-та математики СО АН СССР, 1975. Вып. 14. С. 24-33.
3. *Сачков Ю.Л.* Теория управления на группах Ли // Современная математика. Фундаментальные направления. 2007. Т. 26. С. 5-59.

## **ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ УРЕТАНОВЫХ ФОРПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

**А.С. Петрова, В.А. Игнатьев, М.В. Кузьмин**

Научные руководители – В.А. Игнатьев, ст. преподаватель,  
М.В. Кузьмин, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет

*Синтезированы взаимопроникающие полимерные сетки на основе уретановых форполимеров SKU-ПФЛ-100, SKU-Ф-Э4, СУРЭЛ ТЛ-2934 и метиленис(о-хлоранилина). Изучено влияние содержания и природы форполимеров на физико-механические и физико-химические свойства полиуретановых полимеров.*

**Ключевые слова:** полиуретан, взаимопроникающие полимерные сетки, уретановый форполимер, физико-химические и физико-механические свойства.

## **THE INTERPENETRATING POLYMERIC GRIDS ON THE BASIS OF URETHANE PREPOLYMERS OF VARIOUS NATURE**

**A.S. Petrova, V.A. Ignatjev, M. V. Kuzmin**

Scientific Supervisor – V.A. Ignatjev, Senior Teacher,  
M. V. Kuzmin, Candidate of Chemicals Sciences, Associate Professor

Chuvash State University

*The interpenetrating polymeric grids on the basis of urethane SKU-PFL-100, SKU-F-E4, SUREL TL-2934 prepolymer and methylenbis(o-chloraniline are synthesized. Influence of contents and the nature of prepolymers on physico-mechanical and physical-chemical properties of polyurethane polymers is studied.*

**Keywords:** polyurethane, the interpenetrating polymeric grids, urethane prepolymer, the physical-chemical and physico-mechanical properties.

Применяемые в настоящее время методы химической модификации известных крупнотоннажных полимеров ограничиваются введением в них активных наполнителей минеральной и органической природы, модифицирующих добавок с высокой функциональностью, искусственных структурообразователей и малых количеств легирующих добавок

[1-4]. Вместе с тем, одним из перспективных и пока еще не нашедших широкого практического применения методов химической модификации свойств полимеров, является синтез взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Получаемые при этом полимерные системы за счет смешения разнородных по свойствам полимеров позволяют создавать материалы, сочетающие свойства всех исходных компонентов смеси и проявляющие новые. Получение ВПС открывает широкие возможности химической модификации свойств сетчатых полимеров, таких как полиуретаны и полиэпоксиды. В частности применение для синтеза полиуретанов различных по природе уретановых форполимеров перспективно с той точки зрения, что с помощью комбинирования различных сеток удается не только получить новые материалы с широким диапазоном свойств, но и решить многие принципиально новые технологические задачи.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез полиуретановых ВПС на основе уретановых форполимеров (ФП) различной природы: СКУ-ПФЛ-100 – на основе политетрагидрофурана, ТЛ-2934 – на основе поликапролактона, СКУ-Ф-Э4 – на основе сложного полиэфира, производства НПП ООО «Сурэл» г. Санкт-Петербург. В качестве отвердителя был использован промышленный ароматический диамин – метиленбис(о-хлоранилин) – марки Куралон М.

Синтез полиуретановых ВПС осуществляли по классической форполимерной технологии, путем добавления к ним навески диамина. Для получения сетчатой структуры полимеров соотношение NCO-групп ФП к NH<sub>2</sub>-группами диамина во всех случаях составляло 1:0,8 и отверждение осуществляли при температуре 115-120 °С. Известно, что при таких условиях образуется сетчатая структура за счет образования аллофанатных и биуретовых групп. Синтезированные образцы полиуретанов представляли собой эластичные с глянцевым блеском материалы светло-желтого цвета. Для них были исследованы основные физико-механические и физико-химические показатели, а именно – предел прочности при разрыве ( $\sigma_{\text{разр}}$ ), относительное ( $\epsilon_{\text{отн}}$ ) и остаточное ( $\epsilon_{\text{ост}}$ ) удлинения, твердость по Шору А (Н), равновесный модуль высокоэластичности  $E_{\infty}$  и рассчитана средняя молекулярная массу цепи между узлами сетки ( $M_c$ ).

Результаты исследований показали, что получение ВПС открывает широкие возможности для химической модификации эксплуатационных свойств полиуретанов. В частности, применение для синтеза ВПС различных по природе уретановых ФП, позволяет с помощью комбинирования их содержания в структуре полимерной сетки получить новые материалы с широким диапазоном свойств. Также синтез ВПС является одним из важных путей создания новых полимерных композиционных материалов и способствует определению рациональных путей их практического применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эпоксидные композиции, модифицированные гидроксилалкилзамещенными мочевидами / В.А. Игнатъев, Т.Б. Буланова, Е.М. Готлиб, Л.В. Верижников, Н.И. Кольцов // Пластические массы. 2003. № 7. С. 35-36.
2. Модификация промышленных уретановых форполимеров тетрагидроксиэтилзамещенными мочевидами / В.А. Игнатъев, М.Н. Кочанова, Т.А. Акакеева, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. 2012. № 2. С.16-19.
3. Synthesis of Aliphatic Hydroxyethyl-Substituted Ureas / V.A. Ignat'ev, O.A. Kolyamshin, M.V. Kuz'min, L.G. Rogozhina, N.I. Kol'tsov // Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 51, № 1. P. 121-122.
4. Исследование влияния алканоламинов на свойства эпоксиангидридных композиций / Л.Г. Рогожина, М.В. Кузьмин, В.А. Игнатъев, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // ЖПХ. 2016. Т.89, вып. 11. С.101-113.

## КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПВХ

**К.О. Шындыков, Е.Г. Зиновьева, В.А. Ефимов**

Научные руководители – Е.Г. Зиновьева, канд. хим. наук, доцент;  
В.А. Ефимов, канд. хим. наук, доцент

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

*Рассматривается диффузионная модификация поливинилхлорида с целью улучшения его эксплуатационных характеристик.*

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, композиции, диффузионная модификация, свойства, термостойкость, прочность.

## COMPOSITION ON THE BASIS OF PVC

**K.O. Shindikov, E.G. Zinovjeva, V.A. Efimov**

Scientific Supervisors – E.G. Zinovjeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; V.A. Efimov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Chuvash State University

*Diffusion modification considered PVC to improve its performance.*

**Keywords:** polyvinyl chloride composition, diffusion modification properties, heat resistance, strength.

Высокомолекулярное соединение поливинилхлорид (ПВХ) получило разнообразное применение в различных отраслях промышленности и в бытовых условиях: электротехника, строительство, упаковочные материалы, автотранспорт, мебель, оконные профили и т. д. Применение ПВХ в электротехнике в качестве изоляции проводов и кабелей требует высокой термо- и огнестойкости изоляционного материала в условиях длительной эксплуатации.

Однако, известно, что ПВХ обладает невысокой теплостойкостью, при нагревании выше 100 °С заметно разлагается с выделением хлористого водорода (HCl) и других не менее экологически опасных соединений, вследствие чего может приобретать окраску от желтоватой до чер-

ной и терять свои эксплуатационные свойства; причем разложение ускоряется в присутствии озона, хлороводорода, некоторых солей, под действием УФ,  $\beta$ - или  $\gamma$ - облучения, сильных механических воздействий. Известные методы модификации не всегда приводят к положительным результатам, зачастую при повышении термостойкости ПВХ материалов, ухудшаются их другие не менее важные характеристики, например прочность и эластичность [1-5].

Поэтому *актуальной задачей и целью* нашей работы являлось повышение термо- и огнестойкости, а также других эксплуатационных свойств с сохранением высокой прочности ПВХ.

В работе проведена диффузионная модификация ПВХ электротехнического назначения глицидиловыми эфирами, акрилатами и изоцианатами в присутствии органо(неорганических) соединений полифункционального спектра действия.

Модификацию проводили методом экспозиции образцов ПВХ в соответствующих модифицирующих составах, при этом изучали как технологические параметры (время экспозиции, глубину проникновения, кинетические параметры набухания и др.), так и эксплуатационные характеристики (термостойкость, огнестойкость, прочностные параметры). Для ряда модифицированных образцов было установлено резкое (в 2,5 – 2,7 раза) возрастание температуры деструкции при сохранении уровня прочностных характеристик, что свидетельствует о перспективности данных исследований. По результатам испытаний горючести методом «огневой трубы» было установлено, что все модифицированные образцы обладают самозатухаемостью, после удаления источника огня они моментально перестают гореть.

Таким образом, нами разработан способ диффузионной модификации ПВХ, изучено влияние модификаторов и полифункциональных добавок на различные эксплуатационные свойства ПВХ-композиций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поливинилхлорид / В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Д. Гуткович, Г.А. Пишин М.: Химия, 1992. 288 с.
2. *Пахомов С.И.* Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособие / С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2010. 104 с.
3. *Уилки Ч.* Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс; пер. с англ.; под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
4. *Горбунов Б.Н.* Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. М.: Химия, 1981. 368 с.
5. *Барштейн Р.С.* Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский. М.: Химия, 1982. 200 с.

## ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КОМПАУНД НА ОСНОВЕ УРЕТАНОВОГО ФОРПОЛИМЕРА SKU-ПФЛ-100

**О.Н. Ярославлева, В.А. Игнатъев**

Научный руководитель – В.А. Игнатъев, ст. преподаватель

Чувашский государственный университет

*Синтезированы заливочные полиуретановые компаунды на основе форполимера SKU-ПФЛ-100, метиленис(о-хлоранилина) и простых полиэфиров марок Лапрол 5003, 1052 и P-400. Изучено влияние содержания ароматического диаминна и простого полиэфира на физико-механические и физико-химические свойства полиуретановых компаундов.*

**Ключевые слова:** полиуретановый заливочный компаунд, уретановый форполимер, физико-химические и физико-механические свойства.

## POLYURETHANE COMPOUND ON THE BASIS OF URETHANE PREPOLIMER SKU-PFL-100

**O.N. Yaroslavleva, V.A. Ignatjev**

Scientific Supervisor – V.A. Ignatjev, Senior Teacher

Chuvash State University

*Synthesized potting polyurethane compounds on based of a forpolymer of SKU-PFL-100, methylenebis(o-chloraniline) and simple polyair of brands Laprol 5003, 1052 and P-400 are synthesized. The influence of the contents of aromatic diamine and simple polyethers of potting compounds in the physical-mechanical and physical-chemical properties of the polyurethane compounds*

**Keywords:** polyurethane potting compound, urethane prepolymer, the physical-chemical and physico-mechanical properties.

В настоящее время широкое практическое применение получили литьевые уретановые эластомеры на основе политетрагидрофурана, 2,4-толуилендиизоцианата и различных отверждающих систем. По сравнению с полиуретанами сложноэфирной природы они отличаются повышенной морозо- и гидролитической стойкостью. В то же время к уретановым эластомерам на их основе предъявляются новые повышенные требования. Исследования в области повышения технологических свойств

полимеров проводятся по двум направлениям: первое – синтезируют новые исходные мономеры и олигомеры; второе – модифицируют литьевые полиуретаны, получаемые из распространенных в промышленности исходных компонентов [1-4].

В связи с этим целью данной работы являлся синтез полиуретановых заливочных компаундов (ПУК) на основе промышленного уретанового форполимера СКУ-ПФЛ-100 и новых высокотехнологичных отвердителей на основе ароматического диамина и простых полиэфиров различной молекулярной массы.

Синтез ПУК проводили в два этапа. На первом этапе готовили отверждающие системы (ОС) растворением ароматического диамина марки Куралона М в простых полиэфирах (ПЭ) марок Лапрол-1052, Лапрол-5003, Р-400 при различном массовом соотношении диамина. Были получены пять ОС, и для каждой из них были проведены исследования по измерению вязкости на вискозиметре Брукфильда. ОС представляли собой низковязкие светло-желтые жидкости, составы которых приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Состав и свойства ОС**

№, п/п	Состав ОС, мас. ч.		$\eta$ , мПа·с	$\omega$ OH, групп, %	$\omega$ NH <sub>2</sub> групп, %
	Л-1052	МОСА			
ОС-I	75	25	1420	2,43	2,99
ОС-II	70	30	1915	2,27	3,59
ОС-III	65	35	2150	2,11	4,19
ОС-IV	Л-5003	МОСА	1340	0,76	2,99
	75	25			
ОС-V	Р-400	МОСА	1670	5,53	4,19
	65	35			

Далее на втором этапе нами были синтезированы литьевые полиуретановые компаунды (ПУК) на основе промышленного уретанового форполимера СКУ-ПФЛ-100 и полученными выше ОС. Для этого к навеске форполимера добавляли навеску соответствующей ОС (I-V) при 105-110 °С, и проводили доотверждение ПУК в термошкафу при 100 °С в течение 12 часов.

Синтезированные образцы ПУК представляли собой эластичные с глянцевым блеском материалы светло-желтого цвета. Для них были исследованы основные физико-механические показатели, а именно - предел прочности при разрыве ( $\sigma_{\text{разр}}$ ), относительное ( $\epsilon_{\text{отн}}$ ) и остаточное ( $\epsilon_{\text{ост}}$ ) удлинения и твердость по Шору (Н). Было установлено, что наиболее оптимальными физико-механическими показателями обладают образцы, синтезированные при соотношении реагирующих групп  $(\text{NH}_2+\text{OH})\text{:NCO}$  равном 1 к 1, вне зависимости от состава ОС.

Исследование влияния содержания Куралона М на физико-механические свойства ПУК на основе ОС с использованием полиэфирной составляющей Лапрола 1052 показало, что он также существенно влияет на комплекс физико-механических свойств. Максимальные значения прочности и твердости имеют образцы при содержании Куралона М в ОС 35 мас. ч. Это связано с тем, что повышение содержания Куралона М приводит к увеличению содержания аминогрупп в ОС и соответственно влечет за собой возрастанию концентрации мочевиновых групп в отвержденном ПУЭ.

Из результатов исследований свойств следует, что максимальными физико-механическими показателями (прочностью и твердостью) обладают образцы, синтезированные при использовании ОС на основе полиэфира Р-400, далее следуют образцы на основе Лапрола 1052 и минимальные значения имеют ПУК на основе Лапрола 5003. Минимальные значения относительного и остаточного удлинения имеют образцы на основе полиэфира Р-400 и Лапрола 1052, несколько большие значения – образцы ПУК на основе Лапрола 5003.

Далее нами были проведены исследования по изучению химической стойкости полиуретанов в агрессивных средах. Мы использовали методику, основанную на определении изменения массы образца полимерного материала при его экспонировании в агрессивной среде в течение различного времени [5].

Исследования гидролитической стойкости ПУК в кислой и щелочной среде (в водных растворах HCl и NaOH) показало, что степень набухания в них практически для всех образцов составляет не более 5,0 %. Природа полиэфира и содержание Куралона М в ОС практически не влияют на степень набухания ПУК, и все образцы обладают повышенной гидролитической стойкостью. Это связано с наличием в структуре полиуретанов фрагментов уретановой и амидной групп, обладающих большой стойкостью к щелочному и кислотному гидролизу.

Исследования поведения ПУК в органических растворителях показало, что полярные и неполярные растворители оказывают, в общем, примерно одинаковое воздействие (степень набухания в них имеет практически одинаковое значение). Из результатов исследований следует, что

молекулярная масса полиэфира в ОС оказывает существенное влияние на химическую стойкость ПУК к действию органических растворителей. Максимальными значениями степени набухания обладают образцы, синтезированные при использовании ОС на основе Лапрола 5003, далее следуют образцы на основе Лапрола 1052 и минимальными значениями имеют образцы на основе полиэфира Р-400. Очевидно, это связано с тем, что при уменьшении молекулярной массы полиэфира в ОС приводит к образованию более плотной молекулярной упаковки в ПУК.

Исследования степени набухания ПУК на основе Лапрола 1052 показали, что содержание Куралона М в ОС также оказывает существенное влияние на химическую стойкость в органических растворителях. Нужно отметить, что с увеличением содержания диамина в образцах ПУК увеличивается содержание полярных мочевиновых групп, обладающих повышенной химической стойкостью к действию растворителей. Увеличение содержания диамина также приводит к получению более разветвленной структуры ПУК, что повышает их химическую стойкость.

Таким образом, нами получены и исследованы технологичные отверждающие системы на основе ароматического диамина Куралона М и простых полиэфиров различной молекулярной массы. Синтезированы полиуретановые компаунды на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100, полученных отверждающих систем и исследованы их физико-механические и физико-химические свойства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полиуретанмочевинные эластомеры на основе макродиизоцианатов и комплексов гидроксизтилзамещенных мочевинов с диоксаном / В.А. Ефимов, В.А. Игнатъев, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // *Каучук и резина*. 1998. № 1. С.23-24.
2. *Игнатъев В.А.* Полиуретановые эластомеры, модифицированные гидроксизтилзамещенными мочевинами / В.А. Игнатъев, А.В. Лукин, Н.И. Кольцов // *Каучук и резина*. 2002. № 3. С. 10-12.
3. Модификация промышленных уретановых форполимеров тетрагидроксизтилзамещенными мочевинами / В.А. Игнатъев, М.Н. Кочанова, Т.А. Акаеева, Н.И. Кольцов // *Каучук и резина*. 2012. № 2. С. 16-19.
4. Морозо- и термостойкие композиционные материалы на основе полиуретанов / Л.Г. Рогожина, М.В. Кузьмин, В.А. Игнатъев, О.А. Коляшнин, Н.И. Кольцов // *ЖПХ*. 2014. Т. 87, вып.7. С. 957-965.
5. *Воробьев Г.Я.* Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Воробьев. М. : Химия, 1981. 286 с.

## **КРОВЕЛЬНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧКА**

**А.В. Карманов, Ю.Ф. Шутилин**

Научный руководитель – Ю.Ф. Шутилин, д-р техн. наук,  
профессор

Воронежский государственный университет инженерных технологий

*Изучена возможность использования отходов производств СК в качестве полимерных добавок к полимербитумным мастикам. Получены модифицирующие добавки на основе отходов производства дивинилстирольного термоэластопласта, бутадиенового каучука и исследованы их свойства*

**Ключевые слова:** полимербитумные кровельные материалы, каучук, дивинилстирольный термоэластопласт.

## **ROOFING ELASTOMERIC MATERIALS WITH THE USING OF WASTE PRODUCTION OF SYNTHETIC RUBBER**

**A.V. Karmanov, Y.F. Shutilin**

Scientific Supervisor – Y.F. Shutilin, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Voronezh State University of Engineering Technologies

*The use of production waste has been studied as polymer additives to roofing materials. Modifying additives were obtained based on the production of waste butadiene-styrene thermoplastic elastomer, butadiene rubber, and their properties studied.*

**Keywords:** bituminous roofing materials, rubber, styrene-butadiene thermoplastic elastomer.

Одним из способов улучшения качества вяжущих является их модификация полимерами, в том числе отходами производства каучуков, при этом решается и проблема загрязнения окружающей среды [1]. Полученные полимербитумные композиции обладают эластичностью, повышенной температурой размягчения, пониженной температурой хруп-

кости, лучшими прочностными характеристиками [2].

Целью работы явилось изучение возможности использования отходов производств СК в качестве полимерных добавок к полимербитумным мастикам. Получены полимербитумные модифицирующие добавки (ПМД) на основе отходов производства дивинилстирольного термоэластопласта ДСТ-30Р, синтетического бутадиенового каучука СКД и битума БНД 60/90. ПМБ изготовлены на лабораторных вальцах при температуре 60-70 °С в течение 8-10 минут. Для облегчения введения добавки в полимербитумные композиции проводилась дополнительная пластификация полимерной крошки на основе отходов СКД индустриальным маслом И-12А. Полученные ПМД представляют собой крошку с развитой поверхностью и большой насыпной плотностью.

В результате исследований установлено, что ДСТ является достаточно технологичной добавкой к битуму: при нагревании расплавляется в горячем битуме и при перемешивании быстро образует однородную смесь. Мастики, изготовленные на основе битума и полимерных добавок с целью получения показателей, характеризующих их эксплуатационные свойства, были подвергнуты ряду испытаний (табл. 1).

**Таблица. Экспериментальные данные испытания мастик**

Шифр образца	Показатели технических свойств		
	$T_{\text{разм.}}$ , °С	$T_{\text{хр.}}$ , °С	Пенетрация, 0,1 мм
ПБМ-серийный	86	-15	18
ПБМ-СКД	89	> -33	17
ПБМ-ДСТ	> 100	-15	10,5

Как видно из приведенных экспериментальных данных, опытные добавки улучшают эксплуатационные свойства ПБМ. Введение добавок в массовой доле 6,0 % увеличивает температуру размягчения ПБМ по сравнению с мастикой серийного производства ПБМ-0 с 86 до 100 °С. Значительно снижает температуру хрупкости введение добавки на основе СКД. По показателю пенетрации все мастики показали хорошие результаты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев Д.А.* Полимерные кровельные мембраны, их разновидности, преимущества и недостатки // *СтройПРОФИль*, 2007. № 2. С.12.
2. *Осошник И.А.* Производство резиновых технических изделий / И.А. Осошник, Ю. Ф Шутилин, О.В. Карманова. Воронеж: Изд-во ВГТА, 2007. 972 с.

## **ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА ПММА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРА**

**Д.А. Кобызева, Е.М. Борисовская, М.С. Щербакова**

Научный руководитель – М.С. Щербакова, канд. техн. наук,  
доцент

Воронежский государственный университет инженерных технологий

*В данной работе описаны изменения в структуре ПММА, а также выявлены зависимости между реологическими характеристиками и содержанием вторичного полимера.*

***Ключевые слова:** ПММА, надмолекулярная структура, технологические параметры, вторичный полимер.*

## **RESTRUCTURING IN POLYMER PMMA PROCESSING WITH ADDITION OF SECONDARY POLYMER**

**D.A. Kobyzeva, E.M. Borisovskaya, M.S. Shcherbakova**

Scientific Supervisor – M.S. Shcherbakova, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Voronezh State University of Engineering Technologies

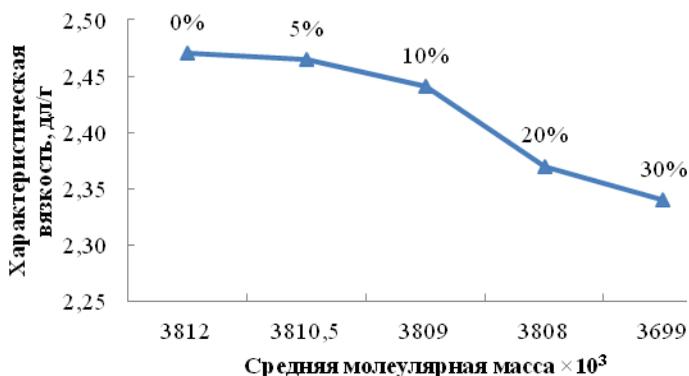
*This paper describes the changes in the structure of PMMA, as well as the identification of relationships between rheological characteristics and the content of the secondary polymer.*

***Keywords:** PMMA, supramolecular structure, process parameters, the secondary polymer.*

В настоящее время полимерные конструкционные материалы используются во всех областях промышленного производства. На рынке конструкционных материалов, по данным ВТО, их доля составляет 12 %. Одним из основных конструкторских материалов является полиметилметакрилат (ПММА), успешно заменяющий традиционные материалы для оптики неорганических стекол и кристаллов, так как его светопропуска-

ние составляет 92 %. При его переработке в производстве скапливаются отходы ПММА в виде литников и дефектных деталей, в связи с высокими требованиями к внешнему виду изделий. В связи с этим актуальным является вопрос о сокращении технологически неизбежных отходов и брака, а также о создании способов переработки и использования вторичного ПММА.

При проведении исследований было установлено, что добавление вторичного полимера до 30 % к первичному ПММА влияет на ПТР расплава, что приводит к уменьшению вязкости в среднем на 5 %. Вязкое течение сопровождается развитием необратимой деформации и изменением структуры полимера в процессе переработки вследствие перемещения молекул относительно друг друга под влиянием приложенного извне усилия. Одним из главных параметров, характеризующих структуру полимера, является молекулярная масса. В работе для изучения зависимости вязкости от молекулярной массы ПММА использован вискозиметрический метод (рис.1).



**Рис. 1.** Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы

Из приведенной зависимости можно сделать вывод о том, что с уменьшением молекулярной массы ПММА при добавлении вторичного полимера характеристическая вязкость полимера уменьшается. В результате повторной термообработки вторичного полимера ПММА повышается гибкость цепей макромолекул, что приводит к ослаблению межмолекулярных связей и изменению структуры полимера. Однако это не оказывает существенного влияния на физико-механические показатели и не повлечет за собой образование отходов, так как молекулярная масса изменяется менее чем на 8 %.

Таким образом, содержание вторичного полимера до 30 % значительно влияет на изменение реологических характеристик ПММА, что не повлечет за собой изменения технологических параметров переработки, а также ухудшения конструкционных характеристик изделий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калинчев Э.Л.* Свойства и переработка термопластов: справочное пособие / Э.Л. Калинчев, М.Б. Саковцева Л.: Химия, 1983. 288 с.
2. *Освальд Т.А.* Литье под давлением / Т.А. Освальд, Л.– Ш. Тунг, П. Дж. Гремман; под ред. Э.Л. Калинчева. СПб.: Профессия, 2006. 712 с.
3. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
4. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
5. Влияние условий обработки полиметилметакрилата на оптические и физико-механические свойства изделий / О.В. Карманова, М.С. Щербакова, Е.М. Борисовская, Н.Р. Прокопчук // Труды Белорус. гос. технол. ун-та. 2013. №4. С. 134-136.

УДК 667.6 : 547.973

## ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ЛАТЕКСНЫХ СМЕСЕЙ

**Е.В. Королева, В.А. Седых**

Научный руководитель – В.А. Седых, канд. техн. наук, доцент

Воронежский государственный университет инженерных технологий

*Получение наполненных каучуков на стадии латекса и исследование свойств резин на их основе.*

**Ключевые слова:** латекс; микросферы; коагуляция; свойства резин

## GETTING FILLED LATEX MIXTURES

**E.V. Koroleva, V.A. Sedykh**

Scientific Supervisor – V.A. Sedykh, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Voronezh State University of Engineering Technologies

*Getting filled rubber latex on stage and the study of the properties of rubbers based on them.*

**Keywords:** latex; microspheres; coagulation; properties of rubbers.

Сохранность герметичности соединения деталей устройств оценивается по суммарному износу поверхностей уплотнительных элементов в зоне контакта. Большинство уплотнительных элементов эксплуатируется в среде масел и смазок, которые оказывают негативное воздействие и снижают долговечность резиновых деталей, поэтому рецептуры для таких изделий разрабатывается на основе бутадиен-нитрильных каучуков, обладающих масло- и бензостойкостью.

Перспективным направлением улучшения технических свойств резинотехнических изделий, обеспечивающих герметичность соединений является применение композиционных материалов, наполненных полими минеральными микросферами [1].

Полюе сферы изготавливаются на основе минеральных и органических соединений, имеют размеры от 25 мкм до 50 мкм и плотность от

100 до 700 кг/м<sup>3</sup> [2]. Наиболее широко используются полые стеклянные сферы со средним диаметром около 75 мкм и плотностью 300 кг/м<sup>3</sup>. Вопросам применения корундовых полых микросфер в составе эластомерных изделий в научной литературе уделено недостаточно внимания.

Перед введением в резиновые смеси микросферы целесообразно подвергать обработке различными составами. Благодаря такой обработке увеличивается адгезия между эластомером и наполнителем, облегчается их введение в резиновые смеси и улучшается их распределение в среде эластомера. Способы повышения адгезии между армирующими материалами и эластомерами хорошо известны в резиновой промышленности и, в основном, сводятся к обработке, например, текстильных материалов пропиточными составами или к введению в резиновые смеси агентов межфазного сочетания, способных вступать во взаимодействие в процессе вулканизации с эластомером и минеральной добавкой [3]. Наполнение эмульсионных каучуков в присутствии агентов межфазного сочетания на стадии латекса - составляющее этого направления.

Для улучшения совместимости микросфер с матрицей каучука на стадии коагуляции латекса целесообразно применять агенты межфазного сочетания, в качестве которых могут быть предложены водорастворимые полимеры. Такой подход одновременно позволит повысить эффективность производства, как эмульсионных каучуков, так и резиновых смесей.

Целью работы явилось получение каучуков, наполненных полыми микросферами на основе оксида алюминия в присутствии водорастворимых полимеров на стадии латекса и исследование свойств резин на их основе.

В качестве объектов исследования был выбран бутадиен-нитрильный латекс СКН-18СНТ с сухим остатком 19,9 % мас., в который вводили полые корундовые микросферы производства ООО «Кит-Строй СПб» НСМ с размером частиц 70-180 мкм. Дозировка микросфер составляла 5 % мас. в пересчете на каучук. Подобраны коагулянты и стабилизаторы. Разработана методика подготовки компонентов, коагуляции и выделения каучука из латекса в присутствии полых микросфер.

С целью повышения адгезии микросфер к каучуковой матрице, а также их удержания в латексе на стадии коагуляции последний загущали водорастворимыми полимерами (КМЦ, ПВС, крахмал и пр.). Коагуляция наполненного латекса, выделение и сушка каучука проводилась стандартными методами и коагулянтами.

В качестве образцов сравнения использовали каучук, который был выделен из латекса тем же способом, но без введения микросфер, а также товарный каучук СКН-18. Модифицированный каучук оценивали по по-

казателям – содержание золы, потери массы при сушке, вязкость по Му-ни.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ксантос М.* Функциональные наполнители для пластмасс / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 462 с.
2. *Рюткянен Е.А.* Влияние модификации поверхности наполнителя на свойства латексных пленок / Е.А. Рюткянен, Н.В. Сиротинкин, М.В. Успенская // Науч.-техн. вестник информац. технологий, механики и оптики. 2012. № 6.(82). С. 106-110.
3. *Гришин Б.С.* Материалы резиновой промышленности: монография. Ч.1 / Казань: КГТУ, 2010. С. 353-361.

## **ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**А.С. Москалев, И.А. Борисова, О.В. Карманова**

Научный руководитель – О.В. Карманова, д-р техн. наук,  
профессор

Воронежский государственный университет инженерных  
технологий

*Работа посвящена созданию эластомерных водонабухающих материалов  
с использованием бентонитовых порошков и изучению их свойств.*

**Ключевые слова:** гидроизоляция, эластомер, набухание, бентонит.

## **WATERPROOFING ELASTOMERIC MATERIALS FOR CONSTRUCTION APPLICATION**

**A.S. Moskalev, I.A. Borisova, O.V. Karmanova**

Scientific supervisor – O. V. Karmanova, Doctor of Technical  
Sciences, Professor

Voronezh State University of Engineering Technologies

*The work was dedicated to the creation of water-swelling elastomer materials  
using bentonite powders and study of their properties. Comparative testing of imported  
and domestic hydrophilic sealants were held.*

**Keywords:** waterproofing, elastomer, swelling, bentonite.

В строительстве широко используются эластомерные профили, которые обладают способностью набухать в воде и заполнять неплотности швов. К таким изделиям предъявляются требования высокой способности к разбуханию, эластичности, стойкости к атмосферным воздействиям. В настоящее время для этих целей используются материалы, в основном зарубежного производства: GX-7615, Waterstor, Redstop, Bentostrip, Contite Waterstop, Bendorub и пр. Из водонабухающих эластомерных материалов российских производителей известны материалы Суперстоп, Аквастоп, Барьер, Гидрофест и пр. [1] доля которых в общем объеме производства незначительна. В этой связи создание водонабухающих герметиков на основе отечественного сырья, обеспечивающее их импор-

розаменение является актуальной задачей. Работа посвящена созданию эластомерных водонабухающих материалов с использованием бентонитовых порошков и изучению их свойств.

Для изготовления гидроизоляционных материалов применяются добавки, увеличивающие их набухание (полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза, бентонит и пр.) [2]. Наиболее востребованными являются герметики в виде шнуров, жгутов, лент и профилей различного сечения на основе бентонита.

При изготовлении неформовых уплотнителей применяется оборудование экструзионного типа. В связи с этим к эластомерным композициям предъявляются требования хорошей шприцуемости и когезионной прочности.

Проведены сравнительные испытания по способности к набуханию в воде промышленных образцов гидрофильных герметиков. Исследованы шесть типов образцов в виде жгутов прямоугольного сечения. Полимерная основа и компоненты, обеспечивающие набухание в воде данных герметиков неизвестны.

Образцы промышленных герметиков выдерживали в воде в течение 7 суток с промежуточным отбором проб для определения набухания. Набухание оценивали по изменению массы образцов до и после выдержки в воде:

$$N = 100 \cdot (m - m_0) / m_0,$$

где  $m_0$ ,  $m$  – масса образца до и после набухания соответственно

В результате эксперимента установлено, что четыре образца проявили ограниченное набухание в течение всего срока испытания с увеличением массы в 2,8 раза. Еще два профиля показали набухание с их последующим разрушением после первых суток испытания.

Разработаны составы эластомерных уплотнителей - бентонитовых шнуров (БШ), проведено обоснование и выбор компонентов БШ. Выбор компонентов и оптимизацию состава БШ осуществляли исходя из требования обеспечения высокого набухания (не менее 100 %) при условии соответствия технологических свойств материалов нормативным требованиям.

В качестве полимерной основы БШ выбран насыщенный этиленпропиленовый каучук, обладающий уникальными свойствами по стойкости к атмосферному старению. Наполнителями являлись бентонитовые порошки разных месторождений, содержание которых варьировалось от 50 до 300 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Использовали бентониты производства ОАО «Журавский охровый завод» (ГОСТ 28177-89), ОАО «Хакасский бентонит» (ТУ 39-202-86), ООО «Азбентонит» (TS AZ 5048340-01-2005). Рецептуры композиций содержали различные целевые добавки, способствующие лучшему распределению бентонитов в эластомерной

матрице (жирные кислоты, поверхностно-активные вещества) [3], а также повышающие набухание (соли и оксиды металлов).

Установлено, что максимум поглощения воды наблюдается в течение первых 2-х суток, после чего набухание практически не изменяется и достигает 21,3 % для БШ с бентонитом Журавским, 21 % - Хакасским и 25,2 % с Азбентонитом.

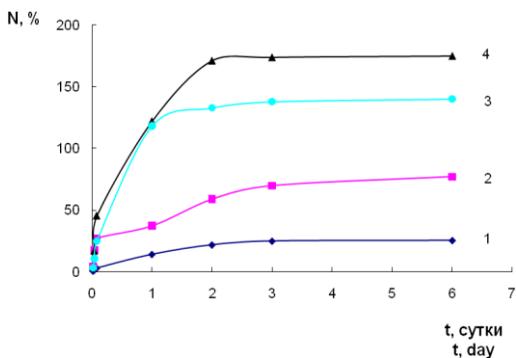
Высокая влажность бентонита, по нашему мнению, является основной причиной низкого набухания, а также возникновения пузырей на поверхности резиновых смесей при их вальцевании, затрудняющих дальнейшее получение монолитного профиля. Отмечено, что при профилировании резко ухудшалась шприцуемость заготовок, показатели которой составили 8-9 баллов.

Анализ рассмотренных марок применяемых бентонитов показал, что наиболее высоким содержанием монтмориллонита обладает Азбентонит [3]. Поэтому дальнейшие работы вели с этой маркой бентонита.

Активацию бентонита осуществляют различными методами [4]: «мокрый», «сухой», в суспензии. Осуществлена активация сухим способом, путём механического перемешивания NaCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с бентонитом и последующей вылежкой в течение 24 ч. Активация в этом случае происходит за счёт остаточной влажности бентонита.

На основе активированного Азбентонита были получены 3 образца, содержащие 3 % NaCl, 5 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и их комбинацию с общим содержанием 7 %, соответственно.

Анализ данных (рис. 1) показал, что после активации бентонита набухание композиций увеличивается с 25 % до 175 %.



**Рис. 1. Зависимость набухания (N) БШ на основе Азбентонита (100 мас. ч.) от времени (t)/** Используемые электролитические добавки: 1- без добавок; 2 - NaCl; 3 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4 - NaCl+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Для оценки влияния дозировки бентонита на набухание были получены профили, содержащие 100, 150, 200, 250 и 300 мас.ч. Азбентонита. Установлено, что при введении бентонитового порошка более 200 мас.ч. наблюдается существенное увеличение набухания, но при этом ухудшаются технологические свойства БШ.

Таким образом, в результате проведенных исследований определен состав БШ, обеспечивающий удовлетворительные технологические свойства композиций и высокое набухание изделий на их основе. Рекомендовано введение в этиленпропиленовые каучуки 150-200 мас. ч. Азбентонита, активированного комбинацией из NaCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидроизоляция подземных изглубленных сооружений при строительстве и ремонте / А.А. Шилин, М.В. Зайцев, И.А. Золотарев, О.Б. Ляпидевская. Тверь: Изд-во «Русская торговая марка», 2003. 396с.
2. Xiang Y. A new polymer/clay nano-composite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties / Y. Xiang, Zh. Peng, D. Chen // European Polymer Journal. 2006. V. 42, № 9. P. 2125-2132.
3. Пат. 2415886 РФ. Соли металлов жирных кислот и способ их получения / О.В. Карманова, Г.В. Кудрина, И.А. Осошник, М.В. Енютина, С.Г. Тихомиров, С.И. Корыстин. Опубл 10.04.2011
4. Горюшкин В.В. технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/heologia/2005/01/gorushkin.pdf>.

## **ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПРОФИЛИРОВАНИЯ И ВУЛКАНИЗАЦИИ НЕФОРМОВЫХ ПРОФИЛЕЙ**

**А.С. Сосницкая, А.С. Казакова**

Научный руководитель – А.С. Казакова, канд. техн. наук, доцент

Воронежский государственный университет инженерных технологий

*Представлены результаты исследований различных марок каучуков и способов изготовления композиций для обеспечения лучших технологических параметров с последующей рекомендацией для широких производственных испытаний.*

**Ключевые слова:** каучук этилен-пропиленовый; технология профилирования.

## **TECHNICAL SOLUTIONS OF FORMING TECHNOLOGY AND NON-SHAPED PROFILES VULCANIZATION**

**A.S. Sosnitskaya, A.S. Kazakova**

Scientific Supervisor – A.S. Kazakova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Voronezh State University of Engineering Technologies

*There were provided the studies results of various rubber grades and methods of manufacturing compositions to provide the best technological parameters, followed by a recommendation for broad production testing.*

**Keywords:** ethylene-propylene rubber; forming technology.

При выборе сырья и составлении рецептов резиновых смесей для неформовых резиновых изделий должны учитываться следующие требования: полимеры или их комбинации должны быть температуростойкими, не должны реагировать с вулканизационной средой; резиновая смесь должна быть каркасной, то есть сохранять профиль полуфабрикатов, не оплывать в процессе вулканизации; иметь более узкий диапазон разбросов по пластичности (не более 0,05) в целях получения изделий со стабильными размерами; резиновые смеси должны иметь минимальное количество ингредиентов, содержащих влагу, летучих веществ и веществ, способных

разлагаться или реагировать друг с другом с выделением кипящих жидкостей и газов в процессе шприцевания и вулканизации; рецепты резиновых смесей должны разрабатываться с учетом требований непрерывного производства и эксплуатационных свойств готовых изделий. В рецептуростроении неформовых резин правильный выбор типа и марки каучука ЭПК в значительной мере определяет успех разработки. На отечественных заводах неформовые резины изготавливают на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-ЭНБ, производство которого организовано на ОАО «Нижекамскнефтехим», а также Dutral, Europrene. При выборе рецептов резиновых смесей необходимо учитывать особенности процесса вулканизации в зависимости от аппаратурного оформления.

В производственных условиях проводились испытания резиновых смесей: 1 - на основе СКЭПТ-50, содержащая на 50 кг смеси 10 кг мела, 6,7 кг БС-150 (производство г. Иваново); 2 – на основе СКЭПТ-50, производства ОАО «Эластик» г. Киев, 3 – опытная резиновая смесь на основе этиленпропиленового каучука Дутрал TER 4038 с вязкостью по муни 60,0 ед. Муни.

**Резиновая смесь шифра 1** (г. Иваново). Предварительно в 10 кг резиновой смеси ввели 150 г кальцийнафта для предупреждения порообразования в процессе вулканизации. Резиновая смесь содержала посторонние включения в виде мелких полимерных включений, песка.

Технологические режимы линии установлены с учетом изготовления профилей на отечественных заводах: температуры по зонам шприцмашины: зона питания – 50 °С, зона червяка – 55 °С, зона вакуумирования – 55 °С, зона уплотнения – 60 °С, зона головки – 65 °С

На линии установлены температура 250 °С при температуре горячего воздуха 400 °С. Скорость шприцевания 10 м/мин.

В процессе профилирования и пропуска профиля по зонам линии отмечено, что после третьей камеры резиновая смесь свулканизовалась, хотя четвертая камера не включилась.

Анализ видовой среза полученного профиля показал наличие пор в прежнем количестве, то есть эффективность кальцийнафта не проявлена.

Таким образом, по резиновой смеси шифра **1 (г. Иваново)** можно сделать вывод о невозможности ее переработки на установленной линии из-за наличия посторонних включений, приводящих к появлению заусениц по кромкам, образования пор, которые не устраняются после введения кальцийнафта. Для более полного заключения необходимо определить влажность, наличие летучих в резиновой смеси в лабораторных условиях.

**Резиновая смесь 2 (г. Киев, ОАО «Эластик»)** на основе СКЭПТ-50. Резиновая смесь по внешнему виду более жесткая, кромки рваные. Технологические режимы в зонах шприцмашины аналогичны тем, что указаны в предыдущем опыте. На линии установлены температура 220 °С при температуре горячего воздуха соответственно в камерах: первой – 240, второй – 247, третьей – 314, четвертой - 317 °С. Начальная скорость шприцевания составляла 5 м/мин. При этом отмечена очень медленная скорость на выходе, что не позволяло подать профиль на отборочный транспортер. В связи с изложенным отработывалась скорость транспортеров, которую последовательно увеличивали до 7, 9 и 12 м/мин. При последней скорости профиль протянут через всю линию. После вулканизации получен на срезе монолитный профиль. Обращает внимание наличие волнистости, которая в начальный момент была выше, в дальнейшем уменьшилась. Поэтому, видимо, при пуске линии, возможно, будет целесообразно подогревать профильную шайбу до 60 °С. Кроме того, на поверхности профиля отмечалось наличие мелких задиrow при значительно лучшем качестве кромок. Анализ видовой среза полученного профиля не выявил наличия пор, то есть *профиль был монолитным*.

Таким образом, по резиновой смеси 2 (г. Киев, ОАО «Эластик») можно сделать вывод о необходимости: с одной стороны, доводки технологических параметров; с другой – повышения пластичности, снижения жесткости, видимо, эластической составляющей, которая, по нашему мнению, затрудняет ее сохранность положения на транспортерах, возможность его соскальзывания после проводки и попадания под транспортер (что может стать причиной возгорания, задымления и т.д.). Для более полного заключения необходима в лабораторных условиях оценка пластико-эластических свойств резиновой смеси и доводки их до необходимого уровня.

**Резиновая смесь 3** на основе этиленпропиленового каучука Dutral TER 4038 с вязкостью по муни 60,0 ед. Муни. Резиновую смесь изготавливали на вальцах в количестве 30 кг в производственных условиях. Предварительно осуществляли подготовку навесок. Изготавливали серную и тиурамную пасты вручную. Маточная резиновая смесь изготавливались на вальцах в течение 50-60 мин при последовательном введении компонентов в соответствии с режимами смешения. В процессе изготовления резиновой смеси отмечаются технологические затруднения в начале ввода и его роспуска, что, связано с высокой вязкостью каучука Dutral TER 4038. Изготовленная резиновая смесь имела гладкую, глянцевою поверхность, ровные кромки. Начальная скорость шприцевания 7 м/мин, которая затем увеличена до 9 м/мин. Профиль из резиновой смеси шифра 3 шел ровный, без задиrow. Вначале имели место неровности, бугры, что связано с перемешиванием новой, поступающей смеси в зону

питания на основе каучуков общего назначения, имеющей более низкие параметры вулканизации. Затем профиль шел с шприцуемостью 9-10 баллов: кромки ровные, монолитный на срезе. После четвертой камеры профиль свулканизован полностью.

Таким образом, резиновая смесь шифра 3 имеет лучшие технологические параметры по сравнению с другими поставщиками и может быть рекомендована для широких производственных испытаний с целью уточнения технологических параметров и их оптимизации. После проведенных наработок резиновая смесь 3 может быть рекомендована к внедрению в производство.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Говорова О.А.* Свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков / О.А. Говорова, А. Е. Фролов, Г. А. Сорокин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. 63 с.
2. *Попов А.В.* Изготовление резиновых изделий методом непрерывной экструзии в удлиненных фильерах. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. 65 с.
3. *Попов А.В.* Непрерывные процессы производства неформовых изделий / А.В. Попов, А. В. Соломатин. М.: Химия, 1977. 142 с.
4. *Пройчева А.Г.* Ворсование резиновых профилей / А.Г. Пройчева, Ю.П. Морозов, А.Г. Коршаков // Каучук и резина. 2000. № 2. С. 11-14.
5. *Иванова В.Н.* Технология резиновых технических изделий / В.Н. Иванова, Л.А. Алешунина. Л.: Химия 1975. 312 с.
6. *Шутилин Ю.Ф.* Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография. Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад., 2003. 871 с.
7. *Осошник И.А.* Основы рецептуростроения эластомеров. Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад., 1995. 132 с.

## **АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКСИДА ЦИНКА**

**А.Ю. Фатнева, О.В. Карманова**

Научный руководитель – О.В. Карманова, д-р техн. наук,  
профессор

Воронежский государственный университет инженерных  
технологий

*Представлены результаты исследований вулканизационных, пластозла-  
стических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей резин,  
полученных на основе активаторов вулканизации с пониженным содержанием  
оксида цинка.*

**Ключевые слова:** оксид цинка; активатор вулканизации; резиновые смеси.

## **ACTIVATOR CURE OF ELASTOMERS WITH LOW CONTENT OF ZINC OXIDE**

**A.Y. Fatneva, O.V. Karmanova**

Scientific supervisor – O.V. Karmanova, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Voronezh State University of Engineering Technologies

*The results of studies plasto-elastic and physico-mechanical properties of rub-  
ber on the base of activators with a low content zinc oxide was obtained.*

**Keywords:** zinc oxide; activator of the vulcanization; rubber compound.

В настоящее время в Российской Федерации активно развивается производство рафинированных растительных масел, растительных жиров и маргарина. В процессе рафинации исходного масложирового сырья образуются отработанные сорбенты, которые не находят квалифицированного применения [1]. В этой связи разработка технических решений, по переработке таких отходов и изыскание областей их промышленного применения является актуальной задачей.

Изучены свойства резиновых смесей и вулканизатов, полученных с использованием композиционных активаторов вулканизации, которые

представляют собой сплавы оксида цинка с жирными кислотами и их производными [2]. Для получения активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка (до 30 % в пересчете на общую массу продукта) использовали отработанные сорбенты на основе диатомита, бентонита, микроцеллюлозы, а также шунгит. Присутствие данных компонентов обеспечило удобную выпускную форму продуктам в виде непылящего порошка. В отличие от цинковых белил опытные продукты легко и быстро распределяются в эластомерной матрице, имеют  $T_{пл} \approx 60$  °С, что ниже  $T_{пл}$  стеариновой кислоты и соответствует условиям приготовления резиновых смесей. Активаторы вулканизации изготавливали двумя способами: I – нагревание при  $t = 80$  °С в течение 10 минут; II – обработка ультразвуком в течение 6 минут.

Опытные активаторы вулканизации были испытаны в стандартной резиновой смеси на основе каучука СКС-30 АРК. В рецептуре стандартных смесей оксид цинка (5 мас. ч.) и стеариновую кислоту (1,5 мас. ч.) заменили опытным продуктом в количестве 4 мас. ч. При изготовлении композиций отмечено улучшение их обрабатываемости с использованием опытных активаторов вулканизации, сокращение времени цикла смешения в среднем на 10 %.

Выявлено, что все исследуемые образцы обеспечивают высокую скорость вулканизации композиций, оцененную по времени достижения оптимума. Активатор вулканизации с использованием в качестве наполнителя микроцеллюлозы обеспечивает композициям минимальное время достижения оптимума вулканизации. При изучении упругопрочностных свойств резин с различными активаторами вулканизации установлено, что все образцы удовлетворяли нормам контроля. Отмечено улучшение прочностных показателей у ряда опытных резин по сравнению с нормами контроля: на 10-20 % по условной прочности при растяжении, на 15-50 % по модулям при растяжении.

Установлено, что применение в рецептуре резин тонкодисперсного шунгитового порошка в количестве до 10 мас. ч. активирует процесс вулканизации. Однако, при повышенных его дозировках отмечается снижение прочностных характеристик вулканизатов и увеличение относительного удлинения при разрыве вследствие повышенной сорбции на развитой поверхности шунгита ингредиентов резиновых смесей и в том числе вулканизирующих агентов, что препятствует образованию достаточно густой и прочной вулканизационной сетки, и, как следствие, понижает прочностные характеристики [3]. Применение в нашем случае шунгитового порошка в качестве носителя для синтеза на его поверхности активирующего комплекса обеспечивает высокие прочностные характеристики резинам при стабильно высокой скорости вулканизации. При этом обеспечивается удобная выпускная форма активатора вулканизации в виде непы-

лящего порошка или легко разрушающихся агломератов в зависимости от дозировки.

В активаторах вулканизации, обработанных ультразвуком, наблюдалось повышение активности комплексов за счет увеличения дисперсности порошкообразных компонентов. В наших исследованиях ультразвуковая обработка активаторов вулканизации проводилась в ходе их получения. Анализ структурных характеристик вулканизатов с различными активаторами вулканизации, подвергнутыми УЗ-обработке также указывает на некоторое снижение концентрации поперечных связей, т.е. активатор вулканизации образует меньшее количество активных центров для последующего структурирования [4]. Выявлено, что ультразвуковая обработка полученных композиционных активаторов вулканизации мало влияет на прочностные показатели резиновых смесей и резин и несколько снижает вулканизационную активность изучаемых продуктов, что, очевидно, связано с переходом реакции вулканизации от гетерогенного к гомогенному типу за счет уменьшения количества активных центров вулканизации [4].

Анализ результатов испытаний опытных активаторов вулканизации подтверждает их высокую эффективность для сокращения продолжительности вулканизации на 15-20 % при улучшении вулканизационных характеристик и обеспечении требуемого уровня физико-механических показателей резин.

Таким образом, создание таких продуктов, недорогих и безопасных позволит решить несколько проблем: улучшить качество изделий, упростить технологию изготовления резиновых смесей, улучшить условия труда за счет применения непылящей формы и снизить себестоимость резиновых смесей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Губанов А. В.* Технологические аспекты процесса переработки жиросодержащих отходов и побочных продуктов масложировой промышленности [Электронный ресурс] / А. В. Губанов, В. И. Почерников. Режим доступа: [www.vnifats.ru](http://www.vnifats.ru)
2. *Донцов А. А.* Применение твердых растворов оксидов металлов в качестве активаторов процесса вулканизации резиновых смесей / А. А. Донцов, В. А. Шершнев, В. Д. Юловская, В. Н. Цыганков // Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности: тез. докл. Ярославль: ЯПИ, 1991. С. 171.
3. *Шершнев, В. А.* Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Ч. 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31-36.
4. *Карманова О.В.* Особенности формирования структуры вулканизатов / О. В. Карманова, В. В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы, 2006. Т. 8. № 2. С. 112-116.

## **ВЫПАРНОЙ АППАРАТ С ПУЛЬСАЦИОННЫМ ДВИЖЕНИЕМ РАСТВОРА**

**Д.А. Барзыкина, П.В. Васина, О.Н. Кораблева**

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработана новая конструкция выпарного аппарата для концентрирования геотермальных вод, в котором интенсификация теплообмена осуществляется за счет пульсации потока в трубном пространстве подогревателя. Рассчитана тепловая эффективность предложенной конструкции выпарного аппарата.*

**Ключевые слова:** выпарной аппарат, пульсационное устройство, коэффициент теплоотдачи, тепловая эффективность, интенсификация процесса.

## **EVAPORATOR PULSATILE FLUID MOVEMENT**

**D.A. Barzykina, P.V. Vasina, O.N. Korableva**

Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*A new evaporator design for the geothermal water concentration, in which heat exchange intensification is carried out by pulsation flow in the tube space heater. Designed thermal efficiency of the proposed design of the evaporator.*

**Keywords:** evaporator, pulsating device, the heat transfer coefficient, thermal efficiency, process intensification.

Геотермальные воды являются минерально-сырьевой базой многих ценных химических элементов, таких как йод, бром, бор, литий, уран и другие в связи с чем актуальность задачи комплексной переработки термальных вод не вызывает сомнения. На кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» совместно с ОАО НПЦ "Недра" была разработана технологическая схема переработки геотермальных вод, добываемых на Медягинской скважине на территории Ярославской области. Од-

на из первых основных стадий переработки геотермальных вод заключается в концентрировании растворов минеральных солей. Концентрирование растворов методом выпаривания - один из наиболее распространенных технологических процессов в химической, пищевой, металлургической, фармацевтической и других отраслях промышленности. На выпаривание растворов расходуется огромное количество тепла, а на создание выпарных установок – десятки тысяч тонн углеродистых и легированных сталей, никеля и других металлов. Поэтому для получения хороших технико-экономических показателей, учитывая также большое многообразие выпариваемых растворов, на производстве используют выпарные аппараты различных конструкций, различные схемы соединения, разное число корпусов и рабочее давление в аппаратах [1].

В результате работы по комплексной переработке геотермальных вод нами была разработана конструкция выпарного аппарата для кристаллизующихся растворов [2]. Однако в связи с высоким содержанием минеральных солей в геотермальных водах происходит образование кристаллического осадка (выпадению кристаллов хлорида натрия, кальция и др. элементов) на внутренней поверхности трубок подогревателя, что приводит к значительному снижению коэффициента теплоотдачи, что, в свою очередь, снижает эффективность выпаривания. В результате аппарат приходится промывать, а промывную воду упаривать, затрачивая на это дополнительную энергию.

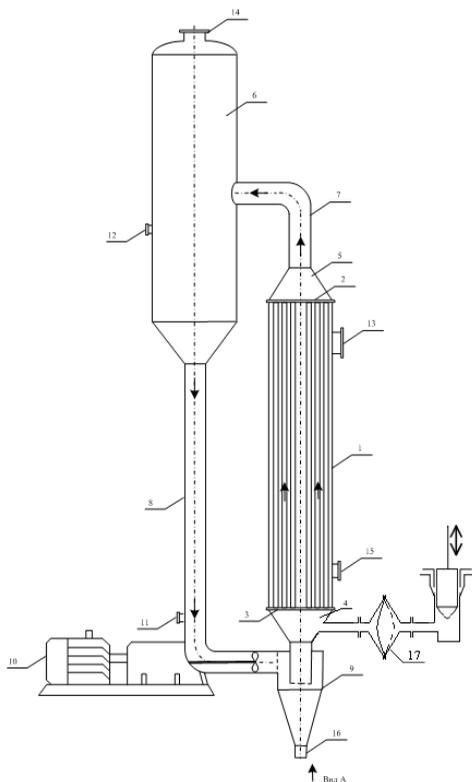
Для интенсификации процесса выпаривания используются различные технические приемы: обтекание дискретной шероховатой стенки, пульсация потока, использование насадки и т.д. В современной технике для сообщения потока жидкости пульсаций используют различные пульсационные устройства. При этом происходит повышение турбулизации и диспергирование потока, что приводит к значительному увеличению коэффициента теплоотдачи [3,4]. Широкое применение пульсаторов обусловлено простотой конструкции аппарата и высокой удельной производительностью кроме того периодические пульсации потока не вызывают заметного увеличения гидравлического сопротивления.

Таким образом, для повышения эффективности процесса выпаривания нами была предложена новая конструкция выпарного аппарата с пульсационным движением раствора по трубам подогревателя (рис.1).

Выпарной аппарат, содержит трубчатый подогреватель 1 с верхней 2 и нижней трубными досками 3, входную (нижнюю) 4 и выходную (верхнюю) растворные камеры 5, сепаратор 6, подключенный к подогревателю посредством трубы вскипания 7 и циркуляционной трубы 8, оснащенный гидроциклоном 9.

К нижней растворной камере выпарного аппарата присоединено пульсирующее устройство мембранного типа для выпаривания кристал-

лизующихся растворов. Устройство содержит гибкую мембрану, которая приводится в возвратно-поступательное движение с помощью пульсатора - поршневого насоса с небольшой амплитудой (10...25 мм).



**Рис. 1. Поверхность труб подогревателя выпарного аппарата**

Это предотвращает отложения кристаллов в трубах подогревателя путем увеличения турбулизации потока.

Таким образом, в предлагаемом выпарном аппарате с пульсирующим устройством мембранного типа для кристаллизующихся растворов за счет увеличения турбулизации потока в значительной степени снижается зарастание, и забивка трубок кристаллизующейся солью. Вследствие чего повышаются, и длительное время сохраняются интенсивность работы выпарного аппарата и его производительность, увеличивается межпромывочный период и эксплуатационная надежность аппарата.

Для сравнения тепловой эффективности предложенной конструкции выпарного аппарата использовали зависимость, характеризующая увеличение коэффициента теплоотдачи в аппарате с пульсацией потока по сравнению с коэффициентом теплоотдачи в гладкой трубе подогревателя выпарного аппарата:

$$\left( \frac{Nu}{Nu_0} \right) = f(Re).$$

Таким образом, в результате работы предложена новая конструкция выпарного аппарата с пульсацией потока в трубах подогревателя, рассчитана тепловая эффективность предложенной конструкции выпарного аппарата. При одинаковом гидравлическом сопротивлении теплоотдача в выпарном аппарате предложенной новой конструкции на 20-40 % больше по сравнению с конструкцией выпарного аппарата для кристаллизующихся растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. В двух книгах. М.: Химия, 1981. 812 с.
2. Пат. на полезную модель 161443 Российская Федерация, МПК В01D 1/12. Выпарной аппарат для кристаллизующихся растворов / В.К. Леонтьев, О.Н. Кораблева, В.М. Бурцева. Оpubл. 20.04.2016, Бюл. № 11.
- 3 *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. 4-е изд. М.: Химия, 1967. 641 с.
- 4 *Михеев Н.И.* Эффект дополнительной интенсификации теплообмена при обтекании дискретно-шероховатой стенки пульсирующим потоком / Н.И. Михеев, И.А. Давлетшин, А.К. Кирилин / Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Днепропетровск: НПВК «Триакон», 2012. Вып. 2 (10). 207 с.

## ПНЕВМОТРАНСПОРТ ДЛЯ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**А.М. Головкин, К.А. Афонин, О.Н. Кораблева**

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены области применения пневмотранспорта сыпучих материалов, проанализированы существующие модели движения пневмотранспортных потоков. Проведен расчет установки пневматического транспорта технического углерода, определены основные технологические и конструктивные параметры.*

**Ключевые слова:** пневмотранспорт, технический углерод, принципиальная технологическая схема производительность установок.

## PNEUMATIC TRANSPORT FOR THE RUBBER INDUSTRY

**A.M. Golovkin, K.A. Afonin, O.N. Korableva**

Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Ranges of application of an pneumatic transport of loose materials are considered, the existing models of driving an pneumatic transport of streams are analysed. Calculation of installation of a delivery funnel of carbon is carried out, the main technological and design parameters are determined.*

**Keywords:** pneumatic transport, carbon, the keyest flow diagram efficiency of installation.

Установки пневматического транспорта служат для перемещения насыпных и единичных грузов по герметичным трубопроводам или желобам при помощи сжатого или разреженного воздуха. Движение воздуха в трубопроводе создается нагнетательными или вакуумными насосами.

Пневмотранспортные установки для насыпных грузов по принципу действия делят: на транспортирующие груз в потоке воздуха во взвешен-

ном состоянии; транспортирующие груз методом аэрации, т. е. насыщения воздухом сыпучего тела, приобретающего при этом свойства жидкости и текущего по наклонному желобу под действием силы тяжести; транспортирующие груз по методу флюидизации, когда насыщенный воздухом сыпучий материал приобретает высокую подвижность, обеспечивающую возможность перемещения его по трубам под действием давления воздуха.

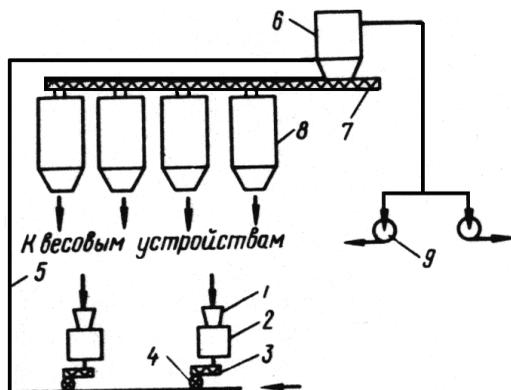
Широкое применение пневматических транспортирующих установок обусловлено преимуществами перед другими видами транспортного оборудования таким как: удобство монтажа в стесненных условиях, возможностью совмещения некоторых технологических функций с транспортированием; высокой степенью автоматизации процесса, возможностью подачи материала одновременно из нескольких пунктов погрузки, широким диапазоном производительностей и расстояний транспортирования; сравнительно невысокими капитальными затратами; высокой надежностью.

Пневматические транспортирующие устройства на заводах резинотехнических изделий используются для подачи в расходные бункера резиносмесительного отделения большого количества мела, каолина, талька и т.д., при этом транспортируемый материал не редко подсушивается в потоке воздуха

Взаимодействие несущего турбулентного потока с движущимися в трубопроводе частицами достаточно разнообразно. Основной аэродинамический процесс обтекания частиц пульсирующими элементами потока осложняется его собственной турбулентностью, вращением и ударами частиц друг о друга и о стенки трубопровода. Характер этого взаимодействия существенно меняется при переходе от мелких частиц к крупным, при изменении диаметра и расположения трубопровода по отношению к горизонту, а также с увеличением концентрации частиц твердой фазы. Увеличение концентрации частиц изменяет характер распределения скоростей несущего потока по сечению трубопровода, что, в свою очередь, сказывается на скорости перемещения и равномерности распределения частиц в потоке [1].

Для проведения расчета установок пневматического транспорта порошкообразных материалов в качестве исходных данных служат следующие параметры: техническая производительность установки; геометрия трассы с указанием длин горизонтальных и вертикальных участков; свойства транспортируемого материала и способ его загрузки в транспортируемую трубу [2].

Принципиальная схема установки пневмотранспорта представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема установки пневмотранспорта технического углерода

Технический углерод загружается в воронку сеялки 2, в которой он очищается от посторонних включений и через шлюзовую питатель 4 подается в материалопровод 5 где, смешиваясь с воздухом, образует материаловоздушную смесь. Пройдя материалопровод, смесь поступает в рукавный фильтр 6, где воздух отфильтровывается с помощью вакуум-насосов 9 и выводится в атмосферу. Отфильтрованный технический углерод подается винтовым конвейером 7 в расходные бункера 8, для очистки и продувки материалопровода по всей его длине имеются патрубки, которые закрывают во время транспортирования материала.

В результате работы рассмотрены области применения пневмотранспорта сыпучих материалов. Рассмотрены и проанализированы существующие модели движения пневмотранспортных потоков и методы расчета систем пневмотранспорта. Проведен расчет установки пневматического транспорта технического углерода, определены основные технологические и конструктивные параметры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голобурдин А.И. Пневмотранспорт в резиновой промышленности / А.И. Голобурдин, Е.В. Донат. М.: Химия, 1983. 160 с.
2. Володин Н. П., Справочник по аспирационным и пневмотранспортным установкам / Н.П. Володин, М. Г. Касторных, А. И. Кривошеин. М.: Колос, 1984. 288 с.

## РАБОЧАЯ ДИАГРАММА ГАЗОЖИДКОСТНЫХ АППАРАТОВ

**О.А. Кизириди, Е.И. Скосырева, О.Н. Кorableва**

Научный руководитель – О.Н. Кorableва, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрена конструкция и принцип действия аппарата с эжекционным диспергированием газа. С использованием рабочей диаграммы проведен расчет многосоплового газожидкостного аппарата с эжекционным диспергированием газа для окисления сульфидных сточных вод кислородом воздуха.*

**Ключевые слова:** эжекционный аппарат, диспергатор, межфазная поверхность, многосопловой эжектор, рабочая диаграмма.

## WORKING CHART OF GAS-LIQUID DEVICES

**O. A. Kiziridi, E. I. Skosyрева, O. N. Korableva**

The research supervisor – O. N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The design and the principle of operation of the device with ejector dispersing of gas is considered. With use of the working chart calculation of the multinozzle gas-liquid device with ejector dispersing of gas for oxidation of sulphidic sewage air oxygen is carried out.*

**Keywords:** ejector device, dispersator, interphase surface, multinozzle ejector, working chart.

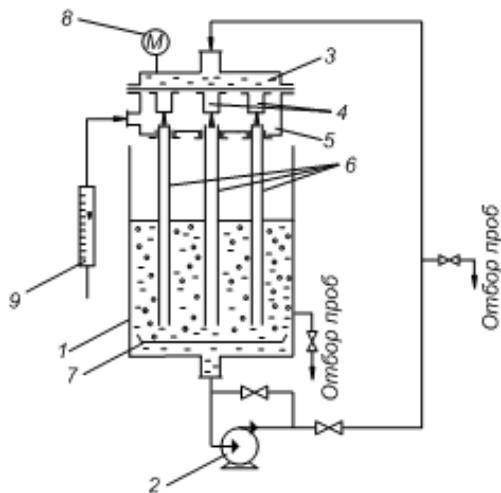
Газожидкостные аппараты используются для проведения процессов смешения жидкости с газом, их химического взаимодействия, а также для получения воздушно-механической пены для тушения пожаров. Данный аппарат может быть использован в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической, пищевой, фармацевтической, микробиологической, металлургической промышленности. Эффективность и экономичность аппаратов данного типа в значительной степени определяет-

ся величиной межфазной поверхности, которая обуславливается качеством и оптимальным распределением газожидкостного потока по всему рабочему объему аппарата.

С целью интенсификации процесса смешения фаз используют попеременное изменение формы и направления потока, удар потока о твердые преграды – отбойники, закручивание, взаимную эжекцию и инверсию фаз, наложение пульсаций, эффективное распределение газожидкостного потока. Форма образующегося газожидкостного потока определяется конструкцией распределительного элемента. Распределительные элементы формируют режим движения газожидкостного потока, определяя степень ее турбулизации.

Широкое использование аппаратов системы газ-жидкость обусловлено тем, что газовые нагрузки в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами имеют предел, после которого наступает резкое снижение полезной мощности диспергирования. Эти недостатки отсутствуют в газожидкостных аппаратах с эжекционным диспергированием газа [1].

Конструкция многосоплового газожидкостного аппарата представлена на рис. 1.



**Рис. 1. Схема газожидкостного эжекционного аппарата:**

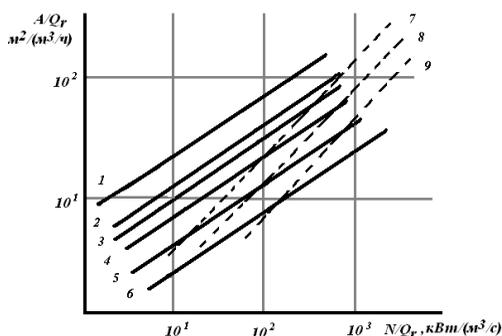
- 1 – корпус аппарата, 2 – центробежный насос, 3 – форсуночная камера,
- 4 – распылители жидкости, 5 – эжекционная камера, 6 – смесители,
- 7 – диспергатор, 8 – манометр, 9 – ротаметр

Аппарат состоит из форсуночной и эжекционной камер и представляет собой цилиндрическую емкость, внутри которой расположен диспергатор.

Жидкая фаза насосом под давлением подается в форсуночную камеру и проходя через форсунки, диспергируется. Дисперсный поток рабочей жидкости создает разрежение в эжекционной камеры, засасывая (эжектируя) через штуцер газовую фазу. Газожидкостная смесь затем поступает в эжекторы, где происходит обращение (инверсия) фаз. Смесь жидкости и газа, выходя с большой скоростью из эжекторов, ударяется о диспергатор, где газ диспергируется вторично. Непрореагировавший газ выводится через штуцер и возвращается в рецикл в эжекционную камеру.

При этом число эжекторов  $z$  можно менять от одного до четырех. Применение многоэжекторного диспергирования газа может решить проблему равномерного диспергирования энергии перемешивания во всем рабочем объеме, а также увеличить газовую нагрузку, приходящуюся на поперечное сечение аппарата. Совокупность эжекторов, расположенных в реакторе будет интенсифицировать процесс перемешивания жидкости в реакционном объеме аппарата, что, несомненно, приведет равномерному контакту жидкости с газом, увеличению удельной межфазной поверхности, увеличению времени контакта фаз и повышению коэффициента массопередачи.

По экспериментальным данным ранее на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» была разработана и построена рабочая диаграмма газожидкостных аппаратов, позволяющая проводить сравнение, расчет и масштабирование многосопловых газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа (рис. 2) [2].



**Рис. 2. Рабочая диаграмма многосопловых газожидкостных реакторов с эжекционным диспергированием газа:**

- 1 -  $Q_r/V_{an} = 0,001 \text{ (м}^3/\text{с)}/\text{м}^3$ ; 2 -  $0,01 \text{ (м}^3/\text{с)}/\text{м}^3$ ; 3 -  $0,05 \text{ (м}^3/\text{с)}/\text{м}^3$ ;  
 4 -  $0,1 \text{ (м}^3/\text{с)}/\text{м}^3$ ; 5 -  $1,0 \text{ (м}^3/\text{с)}/\text{м}^3$ ; 6 -  $10 \text{ (м}^3/\text{с)}/\text{м}^3$ ; 7 -  $N/V_{an} = 10 \text{ кВт}/\text{м}^3$ ;  
 8 -  $10^2 \text{ кВт}/\text{м}^3$ ; 9 -  $10^3 \text{ кВт}/\text{м}^3$

Уравнение рабочей диаграммы:

$$\frac{A}{Q_r} = 0,24 \cdot \left( \frac{N}{Q_r} \right)^{0,74} \cdot \left( \frac{Q_r}{V_{cm}} \right)^{-0,26}$$

где  $A$  - межфазная поверхность, м<sup>2</sup>;

$N$  - мощность затрачиваемая на перемешивание, Вт;

$Q_r$  - расход газа, м<sup>3</sup>/с;

$V_{cm}$  - объем аппарата, м<sup>3</sup>;

С использованием представленной рабочей диаграммы нами был произведен расчет многосоплового газожидкостного аппарата с эжекционным диспергированием газа для окисления сульфидных сточных вод кислородом воздуха производительностью 100 кг/ч раствора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галицкий И.В.* Исследование гидродинамики и массообмена в реакторах с эжекционным диспергированием газа: дис. ... канд. техн. наук. М.: 1978. 202 с.
2. *Леонтьев В.К.* Межфазная поверхность, структура потоков и методика расчета аппаратов с эжекционным диспергированием газа: автореферат дис. ...канд. техн. наук. Ярославль, 1984. 22 с.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СУЩЕСТВУЮЩИХ СХЕМ  
УЛАВЛИВАНИЯ ПЫЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ И СХЕМЫ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-  
КЛАССИФИКАТОРА**

**Е.В. Богданова, М.А. Юровская**

Научный руководитель – М.А. Юровская, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Изучены схемы улавливания пыли на предприятиях, производящих сыпучие синтетические моющие средства, проведена сравнительная оценка существующей схемы улавливания пыли и схемы с использованием пылеуловителя-классификатора.*

***Ключевые слова:** производство синтетических моющих средств, схема улавливания пыли при производстве СМС, пылеуловитель-классификатор, эффективность пылеулавливания, медианный размер частиц.*

**COMPARATIVE EVALUATION EXISTING SCHEMES  
FOR DUST COLLECTION IN PRODUCTION OF SYNTHETIC  
DETERGENTS AND SCHEMES USING THE DUST  
COLLECTOR–CLASSIFIER**

**E.V. Bogdanova, M.A. Yurovskaya**

Scientific Supervisor – M.A. Yurovskaya, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

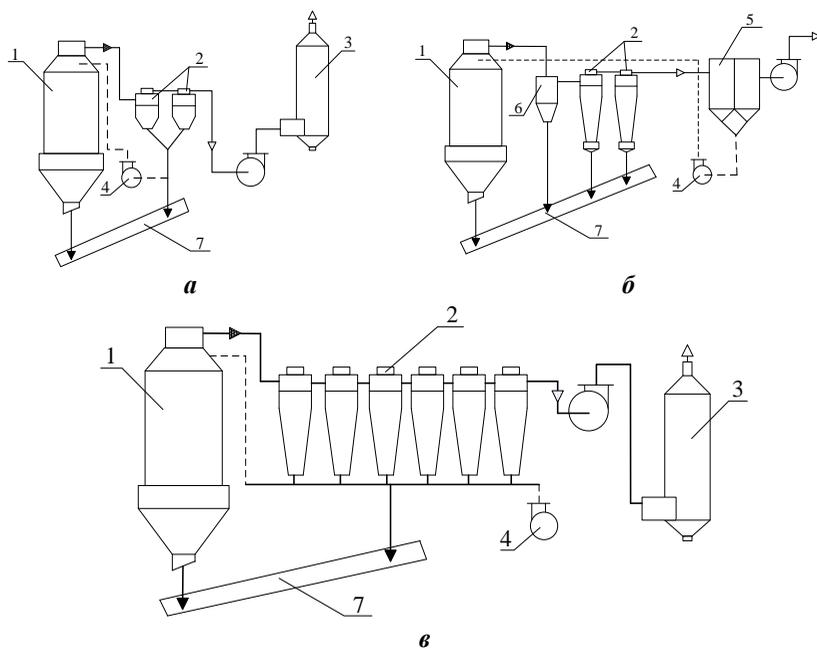
*Studied the schemes for dust collection in the production of granular synthetic detergents, evaluated of the existing schemes of dust collection and schemes using the dust collector-classifier.*

***Key words:** production of synthetic detergents, a scheme for dust collection in the production of synthetic detergents, dust collector-classifier, dust collection efficiency, the median particle size.*

По данным компании CREON, производство синтетических моющих средств (СМС) в России с каждым годом возрастает примерно на

100 000 тонн. Технология производства порошкообразных синтетических моющих средств включает несколько стадий: прием и подготовка сырья, приготовление композиции, сушка, очистка отходящих газов, сортировка и расфасовка порошка [1]. Очень большое значение для производства имеет стадия очистки отходящих газов. Воздух, выбрасываемый в атмосферу на таких предприятиях, содержит в среднем от 2 до 25 г/м<sup>3</sup> пыли, медианный размер уносимых частиц  $d_{50} = 30 \div 150$  мкм; дисперсия  $\sigma = 2,5 \div 3,0$ ; плотность  $\rho = 1700 \div 2000$  кг/м<sup>3</sup>. При этом доказано, что попадая в атмосферу частицы пыли СМС оказывают пагубное воздействие на окружающую среду и организм человека [2].

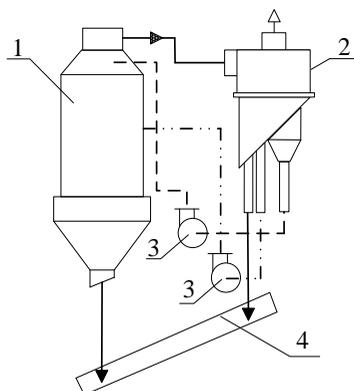
На современных производствах сыпучих синтетических моющих средств существует три схемы улавливания пыли (рис. 1).



**Рис. 1. Промышленные схемы улавливания пыли на предприятиях, производящих сыпучие синтетические моющие средства:**  
*а* – установка «Кестнер»; *б* – установка «Лурги»; *в* – установка «Баллестро»;  
 1 – сушилка; 2 – циклоны; 3 – скрубберы; 4 – система пневмотранспорта уловленной в циклонах пыли; 5 – батарейный циклон; 6 – предуловитель;  
 7 – система вывода готового продукта

Как видно из представленной схемы, данные системы очистки включают ряд циклонов и скрубберов, а также систему пневмотранспорта, позволяющую отделять товарный продукт от мелкодисперсных примесей и возвращать частицы пыли малых размеров обратно в распылительную сушилку. Так система «Кестнер» включает четыре циклона и два скруббера, система «Лурги» - четыре циклона и батарейный циклон, система «Баллестро» 12 циклонов и скруббер [1].

В данной работе была проведена оценка возможности замены существующей системы циклонов и скрубберов пылеуловителем-классификатором, разработанным на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Ярославского государственного технического университета [3]. Предложенная схема улавливания пыли представлена на рис. 2.



**Рис. 2. Схема улавливания пыли на предприятиях, производящих сыпучие синтетические моющие средства с использованием пылеуловителя-классификатора:**

- 1 – сушилка; 2 – пылеуловитель-классификатор;
- 3 – система пневмотранспорта уловленных фракций пыли;
- 4 – система вывода готового продукта

В одном корпусе пылеуловителя-классификатора размещены сразу три ступени очистки пылегазового потока, при этом эффективность работы аппарата достигает 98 %, в то время как эффективность группы циклонов на таких производствах составляет от 88 % до 94 %. Кроме того, в отличие от циклонов пылеуловитель-классификатор с высокой эффективностью способен улавливать мелкодисперсную пыль, что дает возможность отказаться от использования мокрой очистки.

Таким образом, согласно проведенной предварительной оценке, можно сделать вывод, что использование в системах очистки пылеуловителя-классификатора приведет к значительному снижению затрат энергии, повышению качества выпускаемого продукта и снижению себестоимости синтетических моющих средств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коузов П.А.* Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности / П.А. Коузов, А.Д. Малыгин, Г.М. Скрыбин 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: Химия, 1993. 320 с.
2. *Лыгин С.А.* Экологические аспекты использования синтетических моющих средств в быту и промышленности / С.А. Лыгин, Р.Р. Нуртдинова // Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по материалам XVI межд. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК, 2014. № 3 (15).
3. *Леонтьев В.К.* Экспериментальные исследования пылеуловителя-классификатора / В.К. Леонтьев, Д.Е. Смирнов, А.В. Сугак, М.А. Юровская // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 10. С. 84-87.

## КОЛОННА ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Е.А. Дайхина, А.Ю. Сумерина, В.К. Леонтьев**

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены конструкции колонн, применяемых для денитрации серной кислоты. Разработана новая конструкция колонны для денитрации серной кислоты. Проведен расчет скорости газа и диаметра колонны. Выполнен расчет гидравлического сопротивления колонны.*

**Ключевые слова:** денитрация отработанных кислот, колонна для денитрации серной кислоты, число тарелок, диаметр колонны, скорость газа, гидравлическое сопротивление.

## COLUMN FOR DENITRATION A SULFURIC ACID

**E.A. Dayhina, A.Y. Sumerina, V.K. Leontiev**

Scientific Supervisor – V.K. Leontiev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The design of the columns used for the denitration of sulfuric acid. Has developed a new design for the denitration tower of sulfuric acid. Conducted measurements of the gas velocity and the diameter of the column. Calculations of the hydraulic resistance of the column.*

**Keywords:** denitration of waste acids, the column for the denitration of waste acids, a sulfuric acid, the number of plates, column diameter, flow velocity, flow resistance.

Развитие производств, применяющих смесь азотной и серной кислот в качестве нитрирующего агента, привело к получению больших количеств отработанных кислотных смесей, которые с точки зрения экономики должны быть регенерированы и в необходимых концентрациях возвращены обратно в производственный цикл. Отработанные смеси обычно содержат 0,5-0,7 % примесей продуктов, от производств которых они поступают на регенерацию. Начальной ступенью регенерации отра-

ботанных кислот является их денитрация, т.е. выделение из кислотной смеси азотной кислоты и окислов азота, содержащихся в смеси. При денитрации происходит также удаление или разложение растворенных в отработанной смеси органических соединений, содержащих связанный азот. Такой процесс производится в денитрационных колоннах путём нагрева смеси водяным паром до температуры, обеспечивающей полное удаление летучих компонентов.

Колонна для денитрации отработанных кислот - основной аппарат всей установки. Обычно колонны изготавливаются из ферросилида - материала весьма хрупкого и трудного для отливки, чем и объясняется выполнение их в виде отдельных звеньев-царг, поставленных одна на другую.

В промышленности применяют колонны различных типов, отличающиеся как по размерам, так и по внутреннему устройству [1].

Рассмотрим некоторые типы колонн для денитрации отработанных кислотных смесей.

1. Колонна Паулинга состоит из 19 рабочих царг, днища, крышки и полой царги, в которой имеется штуцер для ввода отработанной кислоты. Каждая царга колонны представляет собой цилиндр внутренним диаметром 360 и высотой 180 мм, имеющий тарелку с отверстием диаметром 150 мм. Отверстие в тарелке накрывается барботажным колпаком грибовидной формы, отлитым вместе с переливным патрубком внутренним диаметром 44 мм. Переливной патрубок погружён в специальную чашу, которая устанавливается на колпаке нижележащей царги, образуя тем самым гидравлический затвор для поднимающихся сверху паров. Общая высота колонны 4310 мм. Колонна указанных размеров перерабатывает в сутки 15-20 т отработанной кислоты, содержащей 15-17 %  $\text{HNO}_3$ . При концентрировании слабой 50 %-ной азотной кислоты ее производительность составляет 2,5-3 т азотной кислоты крепостью 98-99 %.

2. Колонна Майснера состоит из 13 рабочих царг, днища, крышки и царги с насадкой. Между девятой и десятой царгами, считая снизу, установлена полая царга со штуцером диаметром 50 мм для впуска отработанной кислоты. Каждая царга имеет внутренний диаметр 800 мм и высоту 500 мм. Колонна этого типа является аппаратом, в котором осуществляется нагрев кислоты через стенку, для чего каждая рабочая царга снабжена ванной из сплава цинка и свинца, обогреваемой паром. Днище колонны такой ванны не имеет. Царги колонны стягиваются болтами. Вся колонна с помощью тросов подвешивается к перекрытию. Снаружи колонна имеет изоляцию. Общая высота колонны 8900 мм.

Производительность такой колонны при денитрации отработанной кислоты состава: 10 % азотной кислоты, 70% серной кислоты, 20 % воды составляет 20 т в сутки; при концентрировании 50 %-ной азотной ки-

слоты производительность колонны 10 т в сутки, считая на 98 %-ную кислоту.

3. Колонна конструкции В.А. Степанова изготовлена из ферросилида и собирается из следующих деталей: царг диаметром 1000 и высотой 350 мм, направляющих и барботажных колпаков; на каждой царге устанавливается один барботажный колпак. Пары и газы поступают снизу, проходят через горловину гидравлического затвора и колпак, барботируют через кислоту и уходят в расположенную выше царгу между разобщенными друг от друга струями кислоты, стекающей с верхней царги.

В промышленности широко применяются тарелки с двумя зонами контакта. За счет специально организованного слива жидкости с одной тарелки на другую [2]. Для распыливания и разбрызгивания жидкости используются различные устройства. Наиболее типичными являются лопастные диски с изогнутыми лопастями [3].

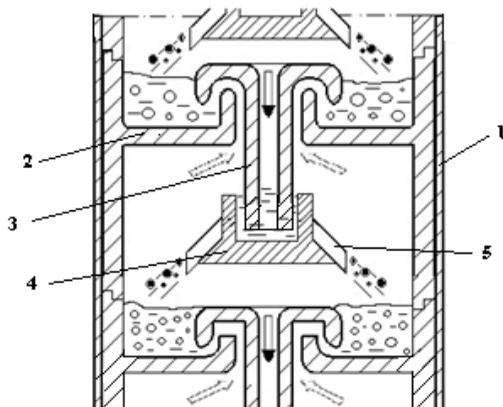
Нами была разработана конструкция колонны для денитрации серной кислоты. При этом за основу была взята колонна Паулинга.

Особенности конструкции колонны:

1) так как среда агрессивная, то все детали выполнены из фарфора методом литья;

2) сборка деталей колонны проводится последовательно снизу вверх, при этом детали устанавливаются друг на друга.

Схема колонны приведена на рис. 1.



**Рис. 1. Схема колонны для денитрации серной кислоты:**  
1 – корпус; 2 – тарелка; 3 – переливное устройство; 4 – чаша;  
5 – разбрызгиватель жидкости

В отличие от колонны Паулинга чаша имеет центробежный разбрызгиватель, при этом пар проходит через пленку разбрызгиваемой жидкости, а также барботирует через жидкость на тарелке. Таким образом, разработанная колонна имеет две зоны контакта пара с жидкостью.

Разработана новая конструкция колонны для денитрации серной кислоты. Проведен расчет скорости газа и диаметра колонны денитрации серной кислоты по обработанной смеси состава: азотной кислоты – 20 %, воды – 20 %, серной кислоты – 60 % и по количеству отработанной смеси 6250 кг/ч. Выполнен также расчет гидравлического сопротивления колонны, которое не превышает 1500 Па.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев А.Я.* Регенерация отработанных смесей азотной и серной кислот / А.Я. Лебедев, А.П. Тарасов. М.: Дом техники, 1963. 277 с.
2. *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. 3-е изд., пер. и доп. / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. М.: Химия, 1987, 540 с.
3. *Пажи Д.Г.* Основы техники распыливания жидкости / Д.Г. Пажи, В.С. Галустов. М.: Химия, 1984. 256 с.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУЙНОГО СМЕСИТЕЛЯ

**Н.М. Лапшинова, А.А. Киселева, В.К. Леонтьев**

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается одна из конструкций газожидкостного эжекционного аппарата со смесителем. Изучена методика снятия характеристик струйного смесителя.*

**Ключевые слова:** характеристики струйного смесителя, эжекционное диспергирование, перепад давления, коэффициент инжекции.

## CHARACTERISTICS OF THE JET MIXER

**N.M. Lapshinova, A.A. Kiseleva, V.K. Leontiev**

Scientific supervisor – V.K. Leontiev, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

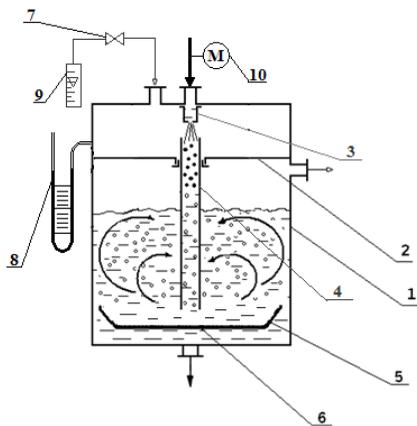
*The paper examine one of the constructions of the gas-liquid ejection apparatus with a mixer. Studied the technique of characterization jet mixer.*

**Keywords:** characteristics of the jet mixer, the dispersion of the ejection, pressure drop, the injection efficiency.

В химической, нефтехимической, микробиологической и других отраслях промышленности широко распространены газожидкостные аппараты с эжекционным диспергированием газа, которые можно использовать для осуществления многих процессов, проходящих в системе газ - жидкость. Непрерывно развивающиеся технологии производства в этих отраслях неразрывно связаны с необходимостью повышения эффективности тепло- и массообмена и интенсификации процесса смешения т.е. разработки новых газожидкостных аппаратов. Для решения поставленной задачи используют попеременное изменение формы и направления потока, удар потока о твердые преграды – отбойники, закручивание, взаимную эжекцию и инверсию фаз, наложение пульсаций, эффективное распыливание жидкости. При этом форма образующегося газожидкостного потока определяются конструкцией и классом рабочего элемента. Ввиду наличия большого разнообразия конструкций газожид-

костных аппаратов для правильного выбора той или иной конструкции возникает необходимость в оценке качественной работы аппаратов на теоретическом и экспериментальном уровне.

Аппарат работает следующим образом: жидкость под давлением подается в распылитель жидкости 3, распыливается и засасывает газ, поступающий в инжекционную камеру 2 (рис. 1). Образовавшаяся газожидкостная смесь проходит через смеситель, где происходит интенсивное перемешивание газа с жидкостью. В смесителях происходит первая фаза контакта жидкости и газа, обусловленная развитой поверхностью распыленной жидкости. В зависимости от режима работы смесителя, его геометрических параметров и перепада давления на распылителе, в смесителе может образовываться газожидкостный двухфазный поток с различным соотношением жидкости и газа. Двухфазный поток может быть с дисперсной жидкой, либо газовой фазой. При определенных условиях может происходить инверсия фаз в самом смесителе, и газовая фаза становится дисперсной. Подобный режим работы наиболее эффективен ввиду того, что в момент инверсии наблюдается наибольшее значение коэффициента массопередачи.



**Рис.1. Смесительное устройство для систем газ-жидкость:**

- 1 - корпус;
- 2 - инжекционная камера;
- 3 - распылитель жидкости;
- 4 - смеситель, выполненный в виде полой трубы (эжекционная камера);
- 5 - толстостенный распределительный стакан с отверстиями под различными углами;
- 6 - диспергатор, расположенный перпендикулярно к оси трубы;
- 7 - заслонка;
- 8 - дифференциальный манометр;
- 9 - ротаметр;
- 10 - манометр

На выходе из смесителя установлен толстостенный распределительный стакан 5 с отверстиями под различными углами. Газожидкостной поток выходит из отверстий в различных направлениях. Часть струй ударяется о диспергатор 6; часть ударяется о стенки аппарата; часть поступает в реакционный объем аппарата, перемешивая его. Все это приводит к значительной интенсификации процесса смешения путем увеличения поверхности контакта фаз.

При выходе из смесителя газожидкостный поток с большой скоростью ударяется о дисковый диспергатор 5. При ударе газожидкостного потока газовые пузыри дробятся, происходит еще одна стадия контакта жидкости и газа. Кроме этого, газожидкостный поток отражается по многим направлениям, что способствует более интенсивному перемешиванию реакционного объема.

Гидравлические характеристики струйных смесителей, используемых в реакторе, строятся на основе системы вода-воздух. Они представляют собой зависимость  $\Delta P_c = f(U_0)$ , где величина  $\Delta P_c$  – это перепад давления развиваемого эжектором определяется высотой уровня жидкости в дифманометре,  $U_0$  – объемный коэффициент инжекции. При снятии характеристик варьировалось рабочее давление на механической форсунке, а также соотношение диаметров сопел и проточных трактов диспергатора. Порядок проведения эксперимента следующий. Устанавливается проточный тракт 4 определенного диаметра и соответствующая форсунка 3. В емкость 1 заливается около 100 л воды, а струйный смеситель 4-3 вместе с приемной камерой 2 поднимаются над цилиндром 1 на высоту полутора метров, с той целью, чтобы струя двухфазной смеси не достигала отбойного крана. Насос создает выбранное давление, которое в течении эксперимента поддерживается с помощью вентиля и контролируется образцовым манометром. С помощью заслонки 7 измеряется сопротивление потоку газа на входе в приемную камеру 2, которое и преодолевалось эжектором. Перепад давления, создаваемый смесителем, фиксируют дифференциальным манометром 8. При таком способе снятия характеристики «на разряжение» максимальный перепад давления, развиваемый струйным аппаратом, ограничен атмосферным давлением в данный момент и температурой кипения воды.

Объемный коэффициент инжекции  $U_0$  определяется:

$$U_0 = \frac{Q_{\Gamma}}{Q_{\text{ж}}},$$

где  $Q_{\Gamma}$  - объемный расход воздуха (определяется с помощью ротаметра),  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $Q_{\text{ж}}$  - объемный расход воды,  $\text{м}^3/\text{с}$ .

Объемный расход воды  $Q_{\text{ж}}$  определяется по формуле

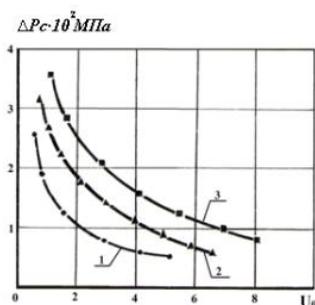
$$Q_{ж} = \mu_v \cdot \frac{\pi \cdot d_c^2}{4} \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{P_M}{\rho}},$$

где  $P_M$  - давление манометра, Па;

$d_c$  - диаметр сопла форсунки, м;

$\mu_v$  - коэффициент расхода форсунки,  $\mu_v=0,73$ .

По экспериментальным данным для газожидкостного аппарата получен ряд реальных характеристик струйного аппарата, пример которых приведен на рис. 2. Данные соответствуют аппарату с диаметром эжектора  $d_э = 58$  мм, диаметром сопла форсунки  $d_c = 16$  мм, длиной проточного тракта  $l_э = 1,5$  м.



**Рис. 2. Характеристики струйного смесителя:**

- 1 – перепады давления рабочей жидкости на форсунке  $\Delta P_p = 0,2$  МПа;
- 2 – перепады давления рабочей жидкости на форсунке  $\Delta P_p = 0,3$  МПа;
- 3 – перепады давления рабочей жидкости на форсунке  $\Delta P_p = 0,4$  МПа

Конкретный выбор соотношения режимных параметров и геометрических размеров эжектора зависит от индивидуальных особенностей проведения процесса.

В результате выполнения работы изучены конструкции газожидкостных аппаратов с эжекционным диспергированием газа. Освоена методика снятия характеристик струйного смесителя. На основе экспериментальных данных, ранее полученных на кафедре ПАХТ, построены характеристики струйного смесителя диаметром 58 мм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галицкий И.В. Исследование гидродинамики и массообмена в реакторах с эжекционным диспергированием газа: дис. ... канд. техн. наук. М., 1978. 202 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

**М.А. Сангмамадов, М.С. Игнатьева, О.Н. Кorableва**

Научный руководитель – О.Н. Кorableва, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*По составу и производительности Медягинской скважины Ярославской области составлен материальный и тепловой балансы распылительной сушилки хлористого кальция. Определены основные конструктивные размеры сушилки.*

***Ключевые слова:** геотермальные воды, хлористый кальций, распылительная сушилка, топочные газы.*

## PREPARATION OF CALCIUM CHLORIDE FROM MINERAL

**M.A. Sangmamadov, M.S. Ignateva, O.N. Korableva**

Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Material and heat balance of calcium chloride spray dryer were made in accordance with the composition and performance of the well Medyaginskoy Yaroslavl region. The basic design dryer sizes were determined.*

***Keywords:** geothermal waters, calcium chloride, spray dryer, flue gases.*

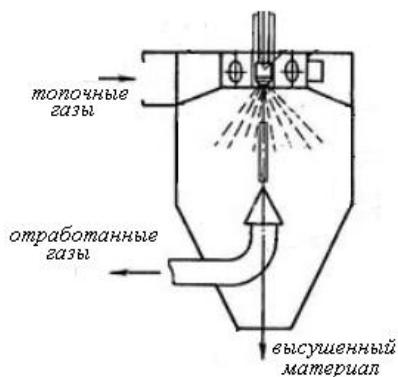
Одним из перспективных путей расширения минерально-сырьевой базы многих ценных химических элементов, которая в значительной степени определяет экономический статус страны, является получение их соединений из геотермальных вод. Уже в настоящее время из гидроминерального сырья в промышленном масштабе получают йод, бром, бор, литий, уран и др. ценные минеральные компоненты.

Многообразие минеральных солей геотермальных вод приводит к снижению себестоимости продуктов переработки минеральных вод за счет многокомпонентного извлечения товарных продуктов.

В зависимости от состава и свойств термальных вод выделяются два основных направления использования геотермальных ресурсов: теплоэнергетическое и минерально-сырьевое. Геотермальные воды, добываемые на территории Ярославской области, имеют низкий теплоэнергетический уровень, в связи с чем, возможность получения из них комплекса товарных продуктов, в том числе распространяемого не только на различные химические продукты, но и разную отраслевую применимость: химическое производство, строительство и др. имеет первостепенное значение [1].

Ранее на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» совместно с ОАО «НПЦ «Недра» была разработана технологическая схема комплексной переработки геотермальных вод, добываемых на территории Ярославской области с получением товарной продукции хлоридно-натриево-кальциевого типа, а также схема извлечения лития из перерабатываемой воды [2].

Целью данной работы является расчет распылительной сушилки для раствора хлористого кальция с начальной концентрацией порядка 40 %. Предварительно геотермальные воды подвергаются выпариванию для выделения хлористого натрия и повышения концентрации раствора хлористого кальция. Раствор хлористого кальция подается в рабочую камеру через форсунку, сушильный агент (топочные газы) подаются по прямоточной схеме и отводятся из камеры через пылеулавливающее устройство, высушенные частицы материала осаждаются на дно камеры и отводятся устройством гребкового типа.



Использование сушилки распылительного типа позволяет исключить из технологического процесса такие операции как помол и грануляцию массы, позволяет сократить потери продукта и получить кальций хлористый с определенным заданным размером частиц [3, 4].

**Рис. 1. Распылительная сушилка**

Полученный продукт обладает полезными свойствами и используется в строительстве для увеличения производительности при изготов-

лении изделий из цемента, в качестве профилактического средства для предотвращения образования льда перед понижением температуры или во время снегопада, а также в качестве гербицида для уничтожения сорняков на железнодорожных путях. В химической и нефтегазовой отрасли используется как компонент тампонажных растворов при сооружении нефтяных скважин, при изготовлении резины, используется для коагуляции латекса и т.д.

В ходе работы был составлен материальный баланс процесса сушки, рассчитан процесс сгорания топлива, составлен материальный баланс сжигания природного газа. Произведен расчет распылительной сушилки, определены основные конструктивные размеры аппарата.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган Б.И.* Редкие металлы. Состояние и перспективы. М.: Наука, 1976. 356 с.
2. *Леонтьев В.К.* Технологические процессы получения различных видов продукции из геотермальных вод / В.К. Леонтьев, В.М. Бурцева, О.Н. Кораблева // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы межд. науч. конф.: Томск, 2015. С. 75-78.
3. *Дытнерский Ю. И.* Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. Ч. 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. 2-е изд. М.: Химия, 1995. 400 с.
4. *Ведерникова М. И.* Проектирование сушильных установок для сушки измельченной древесины. Ч. 3 / М.И. Ведерникова, Л.Г. Старцева, В.П. Орлов // Екатеринбург, 2001. 41 с.

## ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ПОДХОД К ВОПРОСАМ СИСТЕМЫ ОТОПЛЕНИЯ ЖИЛОГО ДОМА

**Г.А. Заргарян, О.Н. Кorableва**

Научный руководитель – О.Н. Кorableва, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены основные моменты энергосбережения при строительстве и эксплуатации частного дома. С учетом значения удельного сопротивления произведена оценка тепловой эффективности различных материалов стеновых конструкций.*

**Ключевые слова:** энергосбережение, теплопроводность, потери тепла, энергетическая эффективность

## ENERGY-SAVING TECHNOLOGIES THE ISSUE OF HEATING SYSTEMS

**G. A. Zargaryan, O.N. Korableva**

Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Describes the main aspects of energy saving in the construction and operation of a private home. Taking into account the values of specific resistance evaluated the thermal efficiency of different materials in wall constructions.*

**Keywords:** energy saving, thermal conductivity, heat loss, energy efficiency

Энергосбережение является фактором экономического развития страны. Вся современная энергетика в первую очередь основана на использовании таких видов топлива как нефть, уголь, газ, то есть ископаемых, которые наиболее массивно воздействуют на окружающую среду. Таким образом, вопрос экологии - одна из важнейших задач энергосбережения. Один из самых действенных способов уменьшения влияния человека на окружающую среду – это повышение эффективности использования энергии, что подразумевает использование энергосберегающих технологий [1].

Энергосберегающий дом представляет собой строение с хорошей теплоизоляцией. В среднем на стены дома приходится порядка 30% от всех его теплопотерь. При подборе теплоизоляционного материала учитывают коэффициент теплопроводности его пожаробезопасность и срок службы. Не считая того, теплоизоляционный материал должен быть гидрофобизированным, владеть высочайшей паропроницаемостью и не давать с течением времени усадки в конструкциях. Выбор материалов и конструкций стен зависит также от климатических условий места, от назначения и температурно-влажностного режима ограждаемых помещений, этажности здания, наличия местных строительных материалов, от внешнего вида и архитектурного решения. Для снижения вероятности образования конденсата следует предусматривать защиту внутренней и наружной поверхностей стен от воздействия влаги (производственной и бытовой) и атмосферных осадков (устройством облицовки или штукатурки, окраской водоустойчивыми составами и др.) с учетом материала стен и условий их эксплуатации.

Влажностный режим помещений зданий в холодный период года в зависимости от относительной влажности и температуры внутреннего воздуха следует устанавливать в соответствии с таблицей 1 [2].

**Таблица 1. Влажностный режим помещений зданий**

Режим	Влажность внутреннего воздуха, %, при температуре, °С		
	до 12	от 12 до 24	свыше 24
Сухой	до 60	до 50	до 40
Нормальный	свыше 60 до 75	свыше 50 до 60	свыше 40 до 50
Влажный	свыше 75	свыше 60 до 75	свыше 50 до 60
Мокрый	-	свыше 75	свыше 60

Основным документом при проектировании теплоизоляции строящихся или реконструируемых жилых, общественных, производственных, сельскохозяйственных и складских зданий общей площадью более 50 м<sup>2</sup>, в которых необходимо поддерживать определенный температурно-влажностный является СП 50.13330.2012 «Тепловая защита зданий. Актуальная редакция СНиП 23-02-2003».

Количество тепла, передаваемое за счет беспорядочного (теплого) движения микрочастиц, непосредственно соприкасающихся друг с другом, обусловлено теплопроводностью. Коэффициент теплопроводности характеризует способность тела проводить тепло путем теплопроводности и зависит от природы вещества, его структуры, температуры и т.д. Низкая теплопроводность теплоизоляционных и многих строительных материалов обусловлено пористой структурой, в ячейках которой заключен воздух, плохо проводящий тепло.

Для повышения термического сопротивления при проектировании и сооружении зданий в настоящее время широкое распространение получили многослойные конструкции, практически исключают проникновение наружного воздуха, что приводит к созданию герметично-замкнутого пространства. Термические сопротивления отдельных слоев многослойной стенки могут значительно отличаться по величине, и слой со значительно более низкой теплопроводностью, чем теплопроводность других слоев, является определяющим [3].

В результате работы рассмотрены различные материалы, используемые для наружных стен дома: дерево, кирпич силикатный, бетонные растворы и т. д. Рассчитаны потери тепла площадью 1 м<sup>2</sup> конструкции стен.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гирба Е.А.* Теоретические основы энерго-ресурсосбережения : учебное пособие / Е.А. Гирба, В.К. Леонтьев. Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2011. 132 с.
2. Свод правил Тепловая защита зданий. Актуализированная редакция СНиП 23-02-2003: утв. Приказом Минрегиона России от 30.06.2012 № 265. СП 50.13330.2012.
3. *Касаткин А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 15-е изд. М. : Альянс, 2009. 759 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ЗА СЧЕТ МИРОВОГО ОКЕАНА

**Е.А. Звягинцева, Д.В. Лавров, В.К. Леонтьев**

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Выполнен краткий обзор разрабатываемых устройств, в основу которых положено использование волновых ресурсов океана. Приведена оценка возможности применения данной альтернативной энергетики в России. Приведен расчет количества полученной энергии с помощью некоторых устройств.*

***Ключевые слова:** гидроэнергетика, энергия волн, преобразователи, энергосистема.*

## OBTAINING ELECTROENERGY AT THE EXPENSE OF THE OCEANS

**E.A. Zvyagintseva, D.V. Lavrov, V.K. Leontiev**

Scientific Supervisor - V. K. Leontiev, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses a brief overview of the developed devices based on the use of wave of ocean resources. Evaluate the possibility of using this alternative energy in Russia. Will come an the calculation of the amount of energy generated by certain devices.*

***Keywords:** hydropower, wave energy, converters, power system.*

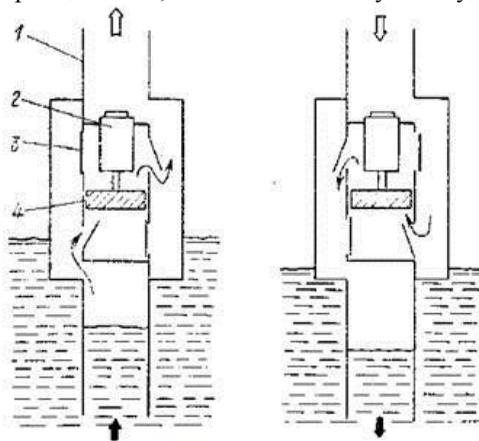
Альтернативная энергетика является одним из наиболее интересных сегодня видов генерации. Она привлекает повышенное внимание не только энергетиков, но и экономистов, экологов, политиков и обычных граждан. Современное энергопроизводство базируется на сжигании угля, нефтепродуктов, газа и лишь всего 1,6 % (по данным 2015 года) приходится на возобновляемые энергоресурсы (ВЭР).

Применимо для России на севере сейчас используются дизель-генераторы на солярке, которые дороже традиционной энергетики. В

этих местах при наличии ресурсов – солнца, ветра или биоресурсов – ВИЭ будут более эффективны. Яркий пример этому – малые горные реки Северного Кавказа. В отдаленных селах ставятся малые или микроГЭС, которые не требуют особенного поддержания оборудования, им нужна только профилактика. Малая гидроэнергетика в России, по приблизительным оценкам специалистов, имеет потенциал в 60 млрд кВт·ч в год, а суммарное производство электроэнергии в 2014 году составило 1 064,1 млрд кВт·ч.

Если рассматривать международный уровень потребления электроэнергии, то тут большая часть энергии образована от волн Мирового океана, так как они являются перспективным энергоносителем.

Установки, создаваемые на основе колеблющегося водяного столба (КВС), частично погружены под воду и в своей нижней части имеют отверстия, сообщающие кессонную камеру с окружающей акваторией. При набеге волны на сооружение создается перепад гидростатического давления, под действием которого воздух, находящийся в камере, вытесняется, проходя через турбину, раскручивает электрогенератор. Широко известным примером плавающих устройств, использующих принцип КВС, является пневмобуй Масуды.



**Рис. 1. Схема пневмобуя:**

- 1 - труба; 2 - электрогенератор; 3 - клапан; 4 - гидротурбина

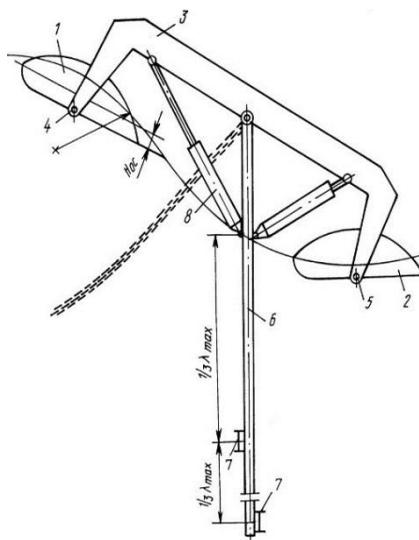
Пневмобуй представляет собой плавающий бак, нижняя открытая часть которого погружена в воду. При прохождении волн водяной столб в трубе 1 с открытым снизу концом колеблется в ответ на перепад давлений вне и внутри трубы. Столб воды играет роль жидкого поршня, действующего на воздух, расположенный над ним. При подъеме и опускании уровня воды в баке происходит расширение и сжатие воздуха. При этом воздушный поток, управляемый клапанами 3, приводит в движение гидротурбину 4,

которая, в свою очередь, раскручивает электрогенератор 2. Наиболее известными моделями, относящимися к классу качающихся преобразователей, являются модели «Колеблющееся крыло». Электроэнергия вырабатывается за счет поворотов ныряющей части конструкции – «клюва ут-

ки» относительно опорного вала. Поплавки приводят в движение центробежный насос, на выходе из которого жидкость заставляет турбину, а после нее и электрогенератор вращаться.

«Понтон Коккереля» представляет собой три шарнирно связанных понтона, профилирующие поверхность волн, его недостатки грубое копирование контура волн и жесткость конструкции, ведущей к ее утяжелению (рис. 2).

При набегании волны понтон 1 разворачивается по оси 4, поднимает свой край коромысла 3, разворачивающийся относительно штанги 6, которая остается горизонтально неподвижной за счет неподвижности кия 7. Поворот коромысла 3 приводит в движение поршневые насосы 8, закачивающие воду в общий коллектор, объединяющий батареи таковых преобразователей, до накопительной емкости.



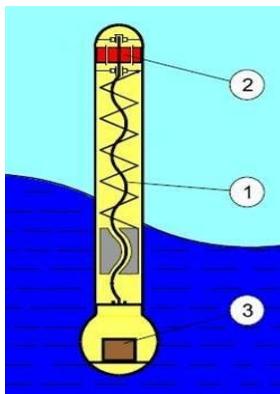
**Рис 2. Схема «Понтон Коккереля»:**

1, 2 - понтоны; 3 - коромысло; 4,5 - ось поворота;  
6 - штанга; 7 - киль; 8 - поршневые насосы

Сущность изобретения поплавковой волновой электростанции (рис. 3): в плавучем корпусе расположен механический преобразователь (1), содержащий инерционный маятник, имеющий пружинную подвеску, установленный с возможностью вертикального возвратно-поступательного движения и кинематически связанный с электрогенератором.

На внутренней поверхности цилиндрической части выполнены направляющие для движения маятника. Кинематическая связь с электрогенератором (2) выполнена в виде шарико-винтовой передачи с редуктором.

В нижней части капсулы установлен динамический инерционный накопитель энергии (3) с электромеханическим приводом двухстороннего действия, соединенным с шарико-винтовой передачей, редуктором - коммутатором и вспомогательным редуктором.



**Рис. 3. Схема поплавковой волновой электростанции:**

- 1 - механический преобразователь; 2 - электрогенератор;  
3 - накопитель энергии

Кроме выше перечисленных используются другие энергопреобразователи волн: «Выпрямитель» Рассела, ТАПЧАН, устройство «Волновой дракон».

Россия существенно отстает от ведущих стран по разработке и освоению технологий использования ВИЭ. Тем не менее, имеются примеры реализации успешных проектов в этой области. Международное энергетическое агентство (InternationalEnergyAgency) прогнозирует, что наш мир будет получать 14 % всей энергии из возобновляемых источников к 2020 году, для России это составит 4 % от общего числа. Оплата альтернативной электроэнергии за 1 кВт·ч составляет 14 рублей, когда средний тариф по стране составляет за этот же кВт·ч 3,52 рубля.

В результате выполнения работы выполнен краткий обзор разрабатываемых устройств, в основу которых положено использование волновых ресурсов океана. Приведена оценка возможности применения данной

альтернативной энергетики в России. Приеден расчет количества полученной энергии с помощью некоторых устройств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Темеев А. А.* Динамическая модель поплавкового преобразователя энергии волн / А.А. Темеев, О. С. Сладков, С. А. Темеев // Теплоэнергетика: Теорет. и науч.-практ. журн. 2008. № 12. С. 27-34.
2. *Сидорович В.А.* Мировая энергетическая революция: Как возобновляемые источники энергии изменят наш мир. М.: Альпина Паблишер, 2015. 208 с.
3. *Falnes J.* Heaving buoys, point absorbers and arrays / J. Falnes, J. Hals // Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 2012. 370. 246–277.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАГНИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

**М.М. Осипова, О.Н. Кораблева**

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработана технологическая схема переработки геотермальных вод, добываемых на территории Ярославской области с целью извлечения магния. Произведен расчет дробилки молоткового типа для измельчения агломератов оксида магния.*

**Ключевые слова:** геотермальные воды, технологическая схема, соединения магния, дробилка молоткового типа.

## THE DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGICAL SCHEME OF EXTRACTION OF MAGNESIUM FROM GEOTHERMAL WATERS

**M.M. Osipova, O.N. Korableva**

Scientific supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The technological scheme of processing of geothermal waters produced on the territory of Yaroslavl region with the aim of extracting magnesium. The calculation crusher hammer mill type for grinding of the read-ing of magnesium oxide*

**Keywords:** geothermal water flow diagram, co-unity of magnesium, crusher hammer type.

В последнее время повышенное внимание уделяется природным минерализованным водам как перспективному источнику многих ценных химических продуктов. Экономическая целесообразность использования природных вод подтверждается многолетней практикой промышленного получения из них солей лития, натрия, калия, магния, бора, брома, йода и других элементов в различных странах. Задача использования минерализованных геотермальных вод, добываемых в России, приобретает

большое значение, в связи с возможностью более углубленного и комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов страны [1].

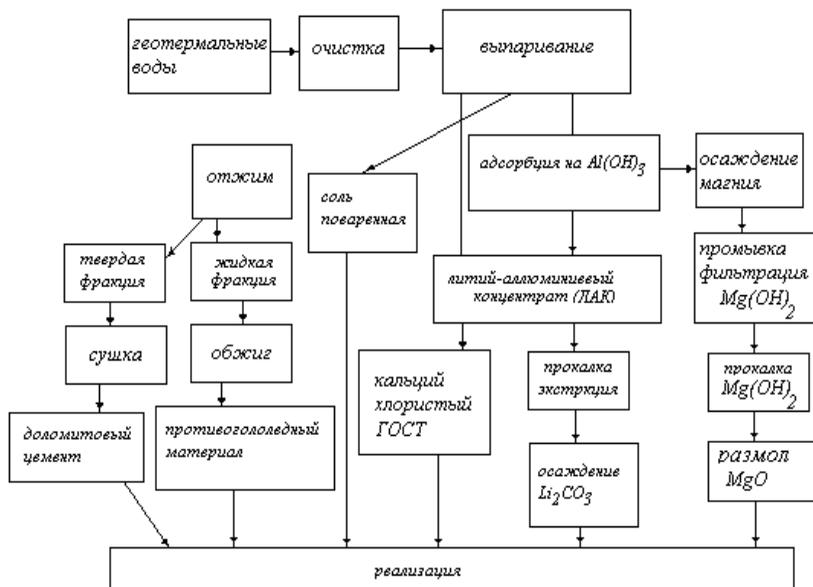
На территории Ярославской области в результате разведочного бурения были получены пластовые воды. Состав геотермальных вод Медягинской скважины представлен в табл. 1.

**Таблица 1. Состав пластовых вод скважины Медягинская**

№№ пп	Наименование	Содержание, кг·м <sup>-3</sup>	
		Старооскольский водоносный горизонт 1224-1399 м	Средневерхнекембрийский ВК, 2158-2190 м
1.	Хлорид натрия, NaCl	186,3	196,4
2.	Хлорид калия, KCl	0,764	1,34
3.	Хлорид магния, MgCl <sub>2</sub>	14,6	16,1
4.	Хлорид кальция, CaCl <sub>2</sub>	36,63	52,25
5.	Хлорид стронция, SrCl <sub>2</sub>	0,58	0,95
6.	Хлорид лития, LiCl	0,037	0,059
7.	Хлорид рубидия, RbCl	0,00082	0,0013
8.	Хлорид цезия, CsCl	0,00012	<0,0006
9.	Бромид калия, KBr	0,99	1,35
10.	Йодид калия, KI	0,0056	0,0038
11.	Кремниевая кислота, H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	0,005	0,03
12.	Бикарбонат кальция, Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,083	0,105
13.	Сульфат кальция, CaSO <sub>4</sub>	1,49	0,51
14.	Борная кислота, HBO <sub>2</sub>	0,032	0,038
15.	Железо, Fe <sub>2+</sub> /Fe <sub>3+</sub>	0,048/0,007	0,128/-

Анализ табл. 1 показывает, что геотермальные воды Медягинской скважины являются ценным гидроминеральным сырьем и могут служить хорошим источником для получения различных продуктов: соединений натрия, магния, брома, кальция, лития и др.

Раствор хлористого кальция может использоваться как антигололедный реагент и профилактическое средство для предотвращения образования льда, хлористый кальций используется в строительстве для повышения прочности изделий из бетона. Соединения магния находят широкое применение в промышленности для изготовления цементов, огнеупоров, в качестве наполнителя при производстве резины и для очистки нефтепродуктов и т.д. В качестве промышленных технологий получения магния в настоящее время используются электролиз и термическое восстановление. Учитывая состав скважины и ее производительность, ранее на кафедре была разработана технологическая схема комплексной переработки геотермальных вод с учетом возможности выделения соединений магния. Нами были внесены изменения в вышеуказанную технологическую схему (рис. 1).



**Рис. 1. Технологическая схема комплексной переработки геотермальных вод, добываемых на территории Ярославской области, с выделением соединений магния**

Стадия выделения магния при комплексной переработке пластовой воды предшествует стадия выделения солей натрия, кальция и адсорбцию ионов лития активным  $Al(OH)_3$  с тем, чтобы предотвратить образование основных хлоридов магния при осаждении гидроалюмината лития с помощью хлорида алюминия. В основу технологии производства оксида магния из геотермальных вод был положен известковый метод. Степень извлечения продукта составляет порядка 98 %, что при производительности скважины  $5 \text{ м}^3/\text{ч}$  геотермальных вод составляет порядка  $20 \text{ кг}/\text{ч}$  [2, 3].

Синтез суспензии гидроксила магния осуществляется в реакторе непрерывного действия при температуре порядка  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение одного часа. Полученная суспензия направляется в сгуститель-отстойник для сгущения, а далее на стадию фильтрации и промывки. Отфильтрованный осадок гидроксида магния после репульпации и фильтрования на фильтр-прессах направляется на стадию прокалки в печь, обогреваемой топочными газами. Полученные агломераты оксида магния направляются на размол в дробилку молоткового типа, где измельчение материала осуществляется под действием ударных нагрузок [4].

В результате работы усовершенствована технологическая схема переработки геотермальных вод с выделением соединений магния, произведен расчет дробилки молоткового типа, определены основные размеры основных элементов дробилки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган Б.И.* Редкие металлы. Состояние и перспективы. М.: Наука, 1976. 356 с.
2. *Ланина Т.Д.* Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов: монография / Т.Д. Ланина, В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. Ухта: УГТУ, 2006. 172 с.
3. Пат. 2189362 РФ. Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений / В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. Оpubл. 2002.
4. *Плановский А.Н.* Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. М.: Химия, 1967. 841 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ПЛАСТИНЫ  
НА ПЕРВОЙ СТУПЕНИ ОЧИСТКИ  
ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЯ-КЛАССИФИКАТОРА  
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ**

**А.А. Попков, Н.А. Федорович, М.А. Юровская, В.К. Леонтьев**

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Экспериментально исследовано влияние положения пластины на первой ступени очистки нового пылеуловителя-классификатора на эффективность пылеулавливания и на состав полученных при улавливании фракций.*

**Ключевые слова:** пылеуловитель-классификатор, эффективность пылеулавливания, медианный размер частиц.

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE POSITION  
OF THE PLATE ON THE FIRST STAGE DUST COLLECTOR-  
CLASSIFIER ON THE DUST COLLECTION EFFICIENCY**

**A.A. Popkov, N.A. Fedorovich, M.A. Yurovskaya, V.K. Leontiev**

Scientific supervisor – V.K. Leontiev, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Investigated experimentally the influence of the position of the plate in the first stage of a new dust collector-classifier on the dust collection efficiency and the composition of the fractions obtained by capture.*

**Keywords:** dust collector-classifier, dust collection efficiency, the median particle size.

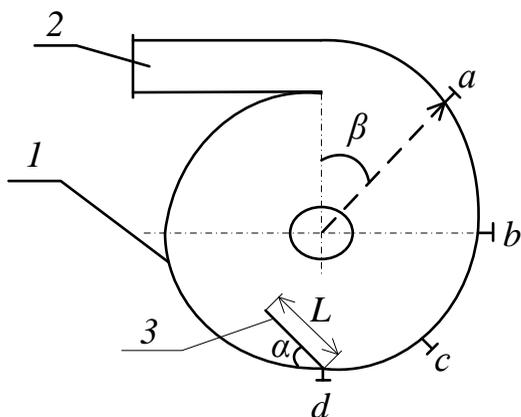
Ранее на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Ярославского государственного технического университета была разработана конструкция пылеуловителя-классификатора, которая дает возможность решить сразу две актуальные проблемы современного производства при использовании сыпучих материалов:

- 1 - осуществить высокоэффективную очистку пылегазового потока;
- 2 – классифицировать уловленную пыль по фракциям [1].

Позже данная конструкция была усовершенствована: в корпусе аппарата (на первой ступени очистки) установили пластину, которая изменяет траекторию движения пылегазового потока и оказывает влияние на время пребывания частиц в зоне разделения. Было исследовано влияние длины данной пластины на гидравлическое сопротивление аппарата и на эффективность процесса пылеулавливания. Было доказано, что изменение длины пластины дает возможность регулировать состав улавливаемых фракций в зависимости от производственной необходимости [2].

В ходе дальнейших исследований было принято решение изучить влияние положения пластины на эффективность работы аппарата и на его классифицирующую способность.

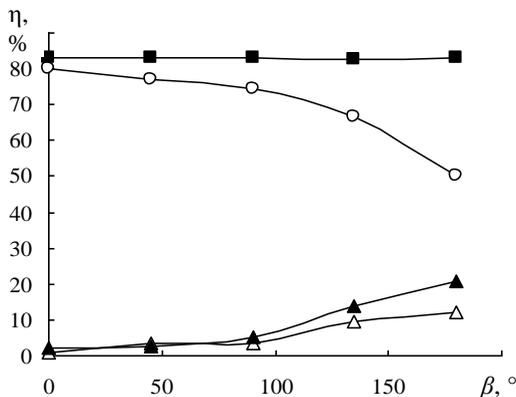
Для исследования были выбраны четыре положения пластины на первой ступени очистки (рис. 1).



**Рис. 1. Схема расположения пластины на первой ступени очистки пылеуловителя-классификатора:**

1 – корпус аппарата; 2 – входной патрубок; 3 – пластина;  
a, b, c, d – положения пластины в различных экспериментах

Исследования проводились на пыли металлургического производства, имеющей следующие характеристики: медианный размер частиц  $d_{50} = 100$  мкм; плотность  $\rho = 3170$  кг/м<sup>3</sup>, в ходе эксперимента использовалась пластина длиной  $L = 37,5$  мм, которая устанавливалась в различных положениях (положение  $a - \beta = 45^\circ$ ; положение  $b - \beta = 90^\circ$ , положение  $c - \beta = 135^\circ$ ; положение  $d - \beta = 180^\circ$ ). Зависимости, полученные в результате эксперимента, представлены на рис. 2.



■ – эффективность аппарата; ○ – эффективность I ступени;  
 △ – эффективность II ступени; ▲ – эффективность III ступени

**Рис. 2. Зависимость эффективности пылеулавливания от расположения пластины на первой ступени пылеуловителя-классификатора**

Из полученных зависимостей видно, что увеличение угла  $\beta$ , на котором устанавливается пластина на первой ступени очистки, не влияет на общую эффективность пылеулавливания  $\eta$ , но изменяет эффективность каждой ступени. Анализ полученных фракций пыли показал, что изменение длины пластины позволяет перераспределить улавливаемую пыль по ступеням очистки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспериментальные исследования пылеуловителя-классификатора / В.К. Леонтьев, Д.Е. Смирнов, А.В. Сугак, М.А. Юровская // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57, вып. 10. С. 84-87.
2. Исследование влияния геометрических параметров новой модели пылеуловителя-классификатора на эффективность пылеулавливания / А.Е. Гомонов, А.А. Попков, М.А. Юровская, В.К. Леонтьев // Шестьдесят девятая Всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с межд. участием: сб. материалов конф. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 376-379.

УДК 661.253.1

## **РАСЧЕТ И ПОДБОР ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УСТАНОВКИ ДЕНИТРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТ**

**О.Д. Савасина, А.В. Сафонова, В.К. Леонтьев**

Научный руководитель – В.К. Леонтьев, канд. техн. наук, доцент.

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается процесс денитрации отработанных кислот, которые впоследствии можно возвращать в оборот производства. Проведен расчет и подбор оборудования для одной из схем.*

**Ключевые слова:** денитрация отработанных кислот, схема Паулинга, расчет скорости газа и диаметра колонны денитрации серной кислоты.

## **CALCULATION AND SELECTION OF EQUIPMENT FOR THE INSTALLATION OF DENITRATION OF WASTE ACIDS**

**O.D. Savasina, A.V. Safonova, V.K. Leontiev**

Scientific Supervisor – V.K. Leontiev, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The process of denitration of waste acids is considered, which can later be returned to the production turnover. Calculation and selection of equipment for one of the schemes.*

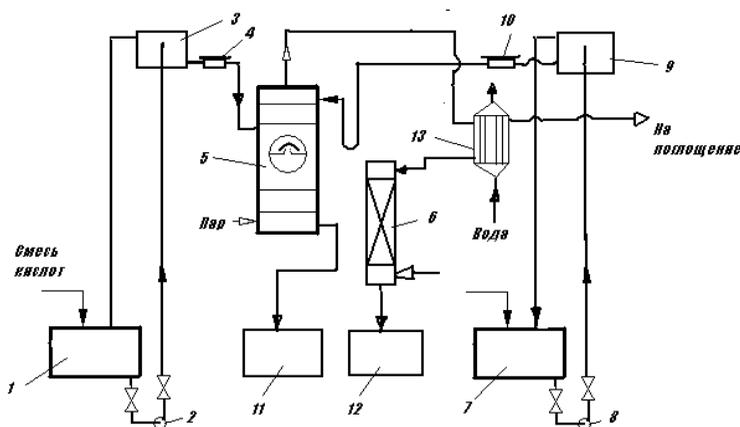
**Keywords:** denitrification of waste acids, Pauling scheme, calculation of gas velocity and diameter of the sulfuric acid denitration column.

При образовании нитросоединений получается большое количество отработанных кислот. Для создания кислотооборота необходимо отработанные кислоты регенерировать и концентрировать, т.е. возвращать их обратно в производственный цикл. Возможно, с экономической точки зрения регенерация этих смесей достаточно дорогой процесс. Регенерация таких смесей представляет собой определенные трудности и требует изыскания все новых и новых способов, обеспечивающие нормальное ведение процесса разгонки отработанных кислот, а также получение азотной и серной кислот, которые по своим качествам и техническим характеристикам не уступают свежим кислотам, применяемым для нитрации.

Начальной ступенью регенерации отработанных кислот является их денитрация. Этот процесс заключается в выделении их кислотной смеси азотной кислоты и окислов азота, содержащихся в смеси. В результате проведения процесса денитрации получается 68-70 % серная кислота, которая поступает на концентрирование, после чего направляется на производство или в случае необходимости, может быть снова направлена непосредственно в цикл нитрации.

Нами была выбрана схема денитрации, предложенная Паулингом [1].

Схема технологического процесса одной из установок Паулига для денитрации отработанной кислоты изображена на рис. 1.



**Рис. 1. Схема технологического процесса для денитрации отработанной кислоты:**

- 1 – хранилище отработанной кислоты; 2 – центробежный насос;
- 3 – напорный бак; 4 - регулировочный бачок; 5 – денитрационная колонна;
- 6 – насадочная колонна; 7 – хранилище купоросного масла;
- 8 - центробежный насос; 9 - напорный бак; 10 - регулировочный бачок;
- 11 – емкость для слабой серной кислоты;
- 12 - емкость для азотной кислоты

Отработанная кислота из хранилища 1 насосом 2 подается в напорный бак 3. Избыток кислоты сверх ее расхода в колонну отводится по переливной линии обратно в хранилище. Из напорного бака через регулировочный бачок постоянного уровня 4 отработанная кислота направляется самотеком на тарелку питания денитрационной колонны 5. Таким же путем из емкости 7 подается в колонну концентрированная серная кисло-

та, которая насосом 8 подается в напорный бак 9 и через регулировочный бачок поступает на верхнюю тарелку денитрационной колонны.

В нижнюю часть колонны подается сухой насыщенный пар давлением 0,15 МПа и температурой 250 °С. Встречаясь со стекающей кислотной смесью, пар нагревает и разбавляет ее. В газовую фазу переходят пары азотной кислоты и окислы азота.

В колонне получается денитрированная серная кислота крепостью 67-70 %, которая вытекает из нижней ее части при температуре 160-170 °С и через гидравлический затвор поступает в емкость для слабой серной кислоты 11.

Пары азотной кислоты и окислы азота при температуре 90-100 °С из крышки денитрационной колонны 5 направляются в кожухотрубчатый теплообменник, где конденсируются и поступают в колонну 6. В колонну 6 снизу подаются пары NO<sub>2</sub>. В результате получается азотная кислота, которая стекает в емкость 12.

Коэффициент массопередачи при абсорбции паров воды серной кислотой рассчитывают по уравнению [2]:

$$K = k_0 \cdot W \cdot m,$$

где  $k_0$  - константа, численно равная коэффициенту массопередачи при скорости газа 1 м/с;  $W$  - фиктивная скорость газа в колонне;  $m = 0,5$  - при ламинарном потоке;  $m = 0,8$  - при турбулентном потоке.

С увеличением скорости газа повышается интенсивность абсорбции паров воды серной кислотой. Для интенсификации процесса осушки необходимо создание развитого гидродинамического режима, увеличение площади поверхности контакта газовой и жидкой фаз [3]. Механизм процессов, протекающих в зоне денитрации отработанной серной кислоты, можно представить одновременной совокупностью ряда физико-химических процессов, представленных на рис.2.

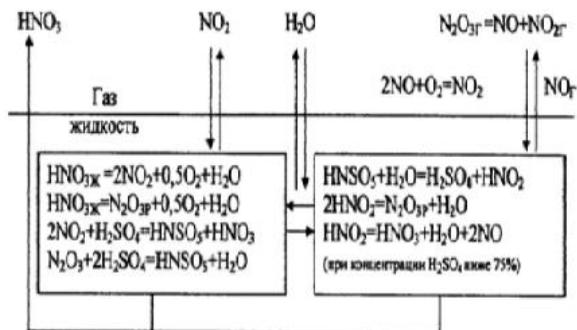


Рис. 2. Механизм процессов, протекающих в зоне денитрации

Нами был проведен расчет колонны, скорости газа и диаметра колонны денитрации серной кислоты на производительность 1500 км/ч по отработанной смеси. Тип колонны - тарельчатая с колпачковыми тарелками. В результате расчетов скорость газа в колонне составляет 0,55 м/с, а диаметр колонны 0,3 м.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев А.Я.* Регенерация отработанных смесей азотной и серной кислот / А.Я. Лебедев, А.П. Тарасов. М.: Дом техники, 1963. 275 с.
2. *Позин М.Е.* Кинетика абсорбции водяных паров серной кислотой в турбулентном режиме / М.Е. Позин, Э.Я. Таррат // Журн. приклад. химии. 1958. Т. 31, № 9. С. 1333-1341.
3. *Халитов Р. А.* Предотвращение туманообразования при концентрировании отработанной серной кислоты / Р. А. Халитов, О. В. Царева, Е. А. Махоткина // Вестник Казанского технол. ун-та. Казань: 2010. № 10. С. 293-299.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

**П.Ю. Шишко, Т.Е. Пашенко, О.Н. Кораблева**

Научный руководитель – О.Н. Кораблева, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены системы управления ректификационных колонн с регулированием состава дистиллята и кубового остатка. На примере бинарной смеси бензол – толуол изучено влияние изменения подачи исходной смеси на регулирование состава дистиллята. Показано влияние изменения энтальпии на автоматическое регулирование состава дистиллята.*

**Ключевые слова:** ректификационная колонна, регулирование состава, дистиллят, кубовый остаток, флегма, диаграмма Мак Кэба Тиле.

## REGULATION OF DISTILLATION COLUMNS

**P.Y. Shishko, T.E. Pashchenko, O.N. Korableva**

Supervisor – O.N. Korableva, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Considered fractionators control system with regulation of the composition of the distillate and bottoms. For example, a binary mixture of benzene - toluene studied the effect of changes in the original feed mixture to regulate the composition of the distillate. The influence of the enthalpy change for the automatic regulation of the distillate.*

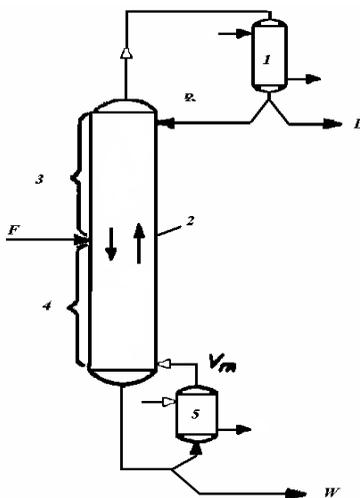
**Keywords:** distillation column, regulation amounted Islands, distillate, bottoms, phlegm, chart Mack Cab Thiele.

Одним из основных методов разделения многокомпонентных смесей является ректификация. Ректификация – это массообменный процесс, протекающий в колонном контактном аппарате, где происходит двусторонний обмен между противоточно движущимися рабочими потоками пара и жидкости, содержащими разделяемые компоненты. Аппараты, используемые для поведения процесса, конструируются таким образом,

чтобы создать оптимальные условия скорости массопередачи между фазами с минимальными затратами энергии и капитальными вложениями [1].

Трудности управления ректификационными колоннами в большой степени определяются относительной летучестью компонентов, которые подлежат разделению. Регулированию подлежат состав, температура, давление и уровень жидкости в кубе колонны. Перечисленные параметры определяют состав дистиллята и кубового остатка. Для управления ректификационных колонн используют различные устройства, содержащие датчики расхода и температуры сырья, температуры дистиллята, расхода флегмы, расхода теплоносителя в куб колонны, расхода и температуры кубового продукта, соединенные с вычислительным блоком, связанным с регуляторами расходов флегмы и теплоносителя в куб колонны [2]

На рис. 1 представлена типичная ректификационная колонна.



**Рис. 1. Ректификационная колонна:**

- 1 – конденсатор,
- 2 – ректификационная колонна,
- 3 – укрепляющая часть колонны,
- 4 – исчерпывающая часть колонны,
- 5 – кипятильник

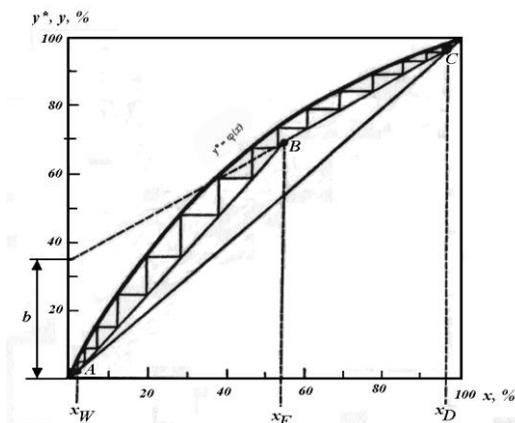
Материальный баланс колонны можно записать двумя уравнениями:

$$F = W + D,$$

$$F \cdot x_F = W \cdot x_W + D \cdot x_D,$$

где  $F$ ,  $W$ ,  $D$  - количество исходной смеси, кубового продукта и дистиллята соответственно, кг·моль/ч;  $x_F$ ,  $x_W$ ,  $x_D$  - мольная концентрация легколетучего компонента в исходной смеси, нижнем и верхнем продукте соответственно.

Системы для автоматического регулирования состава рассчитываются таким образом, чтобы уменьшить воздействие внешних возмущений. Основные системы регулирования работы ректификационных колонн основываются на измерении температуры посредством температурного датчика, размещенного в колонне, и регулируется с помощью изменения орошения колонны [2].



**Рис. 2. Графическое определение числа теоретических тарелок бинарной ректификации**

Для определения влияния изменения некоторых внешних параметров на работу ректификационных колонн была рассмотрена ректификационная колонна разделения бинарной смеси бензол – толуол с использованием диаграмм Мак Кэба Тиле. В графическом методе расчета число теоретических тарелок, необходимое для получения заданного разделения бинарной смеси определяется с помощью  $y$ - $x$  - диаграммы. На графике, для определения числа теоретических тарелок строят кривую равновесия фаз и линии рабочих концентраций для исчерпывающей (линия АВ) и укрепляющей частей колонны (линия СВ). Рабочая линия верхней части колонны выражает зависимость между содержанием низкокипящего компонента в паре, стекающей жидкости, готовом продукте и флегмовым числом. Рабочая линия нижней части колонны проходит через точки пересечения рабочей линии верхней части колонны с ординатой точки  $x_F$  и диагонали с ординатой точки  $x_W$ . Число теоретических тарелок определяется путем построения ступенчатой линии между линией равновесия и линиями рабочих концентраций в пределах от  $x_W$  до  $x_D$  (рис. 2) [3].

Влияние внешних параметров на изменение теплового баланса колонны отражается на диаграмме изменением положения (наклона) рабо-

чих линий. При увеличении подачи исходной смеси увеличивается наклон нижней рабочей линии, при этом незначительно увеличивается количество дистиллята, и качество нижнего продукта ухудшается. Уменьшение температуры исходной смеси приводит к увеличению наклона нижней рабочей линии, что также снижает качество разделения.

В результате работы на примере разделения бинарной смеси бензол – толуол изучено влияние изменения подачи исходной смеси на состав и расход дистиллята и кубового остатка. Рассмотрено влияние изменения энтальпии на работу ректификационной колонны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. М: Химия, 1978. 280 с.
2. *Перри Дж.* Справочник инженера-химика. Т. II / пер. с англ. под ред. Н.М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. М.: Химия , 1968. 504 с.
- 3 *Йоффе И.Л.* Проектирование процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1991. 352 с.

## СЕКЦИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ»

УДК 614.7

### ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

**А.В. Андриянова, И.Н. Захарова, С.З. Калаева, В.М. Макаров**

Научный руководитель – С.З. Калаева, канд. техн. наук;  
В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Одним из возможных путей решения проблемы утилизации промышленных отходов является использование их в качестве сырья при производстве магнитных жидкостей (МЖ). Высокая устойчивость МЖ достигается путем введения определенного количества стабилизатора. Приведены результаты исследования по подбору стабилизаторов, повышающих устойчивость МЖ, полученных с использованием промышленных отходов.*

**Ключевые слова:** отходы, магнитная жидкость, магнетит, стабилизатор, магнитные свойства.

### GETTING A STABLE MAGNETIC LIQUIDS FROM INDUSTRIAL WASTE

**A.V. Andriyanova, I.N. Zakharova, S.Z. Kalaeva,  
V.M. Makarov**

Scientific Supervisor – S.Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences;  
V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*One of the possible solutions to the problem of disposing of industrial wastes is through their use as raw materials in the production of magnetic fluids (MF). The high stability of mg is achieved by introducing a certain amount of stabilizer. The results of the study on the selection of stabilizers that increase stability of mg obtained with the use of industrial waste.*

**Keywords:** wastes, ferrofluid, magnetite, stabilizer, magnetic properties.

Защита окружающей среды, поддержание экологической обстановки заставляет современных производителей задумываться о безопас-

ной и эффективной утилизации разнообразных шлаков и отходов производства. В их число входят и гальванические отходы, оказывающее негативное влияние на природу из-за высокого уровня содержания токсинов. Гальванические шламы являются одним из наиболее опасных видов производственных отходов. На сегодняшний день утилизация гальваншламов не превышает 3 % от общего объема их образования (14 млн тонн в год в масштабах РФ), а все остальное вывозится на необорудованные полигоны и накопители (площадью до 10 тыс. га), являющиеся явными или потенциальными источниками экологической опасности.

Еще одним источником образования токсичных отходов является металлургия, которая считается одной из основных отраслей народного хозяйства. Она обеспечивает сырьем многие другие отрасли промышленности. Черные и цветные металлы нужны почти повсюду. В черной металлургии ежегодно образуются миллионы тонн железосодержащих отходов в виде окалины, шлаков, пыли. Около 50-55 % отходов металлургии либо накапливаются в отвалах и отстойниках, либо безвозвратно теряются вне предприятий.

Отходы обогащения (хвосты), образующиеся на поверхности земли при разработке месторождений полезных ископаемых, имеют в своем составе до нескольких десятков процентов соединений железа. В настоящее время данные отходы складываются и образуют терриконы – холмы конусообразной формы искусственного происхождения. Терриконы наносят немалый вред окружающей среде. Так, они видоизменяют естественные ландшафты, загрязняют грунты и подземные воды, нарушают привычные условия жизни местной фауны.

Одним из возможных путей решения проблемы утилизации перечисленных отходов является использование их в качестве сырья при производстве магнитных жидкостей (МЖ) [1-2].

Магнитные жидкости представляют собой высокоустойчивые коллоидные растворы магнитных наночастиц в некоторой жидкостноносителе (воде, углеводородных средах, минеральных и кремнийорганических маслах и т.п.). На свойства МЖ большое влияние оказывает выбор дисперсного магнетика, в качестве которого используются магнетит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ферриты-шпинели ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ), ферриты-гранаты ( $\text{MFe}_5\text{O}_{12}$ ), а также переходные металлы, высокодисперсное железо, никель, кобальт. Дисперсные частицы, вследствие малости их размеров (5-100нм), находятся в интенсивном броуновском движении, что обеспечивает седиментационную устойчивость магнитных коллоидов. Для агрегативной устойчивости коллоидных систем с магнитными частицами необходимо, чтобы сближение частиц вызывало появление сил отталкивания между ними. Это достигается путем введения в МЖ определенного количества стабилизатора – поверхностно-активного вещества (ПАВ). Образованный на

поверхности частиц молекулами ПАВ адсорбционный слой создает структурно-механический барьер, препятствующий укрупнению частиц из-за их слипания. Обычно в качестве ПАВ используют вещества, состоящие из полярных органических молекул, строение которых характеризуется наличием короткой функциональной группы (щелочной, кислотной и др.) и длинной хвостовой цепочки (углеводородной, фторуглеродной и др.) [3].

Магнитные жидкости являются перспективным материалом для применения в различных областях промышленности, техники, биологии и медицине. Но широкое применение в ряде рекомендуемых перспективных направлений ограничивается дефицитностью МЖ из-за ее высокой стоимости ( $\approx 1000$  \$ за литр) вызванной требованиями к чистоте используемого сырья, что делает весьма актуальными работы по поиску его заменителей. Замена «чистых» компонентов для получения МЖ железосодержащими отходами (ЖСО) позволяет не только резко снизить стоимость МЖ, но и одновременно является способом утилизации этих весьма токсичных отходов.

Для получения МЖ необходимы, по меньшей мере, три компонента: жидкая основа (или, иными словами, жидкость-носитель), магнитные частицы коллоидных размеров (магнетит) и стабилизатор, препятствующий слипанию коллоидных частиц. Каждый компонент должен удовлетворять определенным требованиям, только при этом условии можно получить магнитную жидкость, пригодную для использования в конкретном техническом устройстве. [4]

Технология получения МЖ состоит из двух основных стадий:

1. Получение высокодисперсных частиц магнетита (дисперсной фазы МЖ).

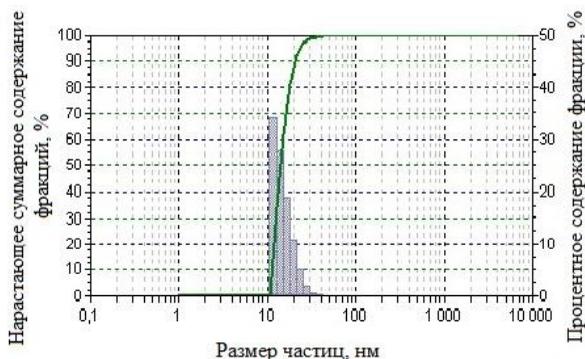
2. Стабилизация магнетита в жидкости-носителе с использованием ПАВ, предотвращающего агрегацию частиц магнетита в жидкости-носителе и обеспечивающего устойчивость МЖ.

Высокодисперсные частицы магнетита в нашей работе мы получали с использованием различных железосодержащих отходов: гальваношлам ЯЗДА (МЖ-1), пыль с газоочистки ОАО «Северсталь» (МЖ-2), отход производства оленегорского ГОК (МЖ-3).

Определен размер частиц на лазерном анализаторе частиц «Nanotrac» (рис. 1).

Как видно из рис. 1 средний размер частиц находится в пределах от 10 до 20 нм.

Для стабилизации магнетита в жидкости-носителе (керосине) мы использовали различные стабилизаторы. Свойства полученных магнитных жидкостей на керосиновой основе с использованием различных стабилизаторов представлены в табл. 1.



**Рис. 1. Диаграмма зависимости нарастающего суммарного и процентного содержания фракций от размера частиц, полученных из гальваношлама**

**Таблица 1. Свойства полученных магнитных жидкостей**

Номер образца	Стабилизатор	Стабильность, сут.	Плотность МЖ $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Объемная доля магнетита $\omega$ , %	Намагниченность насыщения $I_s$ , кА/м
МЖ-1	Хромин	30	1070	9,0	7,40
МЖ-2		30	1120	10,4	9,00
МЖ-3		38	1060	8,3	10,20
МЖ-1	ОП-10	65	1030	7,8	6,53
МЖ-2		69	1050	7,6	6,50
МЖ-3		74	980	6,9	7,70
МЖ-1	Стеариновая кислота	90	893	3,5	8,05
МЖ-2		110	950	5,2	8,60
МЖ-3		110	980	6,5	9,20
МЖ-1	Олеиновая кислота	210 н/в	940	4,9	5,00
МЖ-2		248 н/в	907	3,9	10,00
МЖ-3		360 н/в	1100	10,5	19,35
МЖ-1	Олеат натрия	210 н/в	980	6,1	8,59
МЖ-2		185 н/в	1010	7,3	12,53
МЖ-3		262 н/в	950	4,5	11,00

Как видно из табл. 1 полученные МЖ с использованием в качестве стабилизатора хромаина, ОП-10, стеариновую кислоту расслоились в течение 30-110 сут, а с использованием олеиновой кислоты и олеата натрия имеют высокую устойчивость и стабильны по н/в. Высокими магнитными характеристиками обладают МЖ из полученные из отхода ОАО «Северсталь» (МЖ-2) и отхода производства оленегорского ГОК (МЖ-3). Намагниченности насыщения этих МЖ удовлетворяют требованиям ТУ

2499-002-02069421-2009 использования их в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов, так как намагниченность насыщения более 10 кА/м.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калаева С.З.* Магнитные жидкости из отходов производства / С.З. Калаева, В.М. Макаров, А.М. Шипилин // Экология и промышленность России. 2002. Сентябрь. С.15-16.
2. *Калаева С.З.* Разработка нанотехнологий утилизации железосодержащих отходов в магнитные жидкости // Изв. ТулГУ. Естественные науки. Сер. Науки о Земле. 2009. Вып. 5. С. 73-76.
3. *Такетоми С.* Магнитные жидкости: пер. с япон. / С. Такетоми, С. Тикадзуми. М.: Мир, 1993. 272 с.
4. Стабилизация магнитной жидкости / А.В. Андриянова, С.З. Калаева, В.М. Макаров, И.Н. Захарова // Шестьдесят девятая всерос. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. 20 апреля 2016 г., Ярославль: сб. материалов. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2016. С. 414-418.

## МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

**Е.В. Батакова, Е.А. Фролова**

Научный руководитель – Е.А. Фролова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены методы разделения эмульсии вода-нефть: химический, термический, электрический и физический.*

*Ключевые слова: эмульсия, нефть, вода, разделение*

## METHODS OF DESTRUCTION OF OIL EMULSIONS

**E.V. Batakova, E.A. Frolova**

Scientific supervisor – E.A. Frolova, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The methods of separation of the emulsion water-oil: chemical, thermal, electrical and physical.*

*Keywords: emulsion, oil, water, separation*

В процессе добычи, транспортировки и переработки нефти, значительное количество нефти поступает на очистные сооружения в виде эмульсии или в реки, озера и моря. С другой стороны, за счет неполного разделения эмульсий большие количества нефти теряется. Из-за растущего объема промышленных отходов нарушается экологическое равновесие многих озер и рек.

Отдельной проблемой при очистке сточных вод является проблема разделения устойчивых эмульсий. Одной из важнейших характеристик эмульсий является диаметр капель дисперсной фазы, так как от него зависит скорость их осаждения. Существует целый ряд процессов для очистки таких сточных вод. В настоящее время для разделения эмульсий существует четыре различных метода: реагентный (применение деэмульгатора), термический, электрический и физический (аппаратный).

*Химические методы* основаны на использовании деэмульгаторов. Деэмульгаторы – это поверхностно-активные вещества, которые адсор-

бируются на поверхности глобул воды и образуют адсорбционный слой со значительно меньшей механической прочностью, что облегчает слияние капель и способствует разрушению нефтяных эмульсий. Эти вещества предназначены для слияния и выделения капель воды из нефти. Эффект деэмульсации зависит от интенсивности перемешивания деэмульгатора с эмульсией и температуры смеси. Подача деэмульгаторов проводится дозировочными насосами.

**Термические методы** – деэмульгирования нефти ускоряется при ее подогреве. С повышением температуры возрастают Ван-дер-Ваальсовы силы, усиливается броуновское движение, вероятно, увеличивается скорость химической адсорбции и уменьшается вязкость эмульсии. *Следовательно, уменьшается прочность бронирующего слоя и ускоряет процесс деэмульгирования.*

**Физические методы** могут использовать гравитационную силу (отстойники), центробежную силу (гидроциклоны и промышленные центрифуги), капиллярные силы (коалесцирующие фильтры), а также мембранные явления. *Центрифугирование* производят в специальных устройствах (центрифугах) используя возникающую в них силу инерции для разделения нефти и воды, как жидкостей, имеющей различные плотности. Разделение водонефтяных эмульсий в центрифугах - исключительно эффективный метод, который пока еще не нашел практического применения.

В настоящее время имеются установки гравитационного разделения нефтяной эмульсии под давлением.

**Фильтрация** применяется для расслаивания нестойких эмульсий при пропускании их через фильтрующий (коалесцирующий) слой, выполненный из гравия, битого стекла, древесных и металлических стружек, стекловаты и других материалов.

В научно-технической литературе имеются данные о разделении устойчивой водонефтяной эмульсии на коалесцирующим фильтре с насадками на основе целлюлозы. Исследованы факторы, влияющие на эффективность процесса разделения: пористость фильтрующих материалов, структуры материала, скорость потока, высота слоя насадка, размер пор. Показано, что насадка из целлюлозы обладает одновременно гидрофильными и гидрофобными свойствами. Для обеспечения эффективности разделения, размер пор в выбранных фильтрующих материалах должен находиться в оптимальных пределах от 10 до 100 мкм. Показано, как скорость потока и высота слоя насадки влияют на разделение. Установлено, что для достижения полного разделения эмульсии, высота слоя насадки должна быть не меньше размера зоны, в которой происходит полное разделение эмульсии.

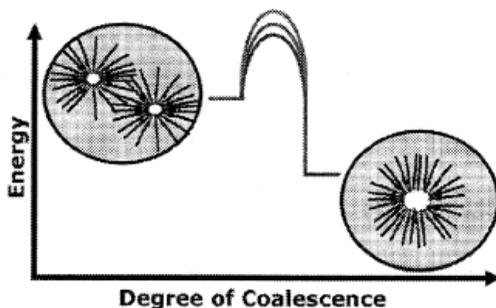


Рис. 1. Деэмульсация нефти

Деэмульсация нефтей при помощи фильтров основана на принципе селективного (избирательного) смачивания.

Конструктивно фильтры представляют собой колонные аппараты, с коалесцирующим заполнением, размеры которых зависят от объема прокачиваемой эмульсии. Нагретая эмульсия вводится в нижней части колонны, нефть отводится через верх колонны, а вода сбрасывается снизу. Как самостоятельный процесс фильтрация не применяется, а используется в сочетании с теплхимическими методами (табл. 1).

Таблица 1. Классификация методов воздействия на нефтяные эмульсии

Стадии процесса	Характеристика стадии процесса	Применяемые методы
I	Разрушение бронирующих оболочек	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Использование химических реагентов</li> <li>· Нагрев эмульсии</li> <li>· Перемешивание</li> <li>· Применение электростатических полей и полей промышленной частоты</li> <li>· Применение высокочастотных и сверхвысокочастотных колебаний</li> </ul>
II	Укрупнение капель	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Электрические поля</li> <li>· Применение коалесцирующих насадок</li> <li>· Промывка в слое пресной воды</li> <li>· Применение акустических волн</li> <li>· Магнитное поле</li> </ul>
III	Разделение фаз	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Отстаивание</li> <li>· Центрифугирование</li> </ul>

*Мембранные методы.* Широкие возможности мембранных процессов делают их весьма перспективными для решения проблемы разделения разбавленных эмульсий, переработка которых другими методами затруднена. Мембранные методы имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами: возможность разделения устойчивых разбавленных эмульсий, безреагентность, высокая степень очистки, возможность повторного использования продуктов. Спецификой процесса является коалесценция капель в примембранном пространстве из-за поляризационных процессов: капли малого размера объединяются в большие и приобретают способность деформироваться. За счет этого под воздействием рабочего давления они могут «продавливаться» через поры мембраны и это уменьшает чистоту очистки.

*Электрические методы* – между дисперсионной средой и поверхностью диспергированных в ней частиц существует разность потенциалов. При воздействии на эмульсию электрического поля диспергированные капли воды поляризуются и стремятся расположиться вдоль силовых линий поля, при этом капли вытягиваются, а противоположные заряды в капле смещаются к ее краям, возникают силы взаимного притяжения, в результате чего частицы дисперсной фазы соударяются друг с другом и сливаются в более крупные. Обработка эмульсии в электрическом поле не способствует полному ее расслоению, поэтому данный способ, как правило, применяют в сочетании с термохимическими методами разрушения эмульсий.

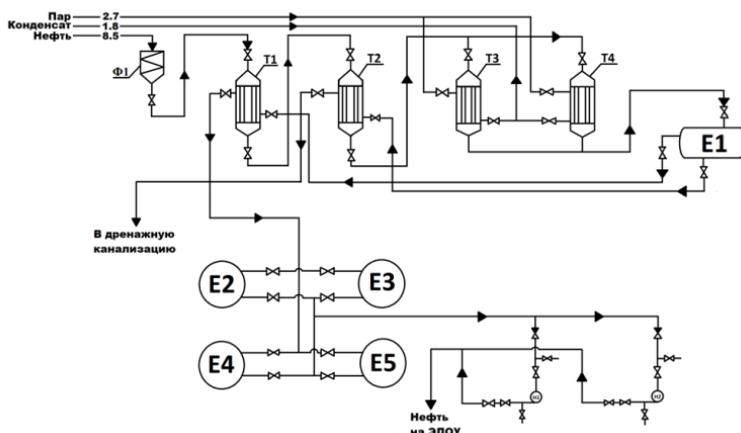
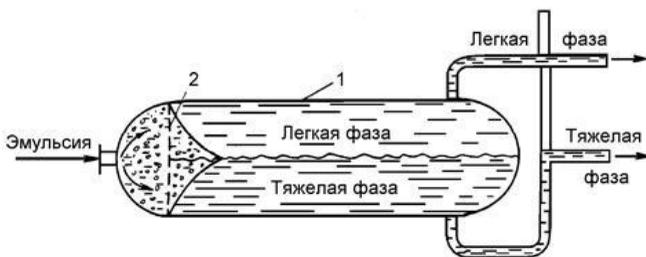


Рис. 2. Схема термического разделения нефтяной эмульсии

На Ярославском НПЗ имеется установка разделения нефтяной эмульсии термическим методом (рис. 2). Эмульсия последовательно нагревается в теплообменниках Т1-Т4 от 50 до 90 °С и затем направляется в емкость Е1 для разделения. Однако в нефтяном слое остается еще порядка 4 % мас. воды. Предлагается на входе в теплообменники поставить отстойник непрерывного действия перфррированными перегородками (рис. 3).



**Рис. 3. Отстойник с перфорированными перегородками**

В этом отстойнике в корпус 1 подается эмульсия, которая предварительно проходит через перфорированную перегородку 2. Перегородка служит для того, чтобы не было перемешивания эмульсии при вводе в аппарат. Движение эмульсии – ламинарное, а скорость течения не превышает нескольких миллиметров в секунду. В корпусе аппарата капли легкой фазы (если она дисперсная фаза) движутся вверх, где коалесцируют, образуя сплошной слой. Если дисперсной является тяжелая фаза, то капли тяжелой фазы движутся вниз, коалесцируя и образуя внизу сплошной тяжелой фазы. Таким образом, в отстойнике происходит расслаивание жидкостей. Легкая и тяжелая фазы отводятся из отстойника через соответствующие трубопроводы, как показано на рис. 3. У трубопровода для вывода тяжелой фазы предусмотрено соединение с атмосферой, препятствующее полному сливу жидкости.

Таким образом можно повысить степень разделения эмульсии и сократить потери нефти при переработке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frederick E.* Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2010. V.153, № 1-2. P. 30-36.
2. Разрушение нефтяных эмульсий [Электронный ресурс]. Режим доступа [http://info-neft.ru/index.php?action=full\\_article&id=277](http://info-neft.ru/index.php?action=full_article&id=277).

## СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПРОМЛИВНЕВЫХ СТОЧНЫХ ВОД

**Э.В. Галикова, О.П. Филиппова**

Научный руководитель – О.П. Филиппова, д-р тех. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются причины образования промливневых сточных вод, загрязняющие вещества в данной воде и их концентрации. Методы очистки.*

***Ключевые слова:** промливневая сточная вода, загрязняющие вещества, очистка.*

## METHODS FOR CLEANING UP INDUSTRIAL STORM WATER

**E.V. Galikova, O.P. Filippova**

Scientific Supervisor – O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The causes of the formation of industrial storm sewage contaminants in the water and their concentration. Methods for cleaning.*

***Keywords:** industrial and storm sewage, pollutants, cleaning.*

Сточные воды – это пресные воды, изменившие после использования в бытовой и производственной деятельности человека свои физико-химические свойства и требующие отведения.

По происхождению сточные воды могут быть классифицированы на следующие: бытовые, производственные и атмосферные.

Промливневые стоки - это сточные воды комбинированного происхождения, т.е. производственные и атмосферные.

Атмосферные сточные воды образуются в процессе выпадения дождей и таяния снега, как на жилой территории населенных пунктов, так и территории промышленных предприятий, АЗС и др. Часто эти воды называют дождевыми или ливневыми.

Производственные сточные воды различных отраслей промышленности существенно отличаются как по составу загрязняющих веществ, так и по их концентрации.

В сточных водах заводов черной металлургии по отдельным цехам содержится: взвешенных неорганических веществ 0,2-5 г/л; окалины 0,3-2 г/л; фенола 0,7-1 г/л, смол и масел 0,2-1,8 г/л.

В сточных водах целлюлозно-бумажных заводов взвешенных веществ содержится 400-2000 мг/л. Это преимущественно древесное волокно и целлюлоза. БПК сточных вод составляет 100-200 мг/л для общего стока сульфатных заводов и 0,8-2 г/л сульфитных.

В сточных водах текстильных предприятий содержится: взвешенных веществ 250-400 мг/л, моющих средств 50-120 мг/л, БПК их достигает 300-350 мг/л.

В сточных водах предприятий тяжелой индустрии содержатся в основном загрязнения минерального происхождения, а пищевой и легкой промышленности – загрязнения органического происхождения.

В дождевых водах содержится значительное количество нерастворенных минеральных примесей, а также загрязнения органического происхождения. БПК дождевых вод достигает 50-60 мг/л. Исследованиями установлено, что дождевые воды могут являться источниками загрязнения водоемов.

Естественно, такую воду нельзя сбрасывать в водоемы без предварительной очистки. Исходя из общих принципов охраны водных объектов в них запрещается сбрасывать:

- сточные воды, содержащие вещества или продукты трансформации веществ в воде, для которых не установлены ПДК или ориентированный допустимый уровень (ОДУ), а также вещества, для которых отсутствуют методы аналитического контроля;

- сточные воды, которые могут быть устранены путем организации бессточного производства, рациональной технологии, максимального использования в системах оборотного и повторного водоснабжения после соответствующей очистки и обеззараживания в промышленности, городском хозяйстве и для орошения в сельском хозяйстве;

- неочищенные или недостаточно очищенные производственные, хозяйственно-бытовые сточные воды и поверхностный сток с территорий промышленных площадок и населенных мест;

- сточные воды, содержащие возбудителей инфекционных заболеваний; опасные в эпидемическом отношении сточные воды могут сбрасываться в водные объекты только после соответствующей очистки и обеззараживания.

Существует механическая очистка промливневых сточных вод и физико-химическая.

Механическая очистка – это выделение из сточных вод находящихся в них нерастворимых грубодисперсных примесей, имеющих минеральную и органическую природу. Для этого применяются следующие методы:

- процеживание – задержание наиболее крупных загрязнений и частично взвешенных веществ на решетках и ситах;
- отстаивание – выделение из сточных вод взвешенных веществ под действием силы тяжести на песколовках (для выделения минеральных примесей), отстойниках (для задержания более мелких оседающих и всплывающих примесей), а также нефтеловушек, масло- и смолоуловителях. Разновидностью этого метода является центробежное отстаивание, используемое в гидроциклонах и центрифугах;
- фильтрование – задержание очень мелкой суспензии во взвешенном состоянии на сетчатых и зернистых фильтрах.

При неравномерном образовании производственных сточных вод перед подачей на очистные сооружения их усредняют по расходу и концентрации в усреднителях различной конструкции.

В последние годы область применения физико-химических методов очистки расширяется, а доля их среди других методов возрастает. К физико-химическим методам относятся:

- коагуляция;
- флокуляция;
- флотация;
- сорбция (адсорбция и абсорбция);
- экстракция;
- ионный обмен;
- диализ;
- мембранные процессы;
- эвапорация;
- выпаривание;
- кристаллизация;
- магнитная обработка;
- а также методы, связанные с наложением электрического поля (электрокоагуляция, электрофлотация, электродиализ и другие).

Эти методы используют для удаления из сточных вод тонкодисперсных взвешенных частиц (твердых и жидких), минеральных и органических веществ. Использование физико-химических методов имеет ряд преимуществ:

- возможность удаления из сточных вод токсичных, биохимически не окисляемых органических загрязнений.
- достижение более глубокой и стабильной степени очистки по сравнению с механической.

- меньшие размеры сооружений (по сравнению с механической очисткой).
- меньшая чувствительность к изменениям нагрузок.
- возможность полной автоматизации.
- более глубокая изученность кинетики процессов, происходящих при физико-химической очистке, а также вопросов моделирования, математического описания и оптимизации, что важно для правильного выбора и расчета аппаратуры.
- методы не связаны с контролем за деятельностью живых микроорганизмов в отличие от биохимической очистки.
- возможность рекуперации различных веществ.

Выбор того или иного метода (или нескольких методов, составляющих ступени очистки) проводят с учетом санитарных и технологических требований, предъявляемых к очищенным сточным водам с целью дальнейшего их использования, а также с учетом количества сточных вод и концентрации загрязнений в них, наличия необходимых материальных и энергетических ресурсов.

В Ярославле очисткой промливневых сточных вод занимается предприятие ОАО «Автодизель». На установку этого предприятия поступает промливневая сточная вода от трех предприятий: ОАО «Автодизель», ОАО «ЯЭМЗ» и ТЭЦ-2. В этой воде присутствует большое количество маслонефтепродуктов и взвешенных частиц.

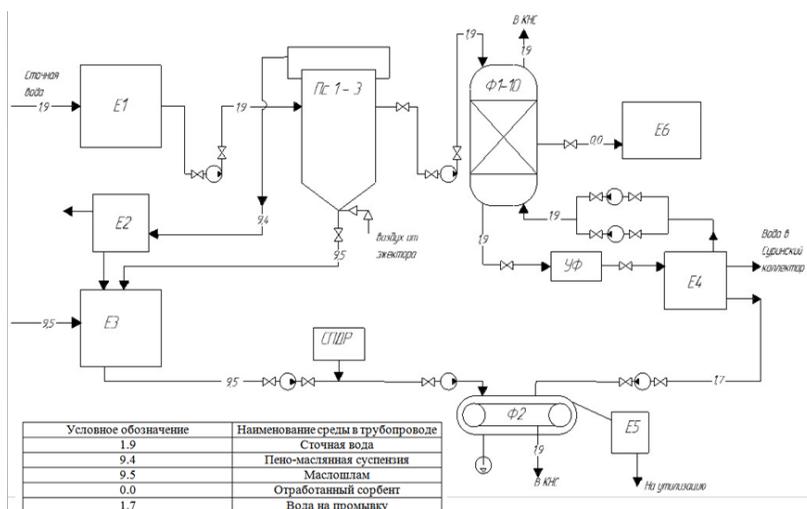


Рис. 1. Схема очистки промливневых сточных вод

Установка состоит из отстойника, нефтеловушки, трех флотаторов, десяти сорбционных фильтров, прибора для ультрафиолетовой очистки и фильтр-пресса.

Благодаря данному оборудованию удается очищать сточные воды до предельно допустимых концентраций (табл. 1).

**Таблица 1. Характеристика сточной воды до и после очистки**

Наименование компонента	Концентрация загрязнений, мг/дм <sup>3</sup>			
	Вода до очистки	Вода после флотации	После очистки на фильтрах	ПДК
Взвешенные вещества	250	30,0	9,0	9,25
Нефтепродукты	100	2,0	0,04	0,05

На сегодняшний день существует достаточно много методов очистки промливневых стоков. При выборе метода очистки, главным образом необходимо учитывать качественный и количественный состав загрязнений, расход воды, требования к составу очищенной воды и необходимую степень очистки.

Механические методы достигают 90% очистки сточной воды от примесей минерального происхождения. Но после такой очистки вода все равно остается достаточно загрязненной другими веществами, поэтому такая вода требует дополнительной физико-химической доочистки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесов Ю.Ф. Эксплуатации установки биологической очистки сточных вод молокозавода // Изв. вузов. Сер. Строительство. 2009. №11. С.83-87.
2. Логинова Е.В. Гидроэкология: курс лекций / Е.В. Логинова, П.С. Лопух. Минск: БГУ, 2011. 300 с.
3. Чебакова И. Б. Очистка сточных вод : учебное пособие. Омск : ОмГТУ, 2001. 84 с.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТА ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ**

**Г.И. Гусев, Н.М. Курачева, А.В. Демьяновская, А.А. Гушин**

Научный руководитель – А.А. Гушин, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет

*Представлены результаты исследований сорбционных свойств сорбента вермикулита марки ВСТ Сорб, таких как водопоглощение, влагосодержание, сорбционная емкость по нефтепродуктам и насыпная плотность, а также оценена возможность применения сорбента для очистки сточных вод от нефтепродуктов.*

**Ключевые слова:** вермикулит, очистка сточных вод, нефтепродукты, адсорбция

## **THE USE OF VERMICULITE SORBENT FOR WASTEWATER TREATMENT CONTAMINATED WITH OIL PRODUCTS**

**G.I. Gusev, N.M. Kuracheva, A.V. Demjanovskaja, A.A. Gushin**

Scientific Supervisor – A.A. Gushin, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

*The results of studies of the sorption properties the sorbent vermiculite brand VST Sorb, such as water absorption, moisture content, sorption capacity for oil products and bulk density as well as evaluated the possibility of using a sorbent for sewage treatment from petroleum products.*

**Keywords:** vermiculite, wastewater treatment, oil products, adsorption

В последние годы в связи с интенсивной индустриализацией общества резко обострилась проблема химического загрязнения окружающей среды, нередко приводящей к острым экологическим ситуациям и, как результат, к ухудшению здоровья населения [1].

Наиболее перспективным и экономичным способом очистки от органических загрязняющих веществ является сорбционный метод. В каче-

стве сорбента в данных исследованиях использовался сорбент вермикулитовой марки «ВСТ Сорб» (рис. 1).

Ранее нами была изучена сорбционная способность природных силикатных сорбентов [8], и возможность их регенерации в диэлектрическом барьерном разряде [9].

Целями данной работы являлось: оценка изменения величины сорбционной ёмкости от начальной концентрации раствора для вермикулитового сорбента; определение показателей влагосодержания и водопоглощения; определение насыпной плотности сорбента.



Рис. 1. Вермикулит марки ВСТ Сорб

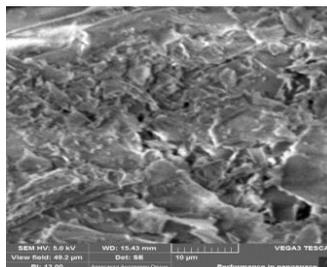


Рис. 2. Поверхность вермикулита

Исследование состояния поверхности сорбента осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 SBH с программным обеспечением (рис. 2). Она представлена крупными пластинчатыми частицами вытянутой формы, на их внешней поверхности наблюдаются более мелкие частицы с четкими скользящими контурами, а также участки выпуклой формы без четкой огранки контура. Характер покрытия неравномерный. Подобная структура и позволяет данному сорбенту обладать высокой сорбционной емкостью.

Построение изотермы адсорбции по нефтепродуктам (НП) для сорбентов включало в себя приготовление модельного раствора НП, (смесь моторного масла М-8В с дистиллированной водой); пропускание раствора НП через колонку с сорбентом (время пропускания раствора постоянно); измерение концентрации НП в растворе после пропускания.

Определение сорбционной ёмкости (мг/г) образца сорбента по формуле

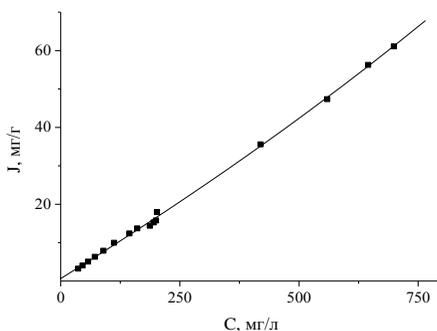
$$J_i = \frac{V_0 \times (C_{0,i} - C_i)}{m},$$

где  $J_i$  – сорбционная ёмкость, мг/г;  $V_0$  – объём пробы модельного раствора НП, пропущенный через сорбент, л;  $C_0$  и  $C$  – начальная и конечная концентрации НП соответственно, мг/л;  $m$  – масса образца сорбента, г.

Концентрация НП определялась флуориметрическим методом, (ПНД Ф 14.1:2:4.129–98).

Условия проведения экспериментов для построения изотермы адсорбции: диапазон начальной концентрации НП ( $C_0$ ) – 10–750 мг/л, объём пропускаемого модельного раствора НП ( $V_0$ ) – 100 мл, масса сорбента ( $m$ ) – 2 г.

Изменение величины сорбционной емкости вермикулита от начальной концентрации НП в растворе представлено на (рис. 3). Сорбционная емкость сорбента в исследуемом диапазоне начальной концентрации НП в модельном растворе достигает 60,9 мг/г и не достигает максимума. Можно сделать вывод, что сорбент можно использовать для очистки сточных вод от НП, несмотря на его гидрофильность, как при высоких концентрациях НП в растворе, так и при низких, когда очистка загрязненных вод затруднительна.



**Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости ВСТ Сорб от начальной концентрации НП в растворе**

Оценка значения величины насыпной плотности проводилась в соответствии с ГОСТ 16190–70. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Объекты исследования и их характеристики**

Название	Максимальная сорбционная емкость в измеряемом диапазоне концентраций, мг/г	Влаго-содержание, %	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, г/г
ВСТ Сорб	60,9	0,52	112	5,61

Насыпная плотность сорбента ВСТ Сорб составила 112 кг/м<sup>3</sup>. Столь низкая величина насыпной плотности делает невозможным использование данного сорбента в адсорбционных установках (плотности сорбентов в адсорбере 400-500 кг/м<sup>3</sup>).

Важным критерием подбора сорбентов для адсорбционных установок является их водопоглощение и влагосодержание. Установление степени влажности сорбентов имеет важное значение, поскольку при влажности более 5 % изменяются свойства сорбента при его хранении и транспортировании.

Величина водопоглощения определяется отношением массы поглощенной воды к массе сорбента, потраченного на сорбцию:

$$B = T_{\text{погл}} - T_{\text{сорб}} / T_{\text{погл}}$$

где  $T_{\text{погл}}$  – масса сорбента с поглощенной водой, г;  $T_{\text{сорб}}$  – масса сорбционного материала, г;  $B$  – водопоглощение, г/г.

Влагосодержание сорбентов определялось в соответствии с ГОСТ 12597–67. Стаканчик с навеской сорбента помещали в сушильный шкаф при температуре 110 °С и высушивали в течение часа. Массовую долю воды измеряли по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \%$$

где  $m$  – масса стаканчика, г;  $m_1$  и  $m_2$  – масса стаканчика с сорбентом до и после прокаливания соответственно, г. Влагосодержание сорбента ВСТ Сорб находится на допустимом уровне (ГОСТ 12597–67) и не превышает 1 %. Величина водопоглощения высока (5,61 г/г), что говорит о том, что данный сорбент менее эффективен при сорбции НП, растворенных в воде, чем их нерастворенной фракции, так как не обладает гидрофобными свойствами.

По результатам исследований можно сделать вывод, что сорбент ВСТ Сорб обладает высокой нефтепоглощающей способностью, однако из-за низкой насыпной плотности, и из-за его гидрофильных свойств применение данного сорбента для очистки сточных вод от НП нецелесообразно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ильсова Р.Р.* «Изучение сорбционных свойств природного минерала вермикулита по отношению к ионам хрома (VI) и молибдена (VI)» / Р.Р. Ильсова, Р.Д. Ахунов, Ю.В. Силантьева // Сб. ст. «Инновации, технологии, наука» Междунар. науч.-практ. конф.. Пермь, 2017. С. 19
2. *Скрябина О.А.* Минералогический состав почв и почвообразующих пород: учеб. пособие. Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2010. 120 с.
3. Оценка эффективности восстановления диатомита, загрязненного нефтепродуктами, с использованием ДБР / Г.И. Гусев, А.А. Гушин, Н.М. Курачева, Е.Ю. Квиткова // Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов: сб. докл. III Междунар. молодежной науч. конф. Белгород, 2015. С. 51-54.
4. Оценка возможности многократного использованного диатомита, загрязненного нефтепродуктами, восстановленного в диэлектрическом барьерном разряде / Г.И. Гусев, А.А. Гушин, Н.М. Курачева, Е.Ю. Квиткова // Наука и инновации в технических университетах: матер. Девятого Всерос. форума. СПб., 2015. С. 128-129.

## НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В МЕХАНИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

**Е.С. Дыкина, Е.А. Фролова**

Научный руководитель – Е.А. Фролова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается новое оборудование для очистки сточных вод от механических примесей и нефте-маслопродуктов.*

**Ключевые слова:** механическая очистка сточных вод, нефтеловушка, коалесцентный модуль, тонкослойный отстойник, графеновый фильтр.

## A NEW DIRECTION IN THE MECHANICAL TREATMENT OF WASTE WATERS

**E.S. Dikina, E.A. Frolova**

Scientific Supervisor – E.A. Frolova, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

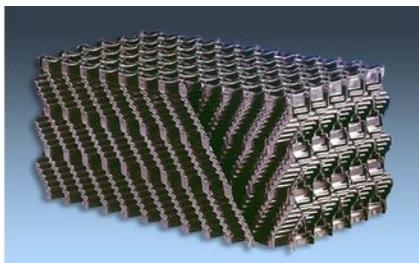
*Is considered new equipment for wastewater treatment from mechanical impurities and oil masloprodukt.*

**Keywords:** mechanical wastewater treatment, netailovka, coalescence module, thin-layer sedimentation tank, a graphene filter.

Механическая очистка применяется для выделения из сточных вод нерастворенных минеральных и органических примесей. Как правило, она является методом предварительной очистки и предназначена для подготовки сточных вод к биологическим или физико-химическим методам очистки. В результате механической очистки обеспечивается снижение взвешенных веществ до 90 %, а органических веществ до 20 %. В состав сооружений механической очистки входят решетки, различного вида ловители, отстойники, фильтры.

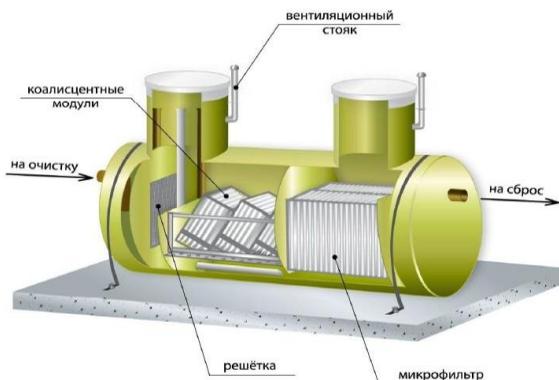
Механическая очистка является самым дешевым и необходимым способом очистки сточной воды. Однако в настоящее время используются громоздкие сооружения типа песколовок и нефтеловушек, выполненных из железобетона. Современные предприятия и фирмы химического машиностроения выпускают компактное оборудование, выполнен-

ное из металла и сочетающее в себе и решетку, и отстойник и нефтеуловитель. Такая нефтеловушка снабжена коалесцентным модулем (рис. 1). Модули изготавливаются из прочного поливинилхлорида без дополнительных пластификаторов. Этот материал стоек к большинству растворимых веществ, встречающихся в городских и промышленных сточных водах, обладает высокой устойчивостью к воздействию микроорганизмов, химических реагентов, содержащихся в хозяйственно-бытовых стоках. Срок службы 25 лет.



**Рис. 1. Коалесцентный модуль**

Коалесцентный модуль обеспечивает отделение всплывающих частиц нефтепродуктов размером более 0,2 мм и отделение более легких, чем  $1500 \text{ кг/м}^3$ , взвешенных веществ. Модули представляют собой тонкие гофрированные пластины из ПВХ. Благодаря своей конструкции модули способствуют укрупнению частиц нефти и масла, и ускоряют их всплытие. Применение коалесцентного модуля позволяет увеличить производительность нефтеловушки в 1,4 раза (за счет большей площади поверхности модулей).



**Рис. 2. Нефтеловушка**

### **Принцип работы нефтеловушки:**

- Оседание. В зоне отстаивания происходит частичное разделение крупных и мелких взвесей, мусора и других частиц. В зависимости от модификации агрегата, аппарат может быть снабжен дополнительными фильтрами, такими как пескоуловитель.
- «Слипание» мелких капель нефтепродуктов происходит во втором отсеке, благодаря специальному коагисцентному фильтру. Мелкие взвеси объединяются в более крупные, образуя маслянистую пленку на поверхности сточных вод. Установленные датчики просигнализируют о высоком уровне всплывших нефтяных отходов, которые необходимо убрать с поверхности.
- Окончательная очистка вод производится с помощью сорбционных фильтров, которые пропускают обработанную жидкость в канализационный сток.

В современных технологиях очистки нефте- масло продуктов стали широко использоваться тонкослойные отстойники. Тонкослойные отстойники, применяют для средней и глубокой очистки сточных вод от взвешенных веществ и нефтепродуктов. Процесс осаждения примесей происходит в малом по толщине слое воды внутри тонкослойного модуля с наклонными элементами. Такая конструкция позволяет быстрее осадить взвесь, а собранные примеси самотеком сползают по уклону в зону хлопьеобразования и уплотнения осадка.

Для тонкослойного отстаивания необходимо добиться ламинарного тока сточной воды. Число Рейнольдса для отстойника прямоугольной формы должно быть  $Re < 700$ , для круглого отстойника:  $Re < 500$ .

Конструкция тонкослойного отстойника — круглое или прямоугольное сооружение, разделенное внутри на отдельные слои (ярусы) при помощи наклонных параллельных пластин. Отстаивание воды происходит в каждой секции тонкослойного модуля, а наклонные пластины служат для удаления собранного осадка. Угол наклона пластин тонкослойного модуля во многом влияет на эффективность очистки стоков в отстойнике. Оптимальная величина в пределах  $45-60^\circ$ . При меньшем угле наклона ярусы зашламливаются, и возникает необходимость их часто промывать. При большом угле наклона пластин осадок слишком быстро сползает, что может вызвать нежелательные эффекты.

Материал для тонкослойных модулей отстаивания — мягкие или полужесткие полимерные пленки, объединенные в сотовую конструкцию. Тонкослойные отстойники в виде полок изготавливаются из жестких листовых материалов. Размеры тонкослойного модуля принимаются от  $1 \times 1$  м до  $1,5 \times 1,5$  м. Такие размеры оптимальны с точки зрения удобства монтажа и эксплуатации. Высоту каждого ячеистого элемента в поперечнике принимают от 3 до 5 см.

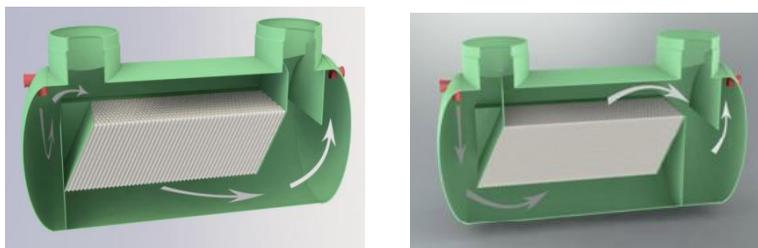


Рис. 3. Тонкослойные отстойники

Кроме новых аппаратов для очистки воды от механических примесей и нефте-маслопродуктов разработаны новые сорбенты. Одним из таких материалов является сорбент, разработанный академиком РАН В.И. Петриком - углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР). Он впервые в мире смог создать четвертую модификацию углерода, не встречающуюся в природе. Он создал углеродный нанослой - это слой, толщина которого составляет около  $10^{-9}$  степени метра. Такой углеродный слой атомарной толщины называют **графеном**.

Графеновый сорбент химически инертен, электропроводен, гидрофобен (краевой угол смачивания более 90 градусов), устойчив к агрессивным средам, экологически чист. Содержание углерода не менее 99,5%, насыпная плотность – 5-10 кг/м<sup>3</sup> (в зависимости от способа изготовления). Удельная поверхность – 700-1300 м<sup>2</sup>/г. Удельный объем пор графенового сорбента – 30-60 см<sup>3</sup>/г. Диапазон рабочих температур: от минус 60 °С до +3000 °С. Возврат присоединённого вещества – до 98%.

Сорбционные свойства графенового сорбента. Для того чтобы очищать воду от примесей, графеновый сорбент в фильтрующих устройствах должен быть уплотнён. В результате получается как бы объёмная мембрана, ячейки которой имеют наноразмеры. Эти ячейки пропускают молекулы воды, все натуральные соли и микроэлементы и большинство истинных растворов. Лучше всего удерживаются примеси, родственные по химическому составу (основа – углерод), например, нефтепродукты и эфирорастворимые вещества. Очень важно, что графеновый сорбент не вступает в химические реакции с сорбируемыми веществами, иными словами, в отфильтрованной воде не может быть никаких веществ, которых не было на входе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Очистка стоков в тонкослойном отстойнике [ Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.vo-da.ru](http://www.vo-da.ru)
2. Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov [et. al.] // PNAS. 2005. **102**. P. 10451.
3. Коалесцентные модули [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.eurassia-group.ru](http://www.eurassia-group.ru)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АДсорбЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

**А.К. Ермилова, С.Д. Тимрот**

Научный руководитель – С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Разработана методика оценки эффективности поглощения органических примесей углеродной тканью на модельном загрязнителе – уксусной кислоте, использована методика титриметрического анализа уксусной кислоты. Установлена высокая эффективность углеродной ткани при поглощении уксусной кислоты; доказано, что по мере увеличения количества пропускаемой воды эффективность очистки воды с помощью углеродного волокна постепенно снижается; определена высокая эффективность очистки воды от органических соединений с помощью берёзового активированного угля.*

**Ключевые слова:** органические соединения, адсорбция, углеродная ткань, берёзовый активированный уголь

## **USE OF DIFFERENT ADSORBENTS FOR WATER TREATMENT FROM ORGANIC COMPOUNDS**

**A.K. Ermilova, S.D. Timrot**

Scientific supervisor – S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The aim of the work is to evaluate the efficiency of water purification from organic compounds using various adsorbents. A method for estimating the efficiency of the absorption of organic impurities by carbon cloth on a model pollutant (acetic acid) was developed, and a method for titration of acetic acid was used. The high efficiency of carbon fabric is established when acetic acid is absorbed; it is proved that the more water is passed through the carbon fiber, the less the efficiency of water purification. The high efficiency of water purification from organic compounds with the help of birch activated charcoal.*

**Keywords:** organic compounds, adsorption, carbon cloth, birch activated carbon.

Обеспечение сохранения гидросферы – важная задача современных исследователей.

Загрязнителем водоема может быть любой физический агент, химическое вещество или биологический вид, который попадает в водную среду или возникающий в ней в количествах, выходящих за обычные пределы естественных колебаний или среднего природного роста.

Химическое загрязнение - самое распространенное и стойкое. Оно может быть органическое, неорганическое, токсичное и нетоксичное. Наиболее популярным способом очистки воды от органических соединений является очистка с помощью активированного угля. Современным способом очистки воды от органических соединений является использование углеродного волокна.

Цель работы: проверить эффективность очистки воды от органических соединений с помощью различных адсорбентов.

Углеродное волокно — материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 5 до 15 мкм, образованных преимущественно атомами углерода. Атомы углерода объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу.

Углеродные волокна обладают рядом уникальных свойств: исключительно высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью, хорошей электропроводностью, высокой сорбционной способностью, химической и биологической инертностью. В качестве модельного органического вещества – загрязнителя была выбрана уксусная кислота.

На первом этапе загрязнённая вода пропусклась через углеродное волокно. Преимуществом использования углеродного волокна является возможность его регенерации (кипячением). Активность волокна после регенерации уменьшается незначительно. Полученные данные приведены в таблице 1. Таким образом, волокно может быть использовано многократно.

**Таблица 1. Характеристики адсорбента до и после регенерации**

Объём пропущенной воды, мл	Концентрация загрязнителя после очистки, мг/дм <sup>3</sup>		Активность исследуемого сорбента, %	
	Исходное волокно	Регенерированное волокно	Исходное волокно	Регенерированное волокно
0	-		-	
20	25,20	33,60	99,90	98,10
40	33,60	42,00	98,10	97,60
60	42,00	42,00	97,70	97,60
80	42,00	50,40	97,70	97,20
100	42,00	50,40	97,70	97,20
120	50,40	67,20	97,20	96,30
140	50,40	75,60	97,20	95,80
160	67,20	84,00	96,30	95,00
190	84,00	84,00	95,00	95,00
220	92,40	92,40	94,90	94,90

На втором этапе были исследованы следующие сорбенты: два вида активированного угля (БАУ и из противогазной коробки ГП-4У), активированный уголь в таблетках, силикагель. Эффективность очистки угля из противогазной коробки ГП-4У достаточно высока, но полнота очистки (92,6%) достигается за очень длительное время (7 суток) по сравнению с другими сорбентами. Данные приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Сорбционная активность угля из противогазной коробки**

Время, мин	Концентрация загрязнителя после очистки, мг/дм <sup>3</sup>	Активность исследуемого сорбента, %
0	60,90	-
5	56,70	6,90
10	44,10	27,59
20	25,20	58,62
35	21,00	65,52
45	11,76	80,69
80	7,56	87,59

Наиболее эффективным адсорбентом является берёзовый активированный уголь (БАУ). За пять минут адсорбции достигается эффективность свыше 90% (таблица 3)

**Таблица 3. Сорбционные характеристики БАУ**

Время, мин	Концентрация загрязнителя после очистки, мг/дм <sup>3</sup>	Активность исследуемого сорбента, %
0	55,86	-
5	4,62	91,73
10	4,20	92,48
20	2,94	94,74
30	2,10	96,24
40	1,26	97,74

В работе исследовалась эффективность других адсорбентов: силикагеля и активированного угля в таблетках «Медисорб». Очистка с помощью силикагеля оказалась неэффективной, а при очистке воды с помощью угля, вода загрязнялась частицами сорбента.

#### Выводы:

1. Разработана методика оценки эффективности поглощения органических примесей углеродной тканью на модельном загрязнителе – уксусной кислоте.

2. Установлено высокая эффективность углеродной ткани при поглощении уксусной кислоты, высокая эффективность очистки воды от органических соединений с помощью берёзового активированного угля

3. Установлено, что по мере увеличения количества пропускаемой воды эффективность очистки воды с помощью УВ постепенно снижается

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лизановская И.Н.* Голубое Богатство. Ярославль: Яросл. кн. изд-во, 1959. С. 84–97.
2. *Федорова А.И.* Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.И. Федорова, А.Н. Никольская. М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2003. 288 с.
3. Водоподготовка: справочник / под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
4. СанПин 2.1.4.1074-01.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ СЕРОВОДОРОДА

**И.М. Задворнов, Е.А. Фролова**

Научный руководитель – Е.А. Фролова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

Рассматриваются основные процессы утилизации сероводорода, образующегося при переработке различных видов топлива

**Ключевые слова:** абсорбция, адсорбция, термическое и каталитическое окисление

## MODERN METHODS OF DISPOSAL OF HYDROGEN SULFIDE

**I.M. Zadvornov, E.A. Frolova**

Scientific Supervisor – E.A. Frolov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the main recycling processes of hydrogen sulfide from processing various types of fuel*

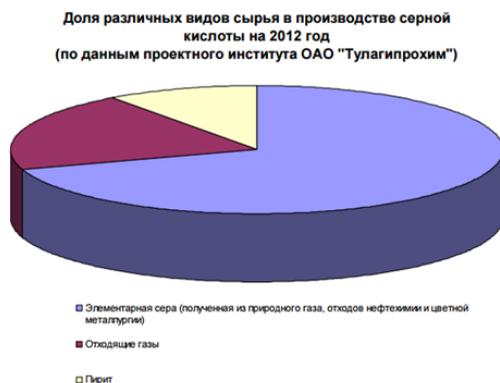
**Keywords:** absorption, adsorption, thermal and catalytic oxidation

В последние десятилетия в общественном сознании экологические проблемы занимают ведущее место. Это связано с ростом производства и с усиливающимся его воздействием на окружающую среду, что требует осмысления происходящих процессов, выработки тактики и стратегии постановки научных исследований и их практической реализации.

Около 80 % от общего объема сырья для производства серы и серной кислоты приходится на долю отходящих газов различных отраслей, содержащих сероводород и оксиды серы. Сероводород действует раздражающе на дыхательные пути и глаза. ПДК в воздухе рабочей зоны  $10 \text{ мг/м}^3$ , в атмосферном воздухе  $0,008 \text{ мг/м}^3$ . Перед выбросом в атмосферу газы должны быть утилизированы или обезврежены. Ввиду высокой токсичности  $\text{H}_2\text{S}$  существуют требования 100%-ной переработки промышленных газов, в состав которых входит сероводород. Очистка и

утилизация сероводородсодержащих газов является обязательным условием работы производственных объектов. В последнее время сероводород стал одним из основных видов сырья для производства серы и серной кислоты.

Переработка сероводорода выполняет две функции – охраны окружающей среды от токсичного продукта и производства ценного народно-хозяйственного продукта.



**Рис. 1. Доля различных видов сырья в производстве серной кислоты**

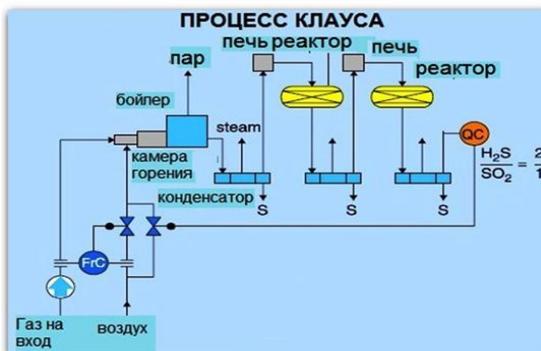
В настоящее время для очистки газа от кислых компонентов используют следующие способы:

1. **Абсорбционные** (подразделяют на три группы в зависимости от природы взаимодействия кислых компонентов газа с активной частью абсорбента).
  - ✓ *Химическая абсорбция* (хемосорбция) основана на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента. В промышленных масштабах из химических абсорбентов нашли широкое применение алканол амины: моноэтанол амин МЭА, диэтанол амин ДЭА, ТЭА, МДЭА, а также растворы щелочи. Процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют достигать высокой степени очистки газа от  $H_2S$ .
  - ✓ В *физической абсорбции* извлечение кислых компонентов газа основано на различной растворимости компонентов газа в абсорбенте. В качестве абсорбентов в этих процессах используют смесь диметилвыхэфиров полиэтиленгликоля (процесс «Селик-

- сол®)), метанол (процесс «Ректизол®»), пропиленкарбонат (процесс «Флюор®») и др.
- ✓ В процессах *физико-химической абсорбции* используют комбинированные абсорбенты - смесь физического абсорбента с химическим. Для этих абсорбентов характерны промежуточные значения растворимости кислых компонентов газа. Эти абсорбенты позволяют достигать тонкой очистки газа не только от сероводорода и диоксида углерода, но и от сероорганических соединений.
2. **Адсорбционные методы** очистки газа основаны на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями - адсорбентами.
  3. **Каталитические методы** применяют совместно с термическими с получением серы.
  4. **Окисление** сероводорода в элементарную серу на активном оксиде алюминия, или (процесс Мерокс) до дисульфидов.

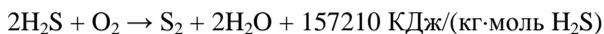
При выборе конкретного способа очистки на этапе проектирования принимает во внимание множество факторов, например: экологические нормы и требования к утилизации серосодержащих соединений, тип и концентрацию примесей в кислом (неочищенном) газе, требования к чистоте газа, требования к производительности установки, компонентный состав газа и т.д.

На современных нефтеперерабатывающих заводах чаще всего используют методы утилизации сероводорода – это каталитический метод и абсорбцию. На первой стадии утилизации сероводорода применяют метод Клауса.



**Рис. 2. Принципиальная схема утилизации сероводорода методом Клауса**

Термическая стадия заключается в высокотемпературном сжигании сероводорода в топке котла-утилизатора при подаче стехиометрического количества воздуха согласно реакции;



При охлаждении газов после термической ступени происходят следующие реакции;

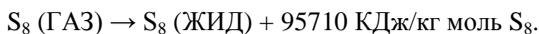
а) ассоциация молекул серы  $\text{S}_2$  в  $\text{S}_6$  и  $\text{S}_8$ :



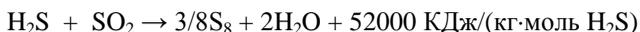
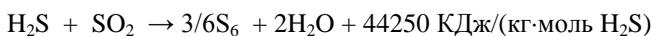
б) ассоциация молекул серы  $\text{S}_6$  в  $\text{S}_8$ :



в) конденсация серы:



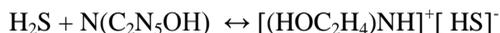
На каталитических ступенях процесса при температуре 200-320 °С на катализаторе ( активной окиси алюминия -- марки CR и AM) происходит конверсия  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  с образованием серы по реакциям:



На предприятиях западной Европы используются одностадийный каталитический, метод суперклауса (схема дополнена реактором окисления при этом выход серы составляет 99,5%), процесс Клинсафт: при котором процесс протекает в три ступени. Специальные каталитические реактора со встроенными парогенераторами применяющиеся на установке позволяют поддерживать температуру катализатора в процессе около 120°С, благодаря чему степень конверсии сероводорода на выходе с третьей ступени составляет 99,8%

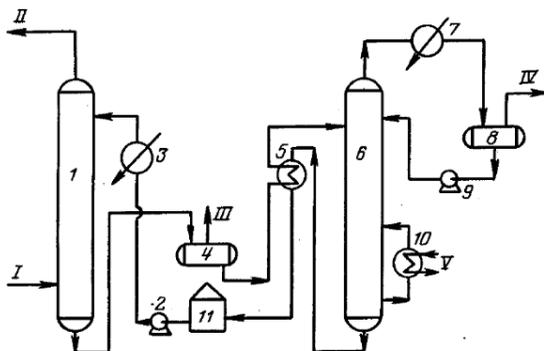
Абсорбцию сероводорода аминами используют как самостоятельный процесс и в сочетании с каталитическим.

В качестве сорбента используются этаноламины. При этом моно - и диэтанол амины извлекают из газов как  $\text{H}_2\text{S}$ , так и  $\text{CO}_2$ , а триэтанол амин - только сероводород (рис. 3).



Одним из основных направлений будущего является метод, разработанный директором института водородной энергетики и плазменных технологий НИЦ «Курчатовский институт» С. Коробцевым, посвященный плазменно-мембранной переработке сероводорода с получением

водорода и серы. Использование плазменных и плазменно-мембранных процессов позволяет модернизировать традиционные и создавать совершенно новые высокоэффективные технологии производства водорода из различного сырья: воды, сероводорода, широкого класса углеводородов (в том числе – природного газа) и даже угля. Плазменные процессы по сравнению с каталитическими отличаются высокой удельной производительностью, низкой металлоемкостью, безинерционностью и экологической чистотой.



**Рис. 3. Абсорбционно-десорбционный комплекс извлечения сероводорода моноэтаноламином:**

1 – абсорбционная колонна; 2 – насос; 3, 7 – холодильники; 4, 8 – емкости; 5 – теплообменник; 6 – десорбер; 9 – насос; 10 – кипятильник

Использование плазменных и плазменно-мембранных процессов позволяет модернизировать традиционные и создавать совершенно новые высокоэффективные технологии производства водорода из различного сырья: воды, сероводорода, широкого класса углеводородов (в том числе – природного газа) и даже угля. Плазменные процессы по сравнению с каталитическими отличаются высокой удельной производительностью, низкой металлоемкостью, безинерционностью и экологической чистотой.

Неравновесный центробежный эффект в микроволновом разряде с закруткой газа и сверхидеальной закалкой в послеразрядной зоне позволил реализовать переработку сероводорода с низкими энергозатратами ~ 1 кВт·ч/(куб. м  $H_2$  + 1,4 кг серы). Процесс успешно масштабирован: в Оренбурге построена установка, обеспечивающая плазменное разложение сероводорода, сбор серы, разделение газовых продуктов и конечную очистку водорода.

Основное преимущество разработанной технологии заключается в извлечении водорода для его последующего использования в цикле гид-

роочистки нефтяных фракций от серы. Это позволит практически полностью отказаться от производства водорода для гидроочистки и повлечет за собой снижение потребления природного газа и выбросов CO<sub>2</sub>. Кроме того, в плазменно-мембранном процессе переработки сероводорода отсутствуют экологически вредные выбросы SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub> и др., по сравнению с методом Клауса процесс отличается высокой удельной производительностью, низкой материалоемкостью оборудования и уменьшением числа стадий и переделов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения серы и водорода из сероводорода [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.lkmportal.com>
2. *Мокрый Е.Н.* Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей и химической промышленности / Е.Н. Мокрый, Х.З. Котович, В.А. Гуменецкий. Львов: Изд-во Львовского ин-та, 2001. 160 с.
3. *Широкова Г.С.* Переработка сероводородных газов в элементарную серу // Материалы докл. Междунар. конф. «Топливо и экология – 2008», М., 2008, С. 48–51.

## **ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ**

**Р.Э. Калаев, И.В. Волков, Г.А. Ефимова\***

Научный руководитель – Г.А. Ефимова, канд. хим. наук, доцент

МОУ «Гимназия №1»

\* Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются результаты работы по определению насыпной плотности и дисперсности различных железосодержащих материалов и рекомендации по выбору оборудования для очистки газовых выбросов.*

*Ключевые слова:* пыль, магнетит, магнитный сорбент, циклон, фильтр.

## **CLEANING OF GAS EMISSION FROM IRON-CONTAINING DUSTS**

**R.E. Kalaev, I.V. Volkov, G.A. Efimova\***

Scientific Supervisor – G.A. Efimova, Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor

MOU "Gymnasium №1"

\* Yaroslavl State Technical University

*Discusses the results of work on determining the bulk density and dispersion of various iron-containing materials and recommendations for the selection of equipment for purification of gas emissions.*

*Keywords:* dust, magnetite, magnetic sorbent, cyclone, filter.

На кафедре охрана труда и природы ЯГТУ разрабатывается технология получения магнитных сорбентов [1]. Магнитный сорбент – это материал, который обладает высокими адсорбционными свойствами и способностью взаимодействовать с магнитным полем. Магнитные сорбенты применяются для очистки сточных вод, сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов. Магнитные сорбенты состоят из магнетита и немагнитного сорбента.

Сырье (магнетит) и сами магнитные сорбенты - это высокодисперсные порошки, которые в процессе производства в виде пыли могут попадать в атмосферный воздух и могут оказывать токсичное действие на живые организмы. Взвешенные частицы этих веществ должны уда-

латься из цеха с помощью системы вентиляции. Однако перед поступлением в окружающую среду газовые выбросы подлежат очистке. Для выбора оборудования системы очистки газовых выбросов необходимо знать основные свойства пыли.

Пыль - это вид аэрозоля, дисперсная система, состоящая из мелких твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газовой среде.

Промышленная пыль образуется в результате различных производственных процессов. Источники поступления промышленной пыли в атмосферу - теплоэнергетика, отрасли металлургического, химического, текстильного производства, строительство и транспортные средства.

Степень воздействия пыли на организм человека зависит от физико-химических свойств пыли, ее токсичности, дисперсности, а также концентрации.

При действии на кожу человека соединений железа возможны аллергические дерматиты, при вдыхании происходит раздражение дыхательных путей, разрушение легких, плевры, нарушения функции печени, желудочные заболевания. Среднесуточная предельно допустимая концентрация оксида железа составляет  $0,04 \text{ мг / м}^3$ . Аэрозоли оксидов железа вызывают специфическое заболевание легких - сидероз.

Снижение запыленности – это не только санитарно-гигиеническая проблема, но и задача экономическая, так как в большинстве случаев пыль является ценным продуктом (мучная, цементная и др.).

Для разработки технологии очистки пылегазовых систем необходимо знать основные свойства пыли, к которым относятся: химический состав, плотность и дисперсность.

*Химический состав* пыли определяется, как было указано выше, характером производства и технологическими условиями формирования частиц. По химическому составу пыли судят о ее токсичности, коррозионной активности.

*Плотность* пыли играет значительную роль в эффективности работы газоочистной аппаратуры: более плотные частицы легче удаляются из газовых потоков при прочих равных условиях.

*Дисперсионный состав пыли.* Размер частицы является ее основным параметром.

В настоящее время для очистки газовых выбросов от взвешенных частиц применяют циклоны (центробежное пылеулавливание) и рукавные фильтры (тканевые фильтры). Как следует из литературных данных, циклоны улавливают частицы, размер которых более 30-40 мкм. Рукавные фильтры задерживают пыль с размером частиц более 0,1 мкм. [2,3]

Центробежный способ очистки основан на создании в аппарате (циклоне) центробежной силы. Принцип действия: газовый поток в ап-

парате движется по спирали, взвешенные частицы, обладающие большей плотностью, чем воздух, отбрасываются к стенкам аппарата. Под действием силы тяжести частицы собираются в бункере циклона.

Фильтрационный способ основан на фильтрации газа с использованием тканевых материалов. Принцип действия: газовый поток направляется в фильтр-пылеуловитель, в котором взвешенные вещества осаждаются на фильтрующем элементе. Фильтрующие элементы изготавливаются в виде рукавов, поэтому аппараты называют рукавными фильтрами.

Целью работы явилось определение насыпной плотности и дисперсности различных железосодержащих материалов и рекомендации по выбору оборудования для очистки газовых выбросов.

В качестве объектов исследования были выбраны железосодержащие материалы, служащие сырьем для получения магнитных материалов: магнетит, отход горнообогатительного комбината (ГОК) и синтезированные на их основе магнитные сорбенты.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Освоить методики определения плотности и дисперсности пылевидных материалов.
2. Определить плотность и дисперсность пылевидных материалов.
3. Ознакомиться с основным газоочистным оборудованием и дать рекомендации по его выбору.

В результате проведенных исследований были определены насыпная плотность и дисперсность частиц магнетита, отхода ГОК и магнитного сорбента. Наибольшую насыпную плотность имеют частицы отхода ГОК и магнетита, следовательно, они будут легче удаляться при очистке воздуха и займут меньший объем в бункере.

**Таблица 1. Результаты эксперимента**

Вид пыли →	Магнетит	Отход ГОК	Магнитный сорбент
Показатели ↓			
Химический состав	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +SiO <sub>2</sub> (около 8%)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + активированный уголь (2:1)
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,43	1,85	0,76
R <sub>ср</sub> , мкм	6,47	8,99	>100
Степень очистки на лабораторном фильтре, %	97	-	97,9
Степень очистки на лабораторном циклоне, %	79	-	94,5
Рекомендуемое оборудование	Рукавный фильтр	Рукавный фильтр	Циклон

На основании определенных значений размера частиц железосодержащих пылей, а также на основании результатов опытов по очистке воздуха на лабораторных установках для очистки воздуха предложено использовать *рукавный фильтр*.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макаров В.М.* Получение магнитных жидкостей из промышленных отходов / В.М. Макаров, С.З. Калаева. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. 176 с.
2. *Махнин А.А.* Техника защиты окружающей среды Ч.2. Техника защиты атмосферы : Учебное пособие / А.А. Махнин, Е.А. Фролова. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. 216 с.
3. *Коузов П.А.* Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей / П.А. Коузов, Л.Я. Скрыбина. Л.: Химия, 1983. 143 с.

## О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

**М.А. Кручина, В.М. Макаров, С.З. Калаева**

Научные руководители – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор,  
С.З. Калаева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Предложен механизм одновременного образования трех магнитно-мягких материалов-  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  магнетита  $Fe_3O_4$  и  $Fe^0$  при диффузии углерода в кристаллическую решетку оксида железа. Железной руды или окисленных железосодержащих отходов. Сделано предположение о том, что их количественное соотношение будет зависеть от роста температуры, интенсифицирующей диффузионные процессы проникновения углерода в кристалл.*

**Ключевые слова:** железная руда и железосодержащие отходы производства, восстановление, диффузия, магнетит, железо, магнитно- мягкие материалы.

## ON THE MECHANISM OF INTERACTION OF CARBON WITH IRON OXIDES

**M.A. Kruchina, V.M. Makarov, S.Z. Kalaeva**

Scientific Supervisors – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor, S.Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The mechanism of the simultaneous formation of three soft magnetic materials,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , magnetite  $Fe_3O_4$  and  $Fe^0$  by diffusion of carbon into the crystal lattice of iron oxide, oxidized iron ore or iron waste is proposed. It is assumed that their quantitative ratio will depend on the temperature growth, intensifying diffusion processes of carbon penetration into the crystal.*

**Keywords:** iron ore and iron production waste, recovery, diffusion, magnetite, iron, soft magnetic materials

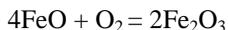
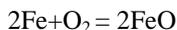
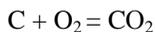
Для восстановления металла из железной руды и железосодержащих отходов производства используется кокс, полученный из угля,

торфа и пиролизного остатка при переработке углеводородов. При этом оксид трехвалентного железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сохраняет кристаллическую структуру до  $1565^\circ\text{C}$ , что на  $26^\circ\text{C}$  выше температуры плавления железа ( $1539^\circ\text{C}$ ). Он может выступать в качестве растворителя при образовании твердых растворов внедрения. При этом атомы растворенного вещества ( в данном случае – углерода) могут располагаться в глубине кристаллической решетки (объемная диффузия), вдоль граней кристалла (с внутренней стороны) и вдоль граней кристалла с внешней поверхности (поверхностная диффузия). Растворы этого типа образуются при растворении металлоидов с малыми атомными радиусами (для углерода ( $0.077 \text{ нм}$ ) по сравнению с атомным радиусом железа  $0.126 \text{ нм}$  с кратчайшим расстоянием между ядрами соседних атомов  $0.249 \text{ нм}$ ) с ионным типом химических связей. Оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  известен в трех модификациях  $\alpha$ -,  $\gamma$  и  $\beta$ , из которых практическое значение имеют  $\alpha$  и  $\gamma$ . Гамма  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  кристаллизуется в кубической решетке [1] с параметром  $a = 0.832 \text{ нм}$ . И обладает ферромагнитными свойствами. В этой решетке некоторые узлы, принадлежащие железу, вакантны. При температуре  $817^\circ\text{C}$   $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  монотонно переходит в альфа-форму с уменьшением объема вещества на  $8.5 \%$ . Альфа- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обладает ромбоэдрической структурой корунда и является стабильной формой оксида железа с температурой плавления для чистого оксида выше  $1600^\circ\text{C}$  [2]. При высокотемпературном воздействии и наличии восстановительной среды может появиться магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который образует с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  растворы. Основой пространственной решетки шпинелей  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  является кубическая плотная гранецентрированная упаковка отрицательных кислородных ионов, между которыми образуются два вида промежутков: октаэдрические, каждый из которых ограничен шестью кислородными атомами, и тетраэдрические, ограниченные четырьмя кислородными атомами. Из смеси оксида железа с углеродным восстановителем при повышении температуры атомы углерода начинают диффузировать в кристаллическую решетку гамма-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и располагаться в межузлиях решетки основных компонентов, внедряясь в промежутки между атомами. В процессе диффузии атомы углерода совершают скачки, они должны обладать избыточной энергией для преодоления некоторого энергетического барьера. Высота этого барьера есть энергия активации диффузии. Чем выше температура, тем интенсивнее тепловые колебания атомов и тем легче преодолевать упомянутый барьер. Важнейшим показателем диффузионной подвижности атомов является коэффициент диффузии  $D$ , который резко увеличивается с повышением температуры в системе оксид железа- углерод [3]. При  $900^\circ\text{C}$  измеренный коэффициент диффузии равен  $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . А.Эйнштейн установил соотношение между коэффициентом диффузии и временем скачка « $t$ » в решетке с длиной

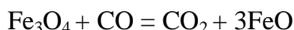
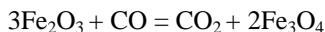
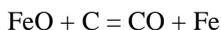
ребра «а»- $D=a^2/t$ . Из приведенных выше величин видно, что «t» будет определяться часами при температуре 900°С.

Предполагаем, что результатом описанного процесса диффузии атомов углерода будет протекание следующих реакций:

Окисление:



Восстановление:



Из представленных реакций видно, что в итоге могут образоваться два ферромагнитных компонента –  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ , что мы и наблюдаем при проведении эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полубояринов Д.Н.* // Огнеупоры. 1952. №8. 353.
2. *Попильский Р.Я., Майер А.А.* // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1954. Вып.19. 133.
3. *Брокштейн Б.С.* Атомы блуждают по кристаллу. Л.:Наука,1983.

## МЕХАНИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

**М.К. Курбонов, Н.Л. Маркелова**

Научный руководитель – Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассмотрена механическая очистка сточных вод на примере предприятия ОАО «Автодизель-ЯМЗ»*

*Ключевые слова: сточные воды, механическая очистка, нефтепродукты, взвешенные вещества*

## MECHANICAL WASTEWATER TREATMENT

**M.K. Kurbonov, N.L. Markelova**

Scientific Supervisor – N.L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article considers mechanical wastewater treatment for example, the company JSC "Avtodizel-YAMZ".*

*Keywords: waste water, mechanical cleaning, oil products, suspended substances.*

Общепринятая схема очистки сточных вод на заводах включает в себя три стадии: механическую, физико-химическую и биологическую.

Механическая очистка сточных вод очищает стоки от взвешенных частиц на 60-65%, от нерастворимых грубодисперсных элементов на 90-95%. Это один из самых не затратных способов очистки [1].

Объектом исследования работы являются сточные воды цеха № 88 предприятия ОАО «Автодизель-ЯМЗ».

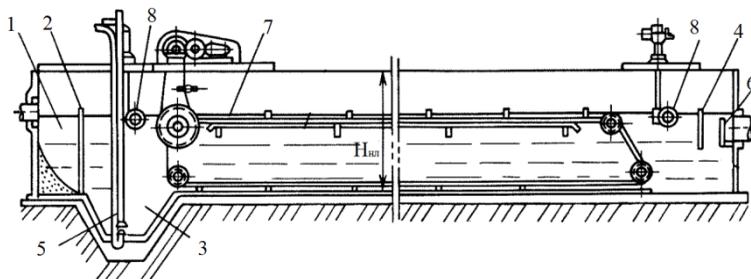
В проекте объем поступающих стоков на нефтеловушку составляет 500 м<sup>3</sup>/ч, концентрация нефтепродуктов в поступающих стоках 0,8 г/дм<sup>3</sup>, концентрация механических примесей в поступающих стоках 0,2 г/дм<sup>3</sup>.

Типичная схема механической очистки включает в себя приемную камеру и резервуар, резервуары-накопители, нефтеловушку, емкость для сбора нефтепродуктов и емкость для сбора осадка.

Нефтесодержащие сточные воды по сборному железобетонному лотку самотеком поступают в приемную камеру. На канале в приемной камере установлена решетка, которая задерживает крупные включения. Из приемной камеры вода насосом подается в приемный резервуар, где стоки распределяются между резервуарами-накопителями и приемным отделением. В приемном отделении всплывают нефтепродукты, которые при помощи скиммера удаляются с поверхности коллектора в емкость для сбора нефтепродуктов. Сточные воды насосом подаются в гасящий колодец, где происходит падение напора сточной воды, а далее уже в безнапорном режиме направляются в распределительную камеру горизонтальной нефтеловушки (рисунок 1).

В нефтеловушке всплывшие нефтепродукты удаляются скребком к нефтесборной трубе и отводятся в емкость для сбора нефтепродуктов. Осадок со дна сгребается вращающимся скребком в иловый приямок и поступает в емкость для сбора осадка. Для предупреждения замерзания сточных вод в нефтеловушке в зимнее время предусматривается обогрев поверхности жидкости водяным змеевиком.

Нефтеловушка представляет собой железобетонный резервуар с числом секций - 3, рабочий объем одной секции составляет  $166,6 \text{ м}^3$  [2].



**Рис. 1. Горизонтальная нефтеловушка:**

- 1 – входная камера; 2 – щелевая перегородка; 3 – приямок;
- 4 – полупогружная перегородка; 5 – гидроэлеватор; 6 – водослив;
- 7 – скребковый транспортер; 8 – поворотная нефтесборная труба

Объем очищенной воды составил по данным материального баланса -  $497,3 \text{ м}^3/\text{ч}$ , всплывших нефтепродуктов –  $0,24 \text{ м}^3/\text{ч}$ , обводненного осадка –  $2,46 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Всплывшие нефтепродукты собираются в емкость и далее выводятся в ОАО «Лесное», где используются как топливо.

Осадок со дна нефтеловушки поступает на обезвоживание на пресс-фильтры и используется для производства керамзита.

В таблице 1 представлены показатели качества воды до и после механической очистки.

**Таблица 1. Характеристика сточной воды до и после очистки**

Наименование компонента	Концентрация загрязнений, мг/дм <sup>3</sup>		ПДК <sub>рх</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
	До очистки	После очистки	
Нефтепродукты	800	200	0,05
Взвешенные вещества	200	80	9,25 (заводские требования)

Степень очистки составила: по взвешенным веществам 60%, по нефтепродуктам 75%.

Показатели качества воды не удовлетворяют нормативу ПДК для рыбохозяйственных водоемов, поэтому стоки направляются далее на физико-химическую очистку на флотаторы и ультрафиолетовую установку.

В заключении хотелось бы отметить, что установка механической очистки сточных вод обеспечивает эффективную и качественную первичную очистку нефтесодержащих стоков на ОАО «Автодизель - ЯМЗ».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гудков А.Г.* Механическая очистка сточных вод. Вологда: ВоГТУ, 2003. 152 с.;
2. *Тимонин А.С.* Инженерно-экономический справочник. Т.2. Колуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. 884 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕПАРАЦИИ  
И КЛАССИФИКАЦИИ ГАЗОПЫЛЕВЫХ  
МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ  
В ЦЕНТРОБЕЖНО-ИНЕРЦИОННОМ ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЕ**

**К.М. Муратова, А.А. Махнин**

Научный руководитель – А.А. Махнин, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Показана актуальность разработки высокоэффективных пылеуловителей для сепарации мелкодисперсной пыли. Спомощью приведенных результатов вычислительных экспериментов показана возможность классификации пыли в разработанном сепараторе.*

**Ключевые слова:** центробежно-инерционный пылеуловитель, завихрительное устройство, мелкодисперсная пыль.

**STUDY THE PROCESS OF SEPARATION  
AND CLASSIFICATION OF GAS  
AND DUST FINE INDUSTRIAL WASTE IN THE INERTIA  
AND CENTRIFUGAL DUST SEPARATOR**

**K.M. Muratova, A.A. Mahnin**

Scientific Supervisor – A.A. Mahnin, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The urgency of the development of highly efficient dust collectors for the separation of fine dust. С using these results of computational experiments demonstrated the possibility of dust classification developed separator.*

**Keywords:** centrifugal inertial dust collector, the swirl device, fine dust.

Одной из наиболее важных экологических проблем в настоящее время является запыленность городской и жилой зоны. Основными источниками поступления взвешенных частиц в атмосферный воздух крупных городов являются: выбросы автотранспорта, предприятия черной и цветной металлургии, машиностроения, производство строительных ма-

териалов, станции перегрузки мусора, дробильно-сортировочные комплексы по переработке полезных ископаемых и отходов, работы по сносу зданий, землеройные работы, незадернованные участки земель, рыхленные и удобренные почвы и т. п.

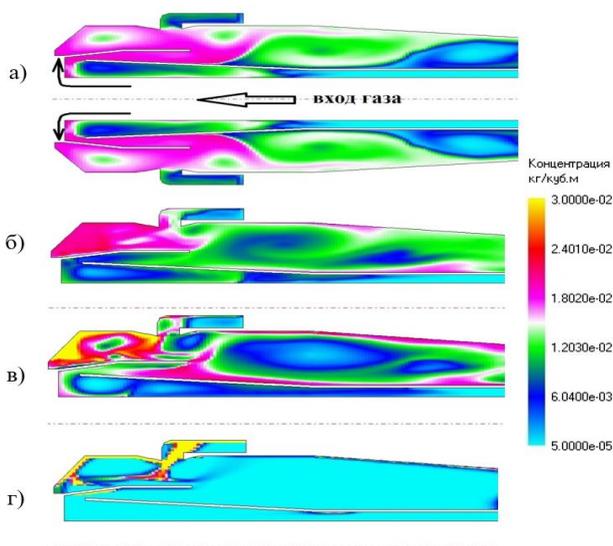
В последнее время значительно возрастает количество научно-исследовательских работ, посвященных изучению, в частности влиянию на здоровье населения, мелкодисперсных взвешенных частиц менее 10 ( $PM_{10}$ ) и 2,5 мкм ( $PM_{2,5}$ ) [1-2]. Поскольку уловить тонкодисперсные частицы современными наиболее распространенными промышленными аппаратами не всегда представляется возможным, необходима разработка и внедрение высокоэффективного и экономически выгодного пылеуловителя не только для сепарации мелкодисперсной пыли, но и, в случае необходимости, для её классификации.

Ранее были опубликованы работы, где описывалось конструкция, принцип действия центробежно-инерционного сепаратора, математическая модель описания газодинамического процесса сепарации, а также разработанный программно-вычислительный комплекс [3-5]. Однако экспериментов на данном программно-вычислительном комплексе по анализу возможной классификации пыли было недостаточно. Поэтому представлялось необходимым провести дополнительные вычислительные эксперименты, позволяющие определить основные конструктивные параметры пылеуловителя с измененной конструкцией закручивающего устройства.

В расчетах качестве переменной величины были приняты размеры сепарируемой пыли 2, 5, 10 и для сравнения 50 мкм, а в качестве постоянной величины приняты: угловая скорость 2 об/с, линейная скорость 10 м/с, концентрация сепарируемой пыли в очищаемом газе  $\approx 0,01$  кг/м<sup>3</sup> и плотность пыли 1500 кг/м<sup>3</sup>. На рис. 1 дана визуализация процесса распределения концентрации пыли в объеме пылеуловителя при разделении фракций 2 (а), 5(б), 10 (в) и 50 (г) мкм пыли при угловой скорости вращения потока в зоне разделения 2 об/с.

Анализ полученных результатов показывает, что при движении во вращающемся потоке частицы наиболее крупной фракции под действием преобладающих центробежных сил, в отличие от более мелких частиц, прижимаются к стенке уже на начальном участке после входа в полость сепаратора и далее движутся в своей основной массе вдоль стенки, попадая в приемный бункер для сбора крупной фракции пыли (см. рис. 1, а). При этом более мелкие частицы, испытывая меньшие центробежные силы по сравнению с газодинамическими, увлекаются потоком и попадают во второй приемный бункер для сбора мелких фракций.

Таким образом, подтверждается возможность использования конструкции центробежно-инерционного сепаратора с боковым отбором частиц пыли для выделения из потока наиболее тяжелых фракций.



**Рис. 1.** Влияние диаметра частиц на визуализацию процесса распределения концентрации пыли в объеме пылеуловителя при разделении фракций 2 (а), 5(б), 10 (в) и 50 (г) мкм мелкодисперсной пыли в центробежно-инерционном пылеуловителе: б-г – изображены усеченными по осевой линии

При этом параметры отбираемых частиц (размер или плотность), определяющие границу разделения фракций, зависят от соотношения между угловой скоростью вращения потока и его продольного движения вдоль стенки корпуса сепаратора. С помощью вычислительного эксперимента, варьируя скоростью вращения, можно определить ее минимальное значение, необходимое для отбора требуемой фракции с заданной степенью очистки.

## СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Short-term Exposure to Ambient Fine Particulate Matter Increases Hospitalizations and Mortality in COPD: A Systematic Review and Meta-analysis / Man-Hui Li, Li-Chao Fan, Bei Mao [et al.] // *Chest*. 2016. Vol. 149, № 2. P. 447–458.
2. Влияние мелкодисперсной пыли на биосферу и человека / С.З. Калаева, К.М. Муратова, Я.В. Чистяков, П.В. Чеботарев // *Изв. ТулГУ. Науки о Земле. Вып. 3*. Тула: Изд-во ТулГУ, 2016. С. 40-63.
3. Очистка газовых выбросов от мелкодисперсных пылей / Н.И. Володин [и др.] // *Экология и промышленность России*. 2001. Сентябрь. С. 20-22.
4. Пылеулавливание и классификация в центробежно-инерционных аппаратах / К.М. Муратова, Я.В. Чистяков, А.А. Махнин // *Изв. ТулГУ. Науки о Земле. Вып. 4*. Тула: Изд-во ТулГУ, 2014. С. 47-57.
5. Основы сепарации мелкодисперсной пыли в центробежно-инерционном пылеуловителе / Я. В. Чистяков, К. М. Муратова, Н. И. Володин // *Экология и промышленность в России*, 2016. Т. 20, № 8. С.20-27.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

**Е.К. Скопинова, Н.Л. Маркелова**

Научный руководитель – Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассмотрен биологический метод очистки сточных вод на примере предприятия ОАО «Славнефть-ЯНОС»*

**Ключевые слова:** биологическая очистка, сточная вода, активный ил

## BIOLOGICAL TREATMENT OF OILY WASTE

**E.K. Skopinova, N.L. Markelova**

Scientific Supervisor – N.L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article considers biological wastewater treatment method, for example, the company JSC "Slavneft-YANOS".*

**Keywords:** biological treatment, wastewater, activated sludge.

На отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах традиционная схема очистки включает в себя три стадии:

- 1) механическая очистка – очистка от грубодисперсных примесей (твердых и жидких);
- 2) физико-химическая – очистка от коллоидных частиц, обезвреживание сернисто-щелочных вод и стоков ЭЛОУ;
- 3) биологическая – очистка от растворенных примесей.

Кроме того, производится доочистка биологически очищенных сточных вод.

Биологический (или биохимический) метод очистки сточных вод применяется для очистки бытовых и производственных сточных вод от органических и неорганических загрязнителей. Биологическая очистка основана на окислении органических веществ до углекислого газа, воды и аммиака. Эта реакция протекает с участием живых организмов, которые используют сточные воды в качестве пищевого субстрата. При этом

живые организмы используют загрязнители в качестве строительного материала при синтезе новых веществ. А сообществом живых организмов в биологической очистке является активный ил. Это не только бактерии, но и черви, грибы, актиномицеты [1].

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Аэробный метод основан на использовании аэробных групп организмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 20-40 °С. При изменении кислородного и температурного режима состав и число микроорганизмов меняются. При аэробной очистке микроорганизмы культивируются в активном иле или биопленке. Анаэробные методы очистки протекают без доступа кислорода; их используют главным образом для обезвреживания осадков.

Аэробные процессы биохимической очистки могут протекать в природных условиях и в искусственных сооружениях. В естественных условиях очистка происходит на полях орошения, полях фильтрации и биологических прудах. Искусственными сооружениями являются аэротенки и биофильтры разной конструкции. Тип сооружений выбирают с учетом местоположения завода, климатических условий, источника водоснабжения, объема промышленных и бытовых сточных вод, состава и концентрации загрязнений. В искусственных сооружениях процессы очистки протекают с большей скоростью, чем в естественных условиях.

Объектом исследования работы являются сточные воды цеха № 12 предприятия ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», прошедшие механическую и физико-химическую очистку.

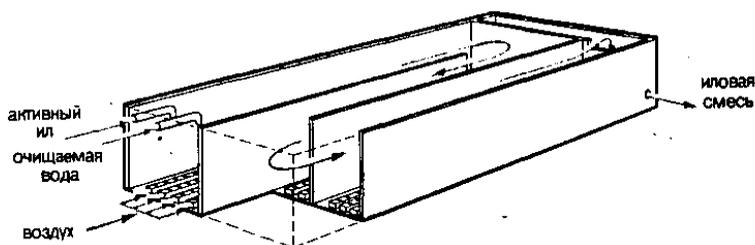
Производительность узла биологической очистки составила 1000 м<sup>3</sup>/ч, концентрации загрязняющих веществ на входе и показатели БПК до очистки представлены в таблице 1.

Стоки флотационной очистки через распределительную камеру самотеком поступают в аэротенк. Иловая смесь через водослив переливается в нижний канал аэротенка, откуда трубопроводами отводится в распределительную камеру вторичных радиальных отстойников. Камера обеспечивает деление потока на 4 отстойника. В отстойниках происходит разделение иловой смеси, активный ил оседает на дно отстойников и удаляется при помощи илососов в приемную камеру активного ила, далее в илонакопитель, часть иловой смеси идет в голову процесса. Осветленная вода переходит в сборный лоток и отводится по трубопроводу в сбросной канал [2].

Основным аппаратом процесса биологической очистки является аэротенк-вытеснитель двухкоридорного типа (рис. 1). Он представляет собой железобетонный резервуар с размерами коридора 4,5 \* 4,4 \* 36, число секций 5, рабочий объем одной секции составляет 7100 м<sup>3</sup>. Выпускные отверстия для воды расположены через 12 м [3].

**Таблица 1. Показатели качества воды до и после очистки**

Определяемый показатель	Показатели качества стоков до очистки, мг/дм <sup>3</sup>	Показатели качества воды после очистки, мг/дм <sup>3</sup>	Допустимая концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	ПДК рыб. хоз. вод, мг/дм <sup>3</sup>
1. БПК <sub>полн</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	91,8	2,5	8,9	3,0
2. БПК <sub>5</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	51,8	1,9	-	-
3. Взвешенные вещества	12,2	≤ 3	9,75	-
4. Нефтепродукты	25,0	0,87	1,0	0,05



**Рис. 1. Аэротенк–вытеснитель**

Каждая секция представляет собой резервуар, разделенный перегородкой на два коридора. Наверху перегородки находится распределительный лоток, оборудованный щитовыми затворами (шиберами) для распределения стоков. В каждой секции имеются устройства для аэрирования иловой смеси, системы трубопроводов для подачи сжатого воздуха и активного ила, аэраторы представляют собой пористые полиэтиленовые трубы, уложенные на дне коридоров аэротенка.

Как видно из табл. 1 показатели качества воды после очистки соответствуют допустимым нормативам для сброса воды в сбросной канал, но не соответствует по содержанию нефтепродуктов норме для сброса в рыбохозяйственный водоем, поэтому вода отправляется далее на глубокую доочистку.

Установлено, что степень очистки по нефтепродуктам составляет 96,5%, по взвешенным веществам – 75,4%.

Участок биологической очистки обеспечивает эффективную очистку сточных вод до требуемых показателей сброса воды в сбросной канал.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карелин Я.А. Очистка производственных сточных вод в аэротенках. М., Стройиздат, 2003, 223 с.
2. Инструкция № 526 по эксплуатации участка биохимической очистки сточных вод цеха № 12 ОАО "Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез", 2009 г.
3. Махнин А.А. Техника защиты окружающей среды. Ч.1. Техника защиты гидросферы: Учебное пособие. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. 204 с.

## **УТИЛИЗАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО БИЗНЕСА**

**А.В. Теплухина, Е.В. Ломанова**

Научный руководитель – Е.В. Ломанова, канд. экон. наук, доцент

Рыбинский государственный авиационный технический университет  
им. П. А. Соловьева

*В статье рассматривается переработка старой одежды в России как одна из актуальных проблем общества. Описан непосредственно процесс переработки и необходимое оборудование. Приведены примеры построения бизнеса по данному направлению.*

**Ключевые слова:** *твердые отходы, переработка одежды, технологическая линия, текстиль, экологический бизнес.*

## **RECYCLING OF TEXTILE PRODUCTS AS A PROGRESSIVE TREND FOR THE ENVIRONMENTAL BUSINESS**

**A.V. Teplukhina, E.V. Lomanova**

Scientific Supervisor – E.V. Lomanova, Candidate of Economic  
Science, Associate Professor

P.A. Solovyov Rybinsk State University of Aviation Technology

*The paper examines therecycling of old clothes in Russia as one of the significant issues of the society. The processes of recycling and necessary equipment are described. There are examples of business formation for this direction.*

**Keywords:** *solid waste, recycling of clothes, production line, textile, environmental business.*

В настоящее время переработка отходов является одной из ключевых проблем общества, в том числе и в России. Высокая плотность населения и огромная территория нашей страны значительно усложняют процесс контроля над вывозом мусора, а население организует все больше и больше несанкционированных свалок, что приводит к серьезной экологической проблеме. В сфере жилищно-коммунального хозяйства

стремятся предпринять все возможные меры для ликвидации подобных свалок. Так, Министром России в 2016 году предложен перевод услуги по сбору и вывозу твердых коммунальных отходов из жилищной в коммунальную, а с 1 января 2017 включить ее отдельной строкой в квитанцию на оплату коммунальных услуг.

Большую долю в общем объеме твердых бытовых отходов в нашей стране занимают текстильные материалы и изделия. Наряду с бумагой, пластиком и полиэтиленом именно ткани выбрасывают чаще всего, поэтому большой интерес на данный момент вызывает тема переработки старой одежды. Для биоразложения натуральных волокон на свалке могут потребоваться сотни лет. Распад синтетических волокон на свалке продолжается на порядок дольше, и при этом могут выделяться ядовитые вещества в почву и грунтовые воды. Так что проблема переработки текстиля встала перед нами очень остро. В отличие от традиционных областей переработки (например, переработки металлов) переработка тканей появилась недавно.

Современная переработка одежды достаточно важна для решения ряда проблем: сокращения территории, необходимой для хранения мусора; снижения уровня загрязнений окружающей среды, в том числе воды, почвы и воздуха; сокращения потребления первичных текстильных материалов за счет полноценного использования вторичного сырья, уменьшения использования воды и энергии.

Государство заинтересовано в развитии экологического бизнеса. Он представляет собой сферу экономики, включающую предприятия, целью которых является предотвращение загрязнения окружающей среды, предприятия с ресурсосберегающей технологией и осуществляющие меры по благоустройству окружающей среды, а также учреждения, которые финансируют экологическое просвещение. Экобизнес является значимым и перспективным направлением для нашей страны, поскольку он способствует повышению уровня жизни граждан и улучшению их здоровья, созданию большего числа рабочих мест, предотвращению техногенных катастроф и появлению возможности рекультивировать земли, находящиеся под свалками.

Текстиль для вторичной переработки получается из двух основных источников:

1. Потребительские отходы, в том числе одежда, обивка в транспортных средствах, предметы домашнего обихода и т.д.
2. Текстильные отходы производства, которые получают в результате технологического процесса изготовления тканей и одежды, включая отходы пряжи и побочные продукты.

При процессе переработки необходимо обустроить производственное помещение в соответствии с пожарными и санитарными нормами.

Следует также учитывать, что его площадь должна составлять не менее 300-500 м<sup>2</sup>. Важно, чтобы производственный цех располагался вдали от жилых помещений. Минимальное расстояние — не менее 600 м. В цехе переработки тканей особое внимание должно быть уделено вентиляции. Производство само по себе является чрезвычайно пылеобразующим. От наличия пыли внутри механизмов и в воздухе, а также от воздушных потоков зависит работоспособность оборудования, самочувствие сотрудников и качество получаемого материала. Что касается оборудования, то минимальный комплект для оснащения перерабатывающего цеха включает в себя: сортировочную линию; дробилку; накопительный бункер; магнит; гидравлический пресс.

Передавать использованную одежду для последующей обработки и утилизации могут все граждане и компании нашей страны. Для того чтобы избавиться от ненужных вещей из текстиля, их можно отдать кому-нибудь, пожертвовать в благотворительный фонд, продать, найти им новое применение, сшить из них какую-то другую вещь, также в некоторых городах есть возможность сдать одежду в пункты приема, откуда она поступает в переработку. К сожалению, такие пункты приема в России очень большая редкость, хотя можно привести несколько примеров успешных проектов.

В Санкт-Петербурге с 2010 года работает благотворительный магазин «Спасибо». Сначала это был небольшой пункт приема вещей, но за 5 лет появилось 4 таких магазина, а также в центре запустили технологическую линию переработки текстиля. Интересно, что ткани из разного материала перерабатываются отдельно, поэтому на стадии подготовки сотрудники отделяют хлопчатобумажные ткани, шерстяные, синтетические и смесовые друг от друга. Для каждого типа требуется отдельная настройка станков.

Подготовка сырья для переработки начинается еще в центре сортировки: там непригодная к носке одежда готовится к переработке – с нее срезаются пуговицы, молнии, стразы, кожаные детали и другие элементы, которые переработать невозможно. Затем ветошь отправляется в рубочный станок, где из целых вещей масса превращается в цветные лоскутки. Далее специальная щипательная машина разделяет кусочки ткани на отдельные крупные волокна. И на последнем этапе четыре барабана рыхлительной машины доводят вторичное волокно до состояния однородной ваты. Это и есть регенерированное волокно.

Кроме того, переработка тканей приносит и экономическую пользу. Регенерированное волокно – достаточно востребованный товар. Один килограмм регенерированного волокна продается по цене от 12,5 до 30 рублей. Спектр применения регенерированного волокна достаточно широк – автомобильная звукоизоляция (именно из такого волокна сдела-

на вся внутренняя обшивка машины), строительная вата, набивка подушек и матрасов, кресел и диванов, ватин, нетканый материал и пр.

В Москве утилизацией отходов занимаются гораздо большее число организаций, которые открываются в качестве благотворительной акции или на коммерческой основе. К числу таких компаний относятся ООО «ЭКОУМВЕЛЬТ», осуществляющее прием и утилизацию одежды по цене от 4 до 16 руб./кг, ООО «Кристалл чистоты», сеть магазинов H&M и др.

Что же делает переработку перспективным видом малого бизнеса в России? Во-первых, появление недорогого отечественного оборудования малой и средней производительности; во-вторых, появление малых производств по переработке вторсырья, что расширяет рынок сбыта; в-третьих, возможный запрет на сжигание мусора, пригодного к переработке. Следует заметить, что в случае если последний пункт вступит в силу, сортировка и переработка станет еще более прибыльным и безальтернативным видом деятельности.

Несомненно, переработка текстиля является привлекательной сферой деятельности в России. Помимо решения проблемы ухудшения экологической среды и здоровья людей, она способствует обеспечению занятости населения, поскольку данный процесс требует большого числа специалистов по работе с линиями, обслуживающего персонала и сотрудников, обеспечивающих сбор сырья и его подготовку к обработке. Возможно создание малого бизнеса и получение дохода от данного вида деятельности, что может скоро стать достаточно востребованным не только в крупных городах, но и в других регионах нашей страны.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Информационно-правовой портал Гарант [Электронный ресурс]. Электрон. дан. 2017. 27 февр. Режим доступа: <http://www.garant.ru/>
2. Интернет-издание Газета.ру [Электронный ресурс]. Электрон. дан. 2017. 27 февр. Режим доступа: <https://www.gazeta.ru/>

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТСТАИВАНИЯ И ФИЛЬТРОВАНИЯ ГАЛЬВАНОШЛАМА ПЕРЕД ДАЛЬНЕЙШЕЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ**

**А.Н. Цыбанов, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева, В.М. Макаров**

Научный руководитель – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*В данной работе был изучен процесс осаждения гальваношлама в различных условиях, включая разделение фаз и добавление флокулянтов. Также получены данные по эффективности различных фильтрующих полотен при фильтрации осадка.*

**Ключевые слова:** гальваношлам, осаждение, фильтрация.

## **INVESTIGATION OF OF UPHOLDING AND FILTERING THE GALVANIC CUTTING BEFORE FUTHER PROCESSING**

**A.N. Tsybanov, N.L. Markelova, S.Z. Kalaeva, V.M. Makarov**

Scientific Supervisor – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*In this paper the process deposition of galvanic deposition has been studied in a variety of conditions, including phase separation and the addition of flocculants. Also received data on of efficiency of different filter canvases with filtration of sediment.*

**Keywords:** galvanic cuttings, sedimentation, filtration.

Как было показано в ряде работ [1-3] наличие ионов железа в гальваношламе определяет большую часть направлений его переработки и использования. При переработке всегда присутствуют тепловые процессы, способствующие протеканию окислительно-восстановительной реакции и ферритизации.

Поэтому наибольший интерес представляют гальваношламы, образующиеся при очистке промывных сточных вод гальваники, содержащих ионы никеля, хрома, цинка, меди, железа электрокоагуляционным способом из электрокоагулятора суспензия с влажностью 97-98% и кон-

центрацией взвешенных частиц до 3000 мг/дм<sup>3</sup> попадает в отстойник. При этом концентрация ионов железа в жидкой фазе составляет 1,5-2 мг/дм<sup>3</sup>. Кинетику осаждения частиц суспензии изучали в лабораторном отстойнике, представляющем собой стеклянный цилиндр диаметром 75 мм и высотой 500 мм. По высоте отстойника для отбора проб суспензии были предусмотрены сливные патрубки на расстоянии друг от друга и от верха отстойника, равном 100 мм. Патрубки являлись границами раздела верхней зоны отстойника 1, средний 2 и нижний 3. Таким образом, кинетические кривые были сняты по трем зонам отстойника. Эффект осветления рассчитывался по формуле через определенные промежутки времени:

$$\Theta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} 100\%,$$

где  $C_1$  – начальная концентрация взвешенных веществ, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_2$  – концентрация взвешенных веществ через определенный промежуток времени, мг/дм<sup>3</sup>.

Через 20 минут отстаивания эффект осветления в верхней зоне отстойника составил 85%, средней – 57%, через 60 минут он соответственно равен 91 и 87%. В зоне 3 в этот промежуток времени происходит концентрирование осадка. Спустя 120 минут после начала отстаивания эффект осветления составил в зонах 1,2,3 соответственно 99,5, 99,3, 97%. В нижней части отстойника осадок уплотняется и занимает все меньший объем. В процессе отстаивания продолжается процесс образования и выпадения гидроксидов железа, так как в обработанной в электрокоагуляторе воде присутствует при электрохимическом растворении анода из СТ 3 ионы железа, а рН среды увеличивается до 8-9.

Отстаивание продолжительностью 8 часов приводит к снижению концентрации железа до значений 0,65-0,85 мг/дм<sup>3</sup>, которая, практически, не меняется при последующем отстаивании до 24 часов. Остаточная концентрация железа, не меняющаяся с течением времени, позволяет сделать вывод о наступившем в системе динамическом равновесии.

Уменьшение концентрации взвешенных веществ во времени происходит с большей скоростью при отстаивании с полиакриламидом (ПАА) в концентрации 2 мг/дм<sup>3</sup>. Так, через один час отстаивания концентрация взвешенных веществ в системе с ПАА составляет 40 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как без ПАА – 140 мг/дм<sup>3</sup>.

Кроме того, был проведен процесс отстаивания с разделением фаз, то есть удалением осадка через определенный промежуток времени, с последующим отстаиванием. Разделение фаз проводилось через два часа, то есть после достижения наибольшего эффекта осветления. Результаты показывают, что при отстаивании с разделением фаз концентрации железа в осветленной фазе ниже 0,5 мг/дм<sup>3</sup> (норматив для сброса в городскую

канализацию) и составляет без применения ПАА 0,41 мг/дм<sup>3</sup>, а с ПАА – 0,34 мг/дм<sup>3</sup> при продолжительности вторичного отстаивания 6 часов.

Объем образующегося осадка можно также существенно уменьшить за счет использования флокулянтов. В работе исследована эффективность действия добавки полиакриламида (ПАА) в концентрации 2 мг/дм<sup>3</sup>. Установлено, что через два часа отстаивания высота столба осадка в цилиндре при использовании ПАА составляет 135 мм, а при его отсутствии – 210 мм.

Фильтрация отстаивного осадка проводилась на лабораторной установке, представляющей собой толстостенный металлический разъемный цилиндр, две части которого соединялись по окружности фланцами. Между разъемными частями помещался круглый металлический фильтр с фильтровальным полотном. Фильтровальная установка снабжена манометром и патрубком для подачи или удаления воздуха. Фильтрация проводилась под давлением и под вакуумом. В качестве фильтровальных полотен применялись фильтр-ткань «Бельтинг», лавсановая термообработанная ткань ТЛФТ-5, холстопршивное лавсановое термофиксированное полотно ХЛТП, холстопршивное лавсановое полотно ХЛПарт. 931606, холстопршивное полипропиленовое полотно 501/а.

Результаты, полученные при фильтрации, приведены в табл. 1.

Приведенные данные показывают, что наиболее целесообразным является фильтрация под давлением с применением фильтровального полотна ТЛФТ-5 под давлением 0,1 МПа, когда обеспечивается наименьший проскок взвешенных частиц в фильтрат при достижении меньшей конечной влажности осадка.

**Таблица 1. Результаты фильтрации суспензии после отстаивания**

Фильтро-полотно	Давление, МПа	Время фильтрации, мин	Влажность осадка после фильтрации, %	Концентрация взвешенных веществ в фильтрате, мг/дм <sup>3</sup>
Фильтрация под давлением				
«Бельтинг»	0,1	1	78,0	2800
ТЛФТ-5	0,1	1	78,0	600
ХЛФТ-5	0,2	2	77,5	650
ХЛТП, обработанное, 181/в	Ткани пропускают весь осадок			
ХЛП, арт. 931506				
Холстопршивное пропиленовое				
Фильтрация под вакуумом				
«Бельтинг»	0,015	5	87,0	2900
ТЛФТ-5	0,09	10	81,0	700

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Квасков В.В.* Применение электрогенерированного гальваношлама в качестве ингредиента, влияющего на структурирование резиновых смесей / В.В. Квасков, В.М. Макаров // Междунар. науч.-практ. конф «Актуальные проблемы химии и химической технологии. Химия – 99»: Тез. докл. Иваново: Изд-во ИГХТУ, 1999. С. 120.
2. Использование феррита бария на основе гальваношламов в дефектоскопии// Л.А. Петрухно, В.М. Макаров, Ж.А. Новикова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №3. 1999. С. 28-30.
3. *Макаров В.М.* Переработанный гальваношлам, как промотор адгезии битума к минералам в асфальтобетоне / В.М. Макаров, Н.А. Соколова, В.Б. Доброхотов // Материалы VI Всерос. с междунар. участием НПК «Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне» (24-25.10.2013 г. Ярославль). Ярославль: Изд-во академии Пастухова, 2013. С. 315-318.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

**Д.А. Черняев, С.Г. Кошель**

Научный руководитель – С.Г. Кошель, д-р хим. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Выработана технология электрохимической очистки сточных вод от серноокислых примесей, доказана её эффективность относительно химических и ионообменных методов очистки.*

**Ключевые слова:** *электродиализ, сульфат-ион, сточные воды, экологические проблемы*

## THE ELABORATION OF HIGH SULFATE SEWAGES DECONTAMINATION METHODS

**D.A. Chernyayev, S.G. Koshel**

Supervisor – S.G. Koshel, Doctor of Chemical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*The electrochemical technology of cleaning of high sulfate sewages has been developed. The efficiency of the method in comparison with chemical and ion-exchange ones has been proved.*

**Keywords:** *electrodialysis, sulfate ion, sewage, ecological issues.*

На территории многих нефтеперерабатывающих заводов располагаются пруды-накопители, представляющие собой смеси продуктов и отходов нефтепереработки с серной кислотой. Сточная вода с таких прудов откачивается и, как правило, подвергается обработке гидроксидом кальция, после чего происходит её раскисление - рН увеличивается с 2.4 до 7-7.2. Тем не менее, в воде превышен уровень содержания сульфат-ионов (до 3000 мг/л), она не может быть использована в технологических целях или быть сброшена в системы канализации или природные водоемы. Целью настоящей работы является решение природоохранных и экологических проблем, связанных с разработкой методов снижения содержания сульфат-ионов в сточной воде до значений  $\approx 500$  мг/л. Прорабо-

таны способы очистки сточных вод с использованием промышленных методов, в т.ч. электрохимических технологий [1] – они являются перспективными с точки зрения экономии воды и возможности ее дальнейшего технологического использования.

Для решения поставленной задачи опробованы следующие методы водоочистки: непосредственное осаждение сульфатов солью  $BaCl_2$  [2, 3], использование ионообменных смол (анионитов) [4], электрохимический способ [5].

Избыточное количество соли  $BaCl_2$  (или раствора соли), добавленной в раствор, способно полностью осадить сульфат-ионы в виде белого нерастворимого осадка сульфата бария. После осаждения барием концентрация сульфатов в растворе составляла 0,6 мг/л. Метод можно считать весьма эффективным в лабораторных условиях, т.к. достигалась ПДК сульфатов, однако при перенесении его в условия производства возникают определенные проблемы, связанные с необходимостью использования в больших количествах (ориентировочно 5000 т сульфата бария на 50000 т воды) дорогостоящего и токсичного хлорида бария, выделением и утилизацией образовавшегося сульфата бария и т.д.

Для очистки воды от сульфатов использовались следующие марки анионитов, выпускаемые в промышленных масштабах: АВ-17-8, АВ-16 ГС, АН-1. Все испробованные ионообменные смолы показали свою неэффективность при работе с водой, имеющей такую высокую концентрацию солей.

В литературе описана, а также на практике в электрохимической технологии реализуется очистка сточных вод гальванических производств путём электродиализа. Очистка сточных вод ведется в электродиализаторах при следующих условиях: величина рН стоков 4-9, начальная концентрация ионов тяжелых металлов – до 100 мг/л, конечная концентрация ионов тяжелых металлов до 0,1 мг/л, содержание солей в стоках 100-5000 мг/л, плотность тока 0,8-1,8 А/дм<sup>2</sup>, скорость потока 0,5-0,7 л/мин, температура 18-30 °С. Процесс очистки осуществляется по трем основным схемам: прямоточной, циркуляционной порционной действия и циркуляционной непрерывного действия.

В лабораторных условиях смоделирована схема очистки без циркуляции воды: для проведения опыта в электродиализатор загружали 400 мл воды с известной концентрацией сульфат-ионов (2600 мг/л). В качестве анода использовался графитовый электрод, катодом служил стальной электрод. Разделяющая мембрана была выполнена из пористого полимерного материала, выпускаемого в промышленных масштабах, стойкого в щелочах и кислотах. Условия проведения опыта: сила тока - 1 А, напряжение - 40 В, время - 20 мин. Во время процесса наблюдалось выделение пены на катоде из предположительно содержащей ПАВ или другие

органические примеси воды, температура возростала на 20-30 °С. После процесса концентрация сульфат-ионов в пробе воды составила 400 мг/л, выход сульфатов по току составлял 13%, что соответствовало теоретическим данным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство / под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус, 2002. С. 225-231.
2. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных и сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 197-204.
3. Методика выполнения измерений содержания сульфатов в сточных водах / РД118.02 10-88. Харьков, 1990.
4. Иониты в химической технологии / под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. С.416.
5. *Мазанько А.Ф.* Промышленный мембранный синтез / А.Ф. Мазанько, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. М., Химия, 1989. С.236.

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЛЬВАНОШЛАМОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯРОСЛАВСКОГО РЕГИОНА

**Н.А. Юрова, О.П. Филиппова**

Научный руководитель – О.П. Филиппова, д-р техн. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются различные способы утилизации гальваношламов. Приводятся результаты исследования химического состава гальваношламов, образующихся на предприятиях Ярославской области.*

**Ключевые слова:** гальваношламы, утилизация, анализ, химический состав, предприятия региона

## ANALYSIS OF CHEMICAL COMPOSITION MACHINE OF THE PLANTS OF THE YAROSLAVL REGION

**N.A. Yurova, O.P. Filippova**

Scientific Supervisor – O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper examines a various methods of disposal machine-building production. Research has been conducted on chemical composition of machine-building production which are formed on plants the Yaroslavl region.*

**Keywords:** machine-building production, disposal, analysis, chemical composition, plant of the region

Огромное количество образующихся гальваношламов требуют размещения. Его можно осуществлять по двум направлениям: утилизация и захоронение на специальных полигонах, что в настоящее время наиболее труднорешаемая задача. Складирование шламов гальванических производств на полигонах без предварительной обработки представляет угрозу окружающей среде, так как металлы могут вымываться тальми и ливневыми водами и поступать в водоёмы и водотоки, подзем-

ные воды, включаться в биосферные циклы. Утилизация либо захоронение являются необходимыми стадиями после сушки осадков. Утилизация осадков стоков гальванических производств подразумевает под собой дальнейшее их использование и может развиваться по двум направлениям:

- 1) ликвидация шламов путем связывания цементом, асфальтом, стеклом, пластмассами и отверждения спеканием;
- 2) применение для приготовления керамических красок, пигментов огнеупорного материала, линолеума, красок и сплавов как искусственных наполнителей.

Большое внимание уделяется разработке способов использования отходов в производстве строительных и других материалов (Например, в Югославии и Германии гальванические шламы, содержащие гидроксиды тяжелых металлов, используются в качестве добавки в сырьевую массу для изготовления кирпича. Добавка шлама до 5% не оказывает токсического действия). [1]

На рис. 1 представлена схема конечной продукции от переработки гальваношламов.

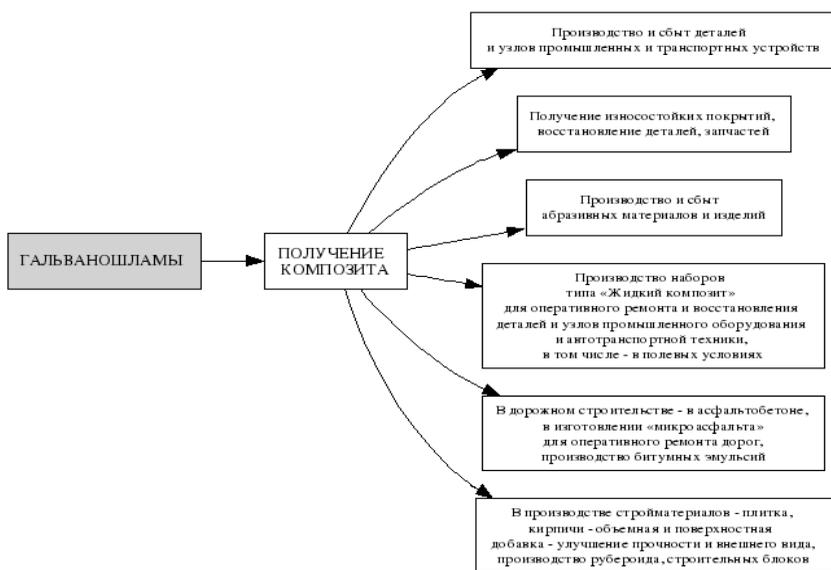


Рис. 1. Схема конечной продукции от переработки гальваношламов

Объектами исследования являются гальваношламы, образующиеся на территории Ярославской и прилегающих к ней областей. Были собраны данные по химическому составу образующихся гальваношламов. Данные приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Химический состав гальваношламов региона**

Предприятие	Массовая доля элемента, %				
	Железо	Никель	Хром	Цинк	Кальций
ЯСЗ	39,0	0,41	2,90	2,60	0,00
«Вымпел» (Рыбинск)	36,20	0,15	1,84	3,90	2,90
ЯЭМЗ	21,20	0,00	1,06	7,90	0,00
ЯЭРЗ	29,80	0,09	1,65	1,80	2,40
«Мотор-деталь» (Кострома)	10,50	0,00	3,10	0,00	10,50
«Прогресс»	8,90	0,20	1,70	2,00	9,20
«Текстильмаш» (Кострома)	6,00	0,00	24,50	6,80	1,80
Нерехта	5,80	0,60	1,50	2,60	13,50
ЯМЗ	20,10	0,40	4,90	13,50	7,80
ТМЗ	47,95	0,20	0,73	3,76	2,50
Электромеханический з-д	15,10	0,00	0,20	7,00	0,80
Волжск. машиностроит. з-д	8,60	0,75	4,80	3,30	6,00
«Автокран» (Галич)	15,00	0,08	7,90	13,50	1,00
ЯЗХМ	19,00	0,16	9,50	1,90	4,10
«Маяк» (Нерехта)	30,00	0,00	5,00	6,30	0,00
Инструментальный з-д	39,50	0,20	1,90	7,80	3,00

Для проведения исследования были взяты гальваношламы Тутаевского моторного завода, Ярославского заводы дизельной аппаратуры. Данные отходы в виде суспензий поступают на предприятие ОАО «Феррос», где подвергаются обезвоживанию на барабанном фильтре и сушке при температуре 250°С. Гальваношламы Тутаевского моторного завода был предварительно высушен, а отход с Ярославского завода дизельной аппаратуры был предоставлен в виде пасты (не подвергался сушке). Далее был проведен химический анализ шламов, состав представлен в таблице 2.

Из приведенного химического состава видно, что гальваношламы содержат небольшое количество веществ, растворимых в воде, а также обладают высоким содержанием соединений железа. Можно отметить присутствие и соединений других металлов, а именно кальция и хрома.

**Таблица 2 . Химический состав исследуемых гальваношламов**

Показатель	ГШ «ТМЗ»	ГШ «ЯЗДА»
Потери массы при просушивании, мас. доля %	11,45–15,23	77,65–79,95
Потери массы при прокаливании, мас. доля %	15,69–18,87	3,98–4,04
Массовая доля веществ, растворимых в воде, мас. доля %	4,98–6,20	0,56–0,66
Массовая доля веществ, не растворимых в соляной кислоте, мас. доля %	3,15–4,25	6,78–7,84
Массовая доля железа в пересчете на $Fe_2O_3$ , мас. доля %	41,21–48,77	51,23–55,75
Массовая доля кальция в пересчете на $CaO$ , мас. доля %	5,54–7,26	0,18–0,24
Массовая доля хрома в пересчете на $Cr_2O_3$ , мас. доля %	7,78–9,62	2,25–2,51
Массовая доля цинка в пересчете на $ZnO$ , мас. доля %	3,96–5,28	2,01–2,37
Цвет	Коричнево-красный	Коричневый

Именно высокое содержание железа и низкое содержание веществ, растворимых в воде, позволяют использовать ГШ Тутаевского моторного завода, Ярославского завода дизельной аппаратуры в качестве железосодержащего компонента при производстве асфальтобетонных смесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.
2. Бузаева М.В. Основы промышленной экологии: метод. указания к лабораторным работам по дисциплине «Основы промышленной экологии» для студентов дневной формы обучения специальности 280202 «Инженерная защита окружающей среды» / М.В. Бузаева, В.В. Семенов, П.О. Осипов. Ульяновск: УлГТУ, 2008. 31 с.

# СЕКЦИЯ «ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ»

УДК 628.38

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕШЛАМА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

**М.Ч. Базаров, С.Д. Тимрот**

Научный руководитель - С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В данной работе исследуются физико-химические свойства нефтешлама с высоким содержанием минеральных компонентов и рассматриваются способы его утилизации.*

***Ключевые слова:** нефтешлам, физико-химические свойства, способы утилизации, применение нефтешлама.*

## A STUDY OF SLUDGE WITH A HIGH CONTENT OF MINERAL COMPONENTS

**M.C. Bazarov, S.D. Timrot**

Scientific Supervisor - S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*In this paper, we study the physico-chemical properties of sludge with a high content of mineral components and discusses how its utilization.*

***Keywords:** oil sludge, physico-chemical properties, methods of utilization, application of sludge.*

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды в результате техногенной деятельности человека являются предприятия нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. В результате аварийных ситуаций в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов, а также в результате производственной деятельности предприятий нефтепереработки, в России накопилось огромное количество нефтешламов, которые усугубляют экологическую ситуацию

В России ежегодно образуется более 3 миллионов тонн нефтешламов. Проблема переработки жидких нефтесодержащих отходов (нефтя-

ных шламов, обработанных промышленных, смазочных и моторных масел и СОЖ, подсланевых вод судов и т.п.) остро стоит во всем мире. Такие отходы слабо подвержены естественному метаболизму (окисление, фотохимические реакции, биоразложение) и значительно загрязняют окружающую среду.

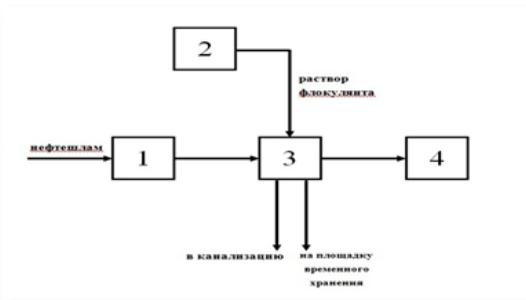
Вывоз их на полигоны промышленных отходов запрещен, и предприятия вынуждены нести расходы на их хранение. Таким образом, поиск способа переработки нефтешламов является важной задачей.

Нефтешламы – это сложные физико-химические смеси, которые состоят из нефтепродуктов, механических примесей (глины, окислов металлов, песка) и воды. Соотношение составляющих нефтешлам элементов может быть самым различным.

Объектом исследования является твердый остаток после центрифугирования нефтешлама (кек), который образуется ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез» от установки «Флоттвег».

Особенность технологии, предлагаемой «Флоттвег», заключается в одноступенчатом разделении нефтешлама на три составляющие: нефтяную фазу, воду и твердый остаток. При этом нефтяная фаза возвращается в производство, вода после прохождения тщательной очистки на очистных сооружениях предприятия сбрасывается в сбросной канал, твердый осадок используется для рекультивации.

Нефтешлам (рис. 1) поступает с участка механической очистки в блок подготовки нефтешлама (1), где происходит его подогрев насыщенным паром до температуры  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Далее сырье поступает в блок трикантера (3), где под действием центробежных сил происходит его разделение на три фазы: очищенная нефтяная фаза – поступает в емкость готового продукта (4); водная фаза (фугат) – отводится в канализацию; твердая фаза (кек) – не находит квалифицированного использования.



**Рис. 1. Схема образования нефтешлама на предприятии ОАО «Славнефть-ЯНОС»**

В работе были исследованы пробы нефтешлама (кека). Полученные данные приведены в таблице 1.

**Таблица 1**

Наименование показателя	Проба 1	Проба 2	Проба 3
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1179	1220	1360
Кислотное число, мг КОН/г продукта	0	0	2,0
Массовая доля компонента, %:			
– вода;	33,9	32,3	42,8
– органическая часть;	33,1	29,0	38,3
– минеральная часть	33	28,2	41,8
Дисперсность минеральной части, мкм	-	1-60	1-40

Содержание воды определялось методом Дина-Старка, содержание минеральной части сжиганием шлама в муфельной печи при температуре 600 °С.

Положительным фактором в составе отхода является высокая дисперсность минеральной части, что позволяет их использовать в качестве твердого эмульгатора. Сравнительно большое содержание органических соединений позволяет предположить, что данные отходы могут быть использованы в качестве компонентов органических вяжущих.

Для нефтешламов с высоким содержанием минеральных компонентов предлагается переработка отходов с получением битумных паст [1]. Битумные пасты являются перспективным строительным материалом. Они могут быть использованы для строительства дорог и гидроизоляции сооружений.

Мы в свою очередь предлагаем использовать битумные пасты для борьбы с опустыниванием. Так как движение барханов (скоплений песка) может приводить к засыпанию дорог, полей, огородов, пастбищ, небольших населённых пунктов. При обработке битумной пастой вода испаряется и на поверхности песка образуется битумная пленка – цементированный слой песка толщиной 8 мм. Битумная паста нетоксична, не препятствует всхожести семян и росту растений, сохраняется не более 5-6 лет. Перед битуминированием высеивают или высаживают черкез, саксаул и другие растения.

В дальнейшем предполагается исследование битумных паст для борьбы с опустыниванием.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология переработки твердого отхода установки центрифугирования ловущей нефти / А.Ю. Визгин, А.С. Черная, Н.Л. Гурылёва, С.Д. Тимрот. Материалы IX регион. студ. науч. конф. с междунар. участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (24-26 апреля 2012 г.) Иван. гос. хим-технол. ун-т. Иваново, 2014. Т.2. С.49.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ**

**А.А. Ежов, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров**

Научный руководитель – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассмотрены перспективные направления использования отходов производства и потребления на территории Ярославской области.*

*Ключевые слова: отходы, направления использования*

**PROSPECTS FOR THE USE OF WASTES OF PRODUCTION AND CONSUMPTION IN THE NATIONAL ECONOMY OF THE YAROSLAVL REGION**

**A.A. Ezhov, S.Z. Kalaeva, N.L. Markelova, M.V. Makarov**

Scientific Supervisor – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*In the article perspective directions of use of production wastes and consumption in territory of the Yaroslavl region.*

*Keywords: waste, directions for use*

Проблема дальнейшего повышения эффективности производства тесно связана с использованием вторичного сырья. Ее эффективное решение приводит, с одной стороны, к экономии природных ресурсов, с другой – к снижению негативного воздействия на окружающую среду. Все это является важным элементом работы по охране природы, которая выступает как одно из направлений научно-технического прогресса, а не как обособленная система мероприятий по определению его негативных последствий.

Согласно определению, принятому Европейской экономической комиссией ООН в 1974 году, под малоотходной технологией понимается практическое применение знаний, методов и средств, имеющих целью

обеспечить в рамках человеческих потребностей наиболее рациональное использование природных ресурсов, энергии и защиты окружающей среды [1].

**Отходы энергетической промышленности.** При сжигании твердого топлива из его минеральной части образуется зола и шлак, содержание которых зависит от видов топлива. В бурых углях они составляют 10-15%, каменных углях от 3 до 40%, антраците – 2-30%, горючих сланцах – 50-80%, топливном торфе – 2-30%, дровах – 0,5%, мазуте – 0,15-0,2%. Зола после предварительной подготовки (грануляции) может быть использована для производства строительных материалов. Особенно выгодно применение зол для изготовления силикатных изделий. Зола и шлаки от сжигания бурых и каменных углей, торфа и сланца, содержащие не более 5% несгоревшего топлива, могут быть широко использованы для производства силикатного кирпича в качестве кремнезёмистого компонента. Частичная или точная замена извести снижает себестоимость кирпича на 10-20%.

Установлено, что в цементно-известковых растворах можно использовать добавку золы вместо вяжущих до 10%, а вместо песка до 30% по массе при сохранении механических характеристик изделий с использованием растворов.

Одним из самых эффективных направлений утилизации шлака является выпуск искусственных заполнителей. Шлакобетон вполне удовлетворяет всем предъявленным требованиям. В то же время строительные конструкции обходятся на 30-40% дешевле аналогичных конструкций на каменном заполнителе [2].

**Асбоцементные отходы.** В стране имеется опыт [3] утилизации твердых отходов асбоцементного производства (асбоцементных колец, боя труб, листовых изделий, асбоцементной стружки, получаемой при обработке труб и муфт), которые предварительно измельчаются до просева через сито со стороной ячейки 0,5 мм, а затем вводятся в смесь для формирования асбоцементных листов СВ-1750 в количестве 1,5-2,5%.

Эти отходы также могут быть использованы для устройства оснований под покрытие полов жилых, общественных и вспомогательных зданий.

**Утилизация осадков-шламов гальванических производств.** Разработанный арсенал методов очистки промывных сточных вод и отработанных травильных растворов гальванических цехов позволяет организовать практически малоотходное производство с минимальным негативным воздействием на окружающую среду. Эти осадки являются токсичными веществами 2-4 классов опасности по ГОСТ Системы стандартов безопасности труда. Первоначально они обязательно должны обезвоживаться и сушиться.

Известно, что некоторые влажные осадки могут быть добавлены в шихту для получения керамзита без какой-либо предварительной обработки. Но это является исключением, так как обычно превращению осадков-шламов в утилизируемый продукт предшествует то или иное количество технологических операций, и в первую очередь, обезвоживание.

После первичной обработки травильных растворов и последующей сушке осадков до определенной влажности они могут быть использованы в качестве катализирующих добавок при окислении гудронов в битумы. Осадки, полученные при очистке сточных вод реагентным методом, возможно, применять в качестве нейтрализующих агентов в замен известки-пушенки в различных технологических процессах, например, при переработке кислых гудронов в дорожный битум.

Осадок, образующийся в результате очистки сточных вод гальванических производств электрокоагуляционным методом, получившим широкое распространение в последнее время, может быть превращен в пигментный материал для изготовления грунтовок. При испытании полученного продукта в качестве коричневого пигмента были достигнуты хорошие малярно-технические свойства. Разработанный процесс заложен в проекты установок по переработке электрокоагуляционного осадка институтом «Гипродвигатель» г. Ярославль и используется на ряде машиностроительных заводов [4].

**Использование отходов резиновой промышленности и амортизованных шин.** Большой ошибкой явилось для Ярославской области полная ликвидация цеха по производству регенерата пластичного продукта из старой резины, работавшего в составе Ярославского завода резиновых технических изделий (РТИ). Он перерабатывал в год около 14 тыс. тонн старых автопокрышек, а так же бракованные автокамеры и вараочные камеры ЯШЗ. Различные виды выпрессовок, подвулканизованные резиновые смеси. И все это снова шло для получения продукции. Прогрессивной является технология, при которой отходы производства и отработанные резиновые изделия замораживаются жидким азотом и превращаются в тонкодисперсную резиновую муку, которой очень много можно ввести при производстве изделий без ущерба для качества, в том числе и при изготовлении шин. При реализации этой технологии и измельчения ЯШЗ, ОАО «РТИ» и ОАО «Ярославрезинотехника» смогли бы почти полностью потребить не только свои собственные отходы, но и те автопокрышки, тысячи тонн которых в изобилии разбросаны по оврагам и дорогам.

Емким потребителем резиновых отходов являются дорожники, для которых они не только способны заменять часть битума, но и повысят качество асфальтобетонных покрытий. И здесь имеет место сказать о том, что переработка целого ряда отходов может иметь и имеет межот-

раслевой интерес. Поэтому целесообразно предприятиям, подчиненным различным ведомствам, объединять свои материальные и технические ресурсы для решения проблемы утилизации резиновых отходов производства и потребления. Технические вопросы здесь, в основном, решены, но дело тормозят организационные неувязки. Их надо устранять. И кто это сделает быстрее, тот получит доступ к очень интересному вторичному сырью, запасы которого выражаются миллионами тонн с учетом того, что оно мало использовалось все предшествующие годы [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология переработки отходов / Э.М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина, О.П. Филиппова, Н.И. Володин, В.М. Макаров // Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 387 с.
2. *Кикова О.Ш.* Переработка строительных отходов / О.Ш. Кикова, И.А. Соломин. М.: Изд-во «Сигнал», 2000. 44 с.
3. *Володин Н.И.* Мало- и безотходные технологии в промышленности / Н.И. Володин, В.П. Пашков: Учеб. пособие. Тула: Изд-во ТулГУ, 1996. 141 с.
4. *Макаров В.М.* Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях / В.М. Макаров, Ю.П. Беличенко, В.С. Галустов. М.: Машиностроение, 1988. 272 с.
5. Комплексная утилизация гальваношламов / Ю.А. Москвичев, Н.И. Володин, В.М. Макаров, Г.М. Мельников, А.А. Дубов, И.В. Савицкая // Современные проблемы экологии и рационального природопользования: Материалы 3 науч.-практ. конф., Тула, 9-10 декабря 2003 г. Тула: Изд-во ТулГУ, 2003. С.145-148.
6. *Дроздовский В.Ф.* Переработка и использование изношенных шин (направление, экономика, экология) / В.Ф. Дроздовский, Д.Р. Разгон // Каучук и резина. 1995. №2.

УДК 628.54(470.316)

**К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ  
ПРУДОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ОАО «ЯРОСЛАВСКИЙ  
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД  
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»**

**А.С. Ермишин**

Старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматривается состояние переработки кислородных прудов ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» в динамике за последние 14 лет. Отмечаются проблемы и перспективы переработки промышленных отходов предприятия.*

***Ключевые слова:** кислый гудрон, нейтрализация кислой воды, ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева», экологическая катастрофа.*

**TO THE QUESTION ABOUT THE PROCESSING  
OF ACID SLUDGE IN CONTAINMENT PONDS  
OF ENTERPRISE «YAROSLAVL OIL REFINERY  
NAMED AFTER D.I. MENDELEEV»**

**A.S. Ermishin**

Senior lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The article discusses the state of the processing kislородnykh ponds of Yaroslavl D.I. Mendeleev Oil Refinery in dynamics for the last 14 years. Shows the problems and prospects of industrial wastes of the enterprise.*

***Keywords:** acid sludge, neutralization of acid water, Yaroslavl D.I. Mendeleev Oil Refinery, environmental disaster.*

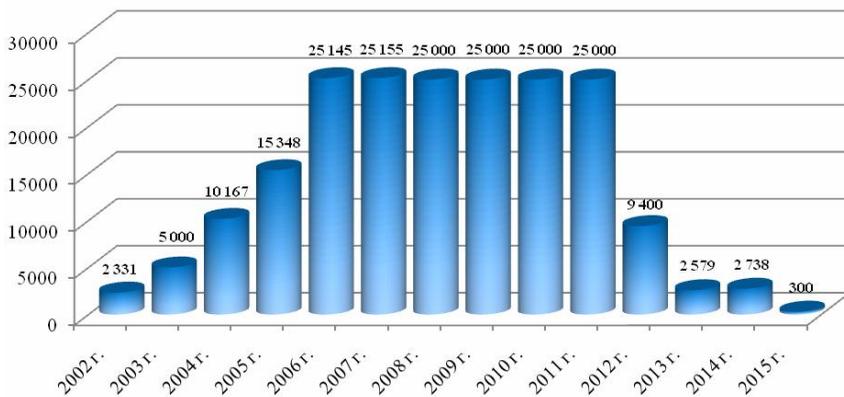
2017 год объявлен Президентом Российской Федерации «Годом экологии». На сегодняшний день проблема обращения с отходами является одной из наиболее социально значимых, практически для всех субъектов нашей страны. По словам заместителя Руководителя Росприроднадзора А.М. Амирханова, всего на территории Российской Федерации ежегодно образуется более 5 млрд тонн отходов производства и потребления I–V класса опасности.

Немалую долю в этом объёме занимают отходы нефтепереработки. В процессе производства нефтепродуктов некогда широко применялся метод очистки, основанный на использовании олеума. Применение такого метода приводило к значительным потерям продуктов, а также образованию трудноутилизуемых отходов – кислых гудронов.

В Ярославской области близ посёлка Константиновский расположен старейший в России нефтеперерабатывающий завод – ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева», основанный ещё в 1979 году. Это предприятие, как раз, использовало сернокислый метод производства продукции нефтепереработки. В результате чего на сегодняшний день в прудах-накопителях близ предприятия остаются неутилизированными около 500 – 600 тыс. тонн кислого гудрона – отхода II класса опасности. Эта проблема, к сожалению, не всем известна, но касается каждого жителя п. Константиновский, Ярославля и далее вниз по течению Волги.

Однако по официальной информации департамента охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области [1, 2] об этом ни слова не говорится.

Само предприятие, начиная с 1989 г., активно занималось переработкой кислых гудронов на установке «Бомаг». В 2003 году был приобретён новый комплекс по переработке кислых гудронов «Бомаг», а в 2005–2006 гг. второй комплекс «Бомаг», что позволило значительно увеличить объёмы их переработки. На рис. 1. представлены данные по переработке донного остатка кислых гудронов на этих установках за последние 14 лет.



**Рис. 1. Динамика переработки донного остатка кислых гудронов методом нейтрализации на установках «Бомаг», т**

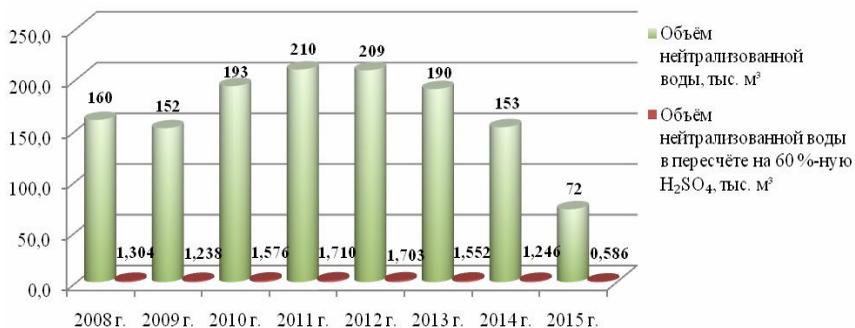
Уменьшение переработки связано с выдачей предписания № 12/3600 от 01.08.11 г. управлением Росприроднадзора по Ярославской области –

«...Приступить к реализации проекта «Ликвидация кислородных прудов № 1, 2 со склонами и рекультивация земель, нарушенных сооружением и эксплуатацией прудов», только при наличии положительного заключения государственной экологической экспертизы». В 2012 г. было получено отрицательное заключение государственной экологической экспертизы, в связи с чем, установка «Бомаг» была законсервирована в 1-м квартале 2013 г. Переработка донного кислого гудрона производилась с апреля 2013 по июль 2014 гг. с разрешения Управления Росприроднадзора по Ярославской области на проведение опытно-промышленного пробега существующей технологии переработки кислого гудрона (письмо управления Росприроднадзора по Ярославской области № 09/905 от 07.03.2013 г.).

Также лабораторией охраны окружающей среды завода и специализированными организациями выполнялся аналитический контроль за содержанием загрязняющих веществ в сточных водах и атмосферном воздухе промышленной площадки.

Для обеспечения нормативного уровня в прудах кислая вода перекачивалась на установку «КАРИ», работающую круглосуточно и круглогодично, где нейтрализовалась и далее проходила очистку на заводских очистных сооружениях, включая биохимическую доочистку.

Установка «КАРИ» перерабатывала в год до 210 тыс. м<sup>3</sup> кислой воды, обеспечивая необходимый уровень ниже проектного на 1×1,5 м, что позволяло обеспечить их безопасную эксплуатацию на случай экстремально высоких осадков, кроме того, поддержание низкого уровня в прудах снижало нагрузки на ограждающие дамбы. Данные по нейтрализации кислой воды представлены на рис. 2.



**Рис. 2. Динамика нейтрализации кислой воды на установке «КАРИ» за 2008–2015 гг.**

В 2009 году был принят в эксплуатацию узел доочистки установки «КАРИ», что позволило улучшить качество нейтрализованной кислой воды на 10 – 20 %, и уже в следующем году её объёмы возросли на 27 %.

В 2009 году принята в эксплуатацию установка немецкого производства «Flottweg» по обезвоживанию нефтешлама и отработанного ила очистных сооружений предприятия – отхода IV класса опасности.

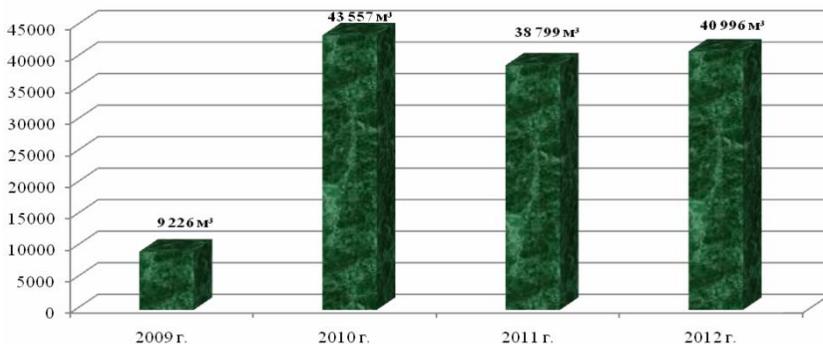
Особенность технологии «Flottweg», заключается в одноступенчатом разделении нефтешлама на три составляющие: нефтяную фазу, воду и твёрдый остаток.

При этом нефтяная фаза возвращается в производство, вода после прохождения тщательной очистки на очистных сооружениях предприятия сбрасывается в сбросной канал, твёрдый осадок используется для рекультивации.

Содержание углеводов в нефтяной фазе составляет 98-99 %, что свидетельствует о высокой эффективности применяемой технологии.

Динамика обезвоживания нефтешлама и отработанного ила установками «Flottweg» представлена на рис. 3.

Данные по переработке кислых гудронов и стоков с прудов-накопителей приводятся на основании годовой отчётной документации ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» за 2008–2015 гг., предоставленных в департамент финансов Ярославской области.



**Рис. 3. Динамика переработки нефтешлама на установках «Flottweg» за 2009–2012 гг.**

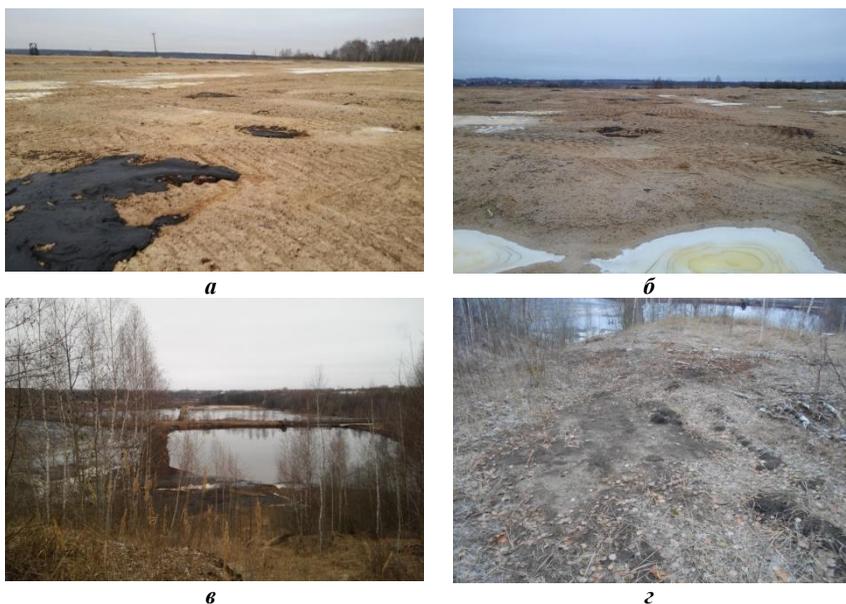
Природоохранное направление в работе предприятия является одним из приоритетных.

Сокращение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу достигнуто за счёт уменьшения поверхности кислородных прудов в результате утилизации кислого гудрона и засыпки кислородных карт; выполнения природоохранных мероприятий, предусмотренных в проекте норм предельно допустимых выбросов; неполного использования производственных мощностей.

В результате, к 2011 году переработан и ликвидирован кислый гудрон в 15-секционном «верхнем» пруду (рис. 4, *а, б*) в количестве 200 тыс. тонн.

Снижение переработки связано с уменьшением финансирования на выполнение экологических мероприятий. В феврале 2015 года было получено положительное заключение государственной экологической экспертизы на проект «Ликвидация кислородного пруда № 1, 2 со склонами и рекультивация земель, нарушенных сооружением и эксплуатацией пруда ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» (заключение государственной экологической экспертизы утверждено приказом № 19 от 24.02.2015 г. Управления Росприроднадзора по Ярославской области).

Государственная экологическая экспертиза формально тянула время и дала разрешение на переработку кислых гудронов слишком поздно. К тому времени предприятие в связи с ухудшившимся экономическим положением урезало бюджет на экологические мероприятия, а потом и вовсе объявило себя банкротом.



**Рис. 4. Состояние кислородных прудов (фотографии сделаны в ноябре 2016 г.):**  
*а, б* – ликвидированный 15-секционный «верхний» пруд;  
*в* – «нижние» пруды; *г* – склоны «нижних» прудов

Решением Арбитражного суда Ярославской области от 18.10.2016 г. ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» признано банкротом. Остановка

завода привела к прекращению работы очистных сооружений на кислородных прудах-накопителях, которые находятся в непосредственной близости к реке Печегда, недалеко от места её впадения в Волгу. В результате этого в водную артерию региона могли попасть, по ориентировочным данным, около 500–600 тыс. тонн кислого гудрона и кислых стоков с прудов. Ситуация выглядит особенно опасно, учитывая приближающееся весеннее половодье.

По возникшей проблеме профильный департамент области неоднократно созывал совещания в текущем году, но к решению проблемы практически так и не смогли подойти. На сегодняшний день наш регион находится на грани очередной экологической катастрофы. Несомненно, что заниматься решением этой важнейшей проблемы необходимо срочно и совместно с ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портал Департамента охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.yarregion.ru/depts/doosp/default.aspx>. Дата обращения: 02.03.2017 г.
2. Доклад об экологической ситуации в Ярославской области в 2015 году: сб. Ярославль: Департамент охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области, 2016. 61 с.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИТУМНЫХ ПАСТ ИЗ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

А.В. Ерохин, А.Ю. Бухалова, С.Д. Тимрот

Научный руководитель - С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Дана классификация жидкостей по реологическим свойствам. Рассмотрена зависимость изменения вязкости аномально-вязкой жидкости от времени при постоянном напряжении сдвига на примере битумной пасты. Получены кривые распределения частиц по диаметру для битумных паст. Сделан вывод о зависимости вязкости битумной пасты от дисперсионного состава.*

**Ключевые слова:** реологические свойства, аномально-вязкие жидкости, вязкость, битумные пасты, дисперсионный состав.

## STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BITUMEN PASTES OF OIL-CONTAINED WASTES

A.V. Yerokhin, A.Y. Bukhalova, S.D. Timrot

Scientific Supervisor - S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Viscosity classification of liquids is described in the article. The dependence of the non-Newtonian liquid viscosity changes at constant shear stress is considered by the example of bitumen pastes. The particle diameter percentile curves are found. The conclusion of the dependence of the bitumen paste viscosity on dispersing composition.*

**Keywords:** rheological properties, non-Newtonian liquids, viscosity, bitumen pastes, dispersing composition.

По реологическим свойствам жидкости можно разделить на ньютоновские и неньютоновские (аномально-вязкие). Ньютоновская жидкость (названная так в честь Исаака Ньютона) – вязкая жидкость, подчиняющаяся в своём течении закону вязкого трения Ньютона, то есть касательное напряжение и градиент скорости в такой жидкости линейно зависимы. Коэффициент пропорциональности между этими величинами известен как вязкость[1].

Неньютоновской жидкостью называют жидкость, при течении которой её вязкость зависит от градиента скорости. Обычно такие жидкости сильно неоднородны и состоят из крупных молекул, образующих сложные пространственные структуры [2].

Одним из важнейших показателей является вязкость материала. Вязкостью, или внутренним трением, называются свойства жидкости сопротивляться взаимному перемещению ее частиц, вызываемому действием приложенной к жидкости силы. Одна и та же сила создает в разных жидкостях разные скорости перемещения слоев, стоящих один от другого на одинаковых расстояниях [3].

Вязкость некоторых жидкостей, при постоянных окружающих условиях и скорости сдвига, изменяется со временем. Если вязкость жидкости со временем уменьшается, то жидкость называют тиксотропной, а если, наоборот, увеличивается, то – реопексной.

Изучение реологических свойств жидких материалов необходимо для более эффективного использования данных материалов, снижения затрат на транспортировку и правильного подбора оборудования для их производства.

Примером тиксотропной жидкости может служить битумная паста – эмульсия битума в воде.

На кафедре «Охрана труда и природы» Ярославского государственного технического университета разработана технология получения битумной пасты с применением нефтесодержащих отходов[4].

В работе были проведены исследования реологических характеристик пасты на вискозиметре Брукфильда. Можно предположить, что вязкость жидкости зависит от размера частиц дисперсной фазы. Частицы большего размера оказывают большее сопротивление вращающему моменту ротора вискозиметра. Размер частиц пасты определялся методом седиментационной турбидиметрии.

Данное предположение подтверждают данные об изменении вязкости и дисперсионный состав пасты. Данные были получены при анализе кривых изменения вязкости пасты во времени и кривых распределения частиц по диаметру для пасты на разном сроке хранения.

**Таблица 1. Вязкость и дисперсионный состав пасты после 7 суток и 3 месяцев хранения**

Показатель	Срок хранения пасты	
	7 суток	3 месяца
Начальная вязкость, мПа·с	2095	18547
Максимальный диаметр частиц, мкм	99,41	106,73
Преобладающий диаметр частиц, мкм	14,79	15,88

Как видно из полученных данных, при увеличении максимального и преобладающего диаметра частиц значительно увеличивается динамическая вязкость пасты. Полученные зависимости имеют важное значение для оценки рабочих характеристик пасты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия. 1983. 928 с.
2. Уилкинсон У.Л. Неньютоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.
3. Исаакович Р.Я. Технологические измерения и приборы. М. : Высшая школа, 1979. 344 с.
4. Технология переработки твердого отхода установки центрифугирования лущечной нефти / А.Ю. Визгин, А.С. Черная, Н.Л. Гурылёва, С.Д. Тимрот. Материалы IX регион. студ. науч. конф. с междунар. участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (24-26 апреля 2012 г.) Иван. гос. хим-технол. ун-т. Иваново, 2014. Т.2. С.49.

**АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ  
КИСЛОГУДРОННЫХ ПРУДОВ НПЗ  
им. Д.И. МЕНДЛЕЕВА**

**Н.С. Лукьянова, С.Д. Тимрот, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров**

Научный руководитель - В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*В работе освещена проблема кислородных прудов - главной экологической опасности Ярославской области. В декабре 2016 года департаментом охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области был объявлен конкурс на разработку и выполнение комплекса мероприятий, направленных на ликвидацию угрозы возникновения чрезвычайной ситуации на ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева». Проведен обзор представленных на конкурс технологий.*

**Ключевые слова:** кислый гудрон, водный слой, технология, трехслойная система.

**ALTERNATIVE WAYS OF THE SOLUTION  
OF THE PROBLEM OF KISLOGUDRONNY PONDS  
OF OIL REFINERY OF THE NAME D. I. MENDLEEVA**

**N.S. Lukyanova, S.D. Timrot, N.L. Markelova, V.M. Makarov**

Scientific Supervisor – V.M. Makarov, Doctor of Technical Science,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*In work the problem the kilogudronnykh of ponds - the main ecological danger of the Yaroslavl region is consecrated. In December, 2016 the department of environmental protection and environmental management of the Yaroslavl region announced competition on development and accomplishment of a complex of the actions directed to liquidation of threat of emergence of emergency situation on OAO YaNPZ of the name. D. I. Mendeleeva. The overview of the technologies provided on tender is carried out.*

**Keywords:** acid tar, water layer, technology, three-layer system

Проблема кислородных прудов до настоящего времени не решена. Поскольку они расположены в непосредственной близости от реки

Волга, то являются главной экологической опасностью Ярославской области. Нижние кислородные пруды 1 и 2 – наиболее старые накопители отходов после очистки масел серной кислотой и представляют собой трехслойную систему. Верхний слой – масло с невысокой кислотностью, толщиной до 5 миллиметров. Второй – водный слой глубиной до 3 метров, загрязненный сульфокислотами, нефтепродуктами и поверхностно – активными веществами (ПАВ) в концентрации несколько тысяч мг/дм<sup>3</sup> и объемом до 200000 м<sup>3</sup>. Третий – донный слой кислого гудрона объемом около 270 тысяч м<sup>3</sup>. Наибольшую угрозу для рыбохозяйственного водоема и источника питьевого водоснабжения р. Волга представляют два верхних слоя. При их удалении, как показали наши исследования, донный слой кислого гудрона покроется твердой коркой за счет окисления, ультрафиолетового и инфракрасного излучения, особенно если приурочить удаление верхнего слоя к летнему периоду. Тогда без опасений можно будет заниматься вопросами его утилизации, используя многочисленные технологии, разработанные кафедрой « Охрана труда и природы» ЯГТУ [1-3].

Имеющиеся на НПЗ им. Д.И. Менделеева очистные сооружения неспособны осуществлять очистку водного слоя от таких высоких концентраций ПАВ, поэтому необходимо строительство дополнительных очистных установок или существенно модернизировать установку « Кари» производительность 20 м<sup>3</sup>/ч. Тогда при наличии эффективной очистки, можно в течение года удалить весь водный слой над донным гудроном.

Нами предлагается электрохимический способ очистки водного слоя от ПАВ, основанный на его электропроводности [3]. Со временем в результате попадания в пруды осадков концентрация ПАВ снизилась, но остается высокой для направления водного слоя на биологические очистные сооружения завода. При эффективности очистки от ПАВ 72% от первоначальной концентрации 500 мг/дм<sup>3</sup>, остаточная концентрация при двухстадийной очистке будет равна 32,8 мг/дм<sup>3</sup>. Предельно - допустимая концентрация ПАВ, поступающих на биологические очистные сооружения, составляет 100 мг/дм<sup>3</sup> при сбрасывании осадка.

В декабре 2016 года департаментом охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области был объявлен конкурс на разработку и выполнение комплекса мероприятий, направленных на ликвидацию угрозы возникновения чрезвычайной ситуации на ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева» и оценки предлагаемых технологий ликвидации накопленного кислого гудрона. Организованная департаментом рабочая группа 26 января 2017 года в присутствии руководителей и представителей органов исполнительной власти Ярославской области, Управления Росприроднадзора по Ярославской области, администрации Тутаевского

муниципального района, на территории которого расположены кислородные пруды и руководителей ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева», рассмотрела представленные на конкурс технологии (все от шести организаций):

1. Группа компаний «Световит» г. Рыбинск представила утопический проект, согласно которому по донному кислому гудрону двигается некая машина, размывает его водой и подает на переработку. Ни о качестве получаемого продукта, ни об экономических аспектах не было сказано ничего.

2. ООО «ЭКОХИМ», г. Воронеж утверждают, что из одного кислого гудрона можно получить дорожный битум, хотя многолетние работы кафедры «Охрана труда и природы» ЯГТУ убедительно показали, что без добавок этого невозможно достигнуть. Так же эта организация представила сертификат не на дорожный битум, а на материалы битумные связующие. К тому же вопрос реализации готовой продукции неизвестно какого качества ООО «ЭКОХИМ» возлагает на Ярославскую область. Вопрос извлечения донного кислого гудрона не проработан.

3. Промгруппа «Безопасные технологии», г. Санкт-Петербург.

Предлагают поставить установки по уничтожению кислого гудрона низкотемпературным пиролизом (установки собственного производства). Вопрос коррозии оборудования от серного ангидрида не рассматривался. С кислым гудроном эксперименты не проводились.

4. Вектор- Н, г. Долгопрудный, Московская область специализируются на уничтожении химического оружия. С кислым гудроном не работали и не были на прудах, поэтому не представляют, как извлекать донный кислый гудрон для переработки. Считают, что могут уничтожить его вместе с водой при влажности 99,9 %, но затраты будут от 6000 до 30000 рублей за тонну. Слишком дорогостоящая технология.

5. Фирма «Эмульсионные технологии» г. Самара предлагают использовать для обезвреживания кислого гудрона свой фирменный сорбент. Технология заключается в разбивке кислородных прудов на 20-30 карт с откачкой воды. Как сделать это деление на донном кислом гудроне не поясняют, но указывают, что процесс ликвидации кислородных прудов займет 10 лет с общими финансовыми затратами до 5 млрд. рублей. Про очистку откачиваемой воды ничего не сообщается.

6. ОАО «ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева», г. Ярославль тоже согласны, что надо удалять водный слой с донного кислого гудрона, но никакой конкретно технологии не предлагают. Один из вариантов – также фантастический проект - деление прудов на карты с откачкой воды. Но никакой технологии также не предлагается, как это сделать.

Если удастся добраться до донного кислого гудрона, предлагается смешение его с известью, как сделали на верхних кислородных прудах

дах и загрязнили всю площадку, где они помещались, а также полигон, где это смешение проводилось. Однако в 2015 году Ярославское управление Росприроднадзора утвердило положительное заключение экспертизы на эту экологически опасную технологию обезвреживания кислого гудрона. Поскольку до донного кислого гудрона удастся добраться не скоро, может еще утвердиться более разумная технология.

Таким образом можно заключить, что все технологии с 1 по 6 не могут быть реализованы в представленном виде и выглядят очень затратными, что не соответствует требованиям эколого-экономического подхода.

Главной задачей, решение которой предотвратит загрязнение реки Волга и снизит угрозу питьевым водозаборам ниже по течению, является разработка технологии очистки водного слоя кислогудронных прудов перед его подачей на биологические очистные сооружения завода и последующим спуском в р. Волга с показателями, соответствующими установленным нормативам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макаров В.М.* Конверсия кислого гудрона в битум, катализируемая гальваношламом / В.М. Макаров, Н.Л. Маркелова // Вестник Яросл. регион. отд. РАЕН, 2016. Т. 9, № 1. С. 36–37.
2. *Тимрот С.Д.* Органические вяжущие с применением отходов нефтепереработки / С.Д. Тимрот, Н.Л. Маркелова, Н.С. Лукьянова // Конференция «НЕФТЬ и ГАЗ 2016»: сб. тр. М.: Издат. Центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2016. С. 286–290.
3. *Макаров В.М.* Очистка водного слоя прудов – накопителей кислого гудрона / В.М. Макаров, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева // Математика и естественные науки. Теория и практика: Межвуз. сб. науч. тр. Вып. 10. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2015. С. 331–335.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ АГЕНТАХ НАБУХАНИЯ**

**И.А. Михайлова, О.П. Филиппова**

Научный руководитель - О.П. Филиппова, д-р техн. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*В данной работе представлен процесс деструкции полимера в различных агентах набухания, по результатам исследования был получен регенерат с высоким содержанием хлороформенного экстракта, что позволяет использовать его во многих полимерно-композиционных материалах.*

***Ключевые слова:** резиновая крошка, отработанное масло, регенерат, хлороформенный экстракт, набухание.*

## **THE STUDY OF THE PROCESS OF DESTRUCTIVE POLYMER COMPONENT OF THE RUBBER WASTE IN VARIOUS SWELLING AGENTS**

**I. A. Mikhailova, O. P. Filippova**

Scientific Supervisor - O. P. Filippov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*This paper presents the process of degradation of the polymer in various swelling agents, the results of the study were obtained regenerate with a high content of chloroform extract, it can be used in many polymer-kompozitsionnykh materials.*

***Keywords:** crumb rubber, waste oil, reclaimed, chloroform extract, swelling*

Отходы резиновой промышленности являются одним из важнейших видов вторичных материальных ресурсов. Проблема их использования приобрела в последнее время большое значение и остается актуальной, несмотря на совершенствования технологии производства новых изделий и их вторичной переработки [1]. Складирование и захоронение полимерных материалов не только экономически неэффективно, но и экологически небезопасно, так как при длительном хранении могут выделяться вещества, которые способны привести к нарушению экологиче-

ского равновесия. Известно [2], что к моменту утраты резиновыми изделиями их эксплуатационных качеств сама полимерная матрица претерпевает малые структурные изменения. Это и обуславливает возможность вторичной переработки разнообразных резиновых изделий.

Установлено, что отходы производства и потребления резиновых изделий могут являться ценным сырьем при получении ряда композиционных материалов. Один из наиболее рациональных подходов к утилизации резиносодержащих отходов заключается в переработке такими методами, которые позволяют сохранить длинноцепочечную структуру каучукового компонента с последующим использованием получаемых продуктов взамен первичных полимеров. В настоящей работе исследована эффективность предлагаемого метода утилизации отходов резиновой промышленности автоклавным способом.

Измельчение амортизованных шинных резин проводилось в условиях ОАО “НИИШинмаш”. Продукты переработки в этом случае были представлены резиновой крошкой (РД-0,8 и ОШ по ТУ 3810436-87). Проведен анализ структурного состояния данного отхода.

В результате научно-исследовательских и экспериментальных работ, нами была разработана принципиальная технология производства пастообразного регенерата из отходов резиновой промышленности автоклавным способом.

Технологическая схема производства пастообразного регенерата в автоклавах отличается от существующего водонейтрального метода простым оформлением с исключением операций обезвоживания и механической обработки девулканизата. Результаты испытаний пастообразного регенерата показали, что этот регенерат в сравнении с регенератом Р 20 “ос”, полученного водонейтральным методом, обладает лучшими технологическими свойствами.

Предварительные технико-экономические расчёты показали, что себестоимость производства пастообразного регенерата ниже, чем при производстве регенерата водонейтральным методом.

Исходя из литературных данных видно, что регенерат Р-20 “особый”, получаемый водонейтральным методом, обладает повышенной жёсткостью и восстанавливаемостью, вследствие чего он плохо распределяется в резиновых смесях. Повышенная жёсткость и плохое распределение ухудшают пласто-эластические свойства и других композиций.

С целью получения регенерата, обладающего улучшенными технологическими свойствами, разработан способ изготовления нового типа пастообразного регенерата. Этот способ основан на получении продукта с повышенной степенью деструкции каучукового вещества.

Опыты получения пастообразного регенерата проводились в лабораторных условиях из резиновой крошки (отход шинной промышленно-

сти). Лабораторные опыты регенерации резины в избытке агента набухания с высокой температурой кипения проводились по следующей технологии: резиновая крошка, смешанная с агентом набухания, после 24-часовой вылежки, далее помещалась в греющий агент – масло, и нагревалась до 110 °С, резиновая крошка выдерживались в термостате в течение 3 часов, затем загружали в автоклав (давление 10-14 атм). Готовый продукт оценивали по степени деструкции каучукового вещества (по хлороформенному экстракту).

С целью выбора агента набухания, который может быть рекомендован для получения пастообразного регенерата, были испытаны несколько продуктов переработки нефти, такие как отработанное масло и нефтемаслошлам. Агенты набухания испытывались при дозировке 100% и 75% к весу резиновой крошки. Температура девулканизации составляла 190-220 °С, длительность термообработки – 6 часов.

Результаты испытаний показали, что наиболее эффективным агентом набухания является нефтемаслошлам. (рис. 1, 2).

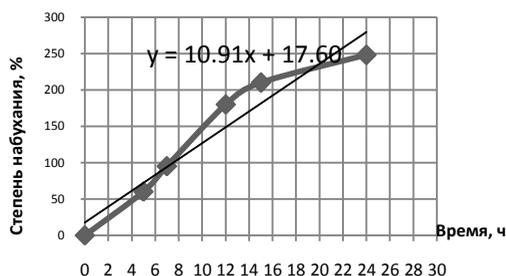


Рисунок 1 -Процесс предварительного набухания полимерсодержащего отхода в нефтемаслошламе.

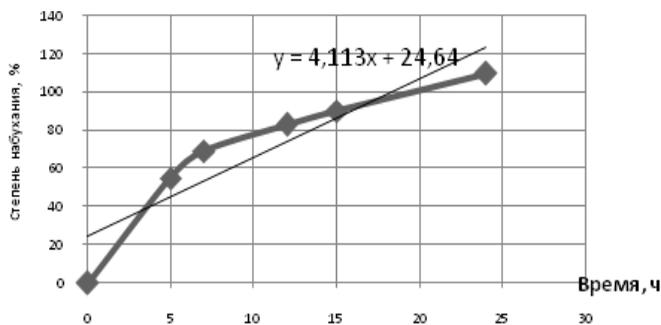


Рисунок 2 - Процесс предварительного набухания полимерсодержащего отхода в отработанном масле:

На данном агенте набухания может быть получен мягкий регенерат с показателем хлороформенного экстракта более 30% (табл. 1).

Процесс предварительного набухания проводился в течение 24 часов при температуре 20 °С. В результате получаем продукт имеющий степень набухания до 100%.

В таблице приведены данные хлороформенного экстракта регенерата, полученного с данными агентами набухания.

**Таблица 1. Хлороформенный экстракт пастообразного регенерата, полученного с применением данных агентов набухания**

Наименование мягчителя	Резиновая крошка ТУ 3810436-87
1. Отработанное масло 1:1	20
2. Нефтемаслошлам 1:1	35

Исходя из анализа хлороформенного экстракта, можно заключить, что более эффективным агентом набухания является нефтемаслошлам.

Следует отметить, что при разных условиях (изменение температуры процесса набухания) значительно изменяется и степень набухания отхода. Вероятно, увеличение степени набухания, т.е. расстояния между молекулами, не влияет на процесс проникновения растворителя в свободный объем. Это объясняется тем, что зоны свободного объема расположены внутри объема, занимаемого макромолекулой. Макромолекулы РК обладают очень «рыхлой» структурой и не являются однородным материалом, поэтому степень их набухания зависит не только от внедрения агентов набухания внутрь макромолекул резины, но и от способности поглощать агент набухания поверхностными слоями.

Причиной возникновения незанятого, или свободного объема в полимерах является неплотность упаковки их макромолекул [3]. Свободный объем можно рассматривать как пустоты с размерами порядка молекулярных [3]. Можно предположить, что при набухании в эти пустоты проникают молекулы растворителя. Этим объясняется [4] контракция при набухании (уменьшении объема системы полимер-растворитель) полимерных стёкол [5]. Изменение объема при набухании связывают также с ориентацией молекул растворителя в результате их адсорбции макромолекулами и с проникновением эти молекул в пространство между макромолекулами [6]. Изменение объема при растворении полимеров зависит от соотношения энергий когезии, размеров и формы молекул компонентов; в зависимости от их соотношения объем раствора может оставаться неизменным, возрастать или уменьшаться [6,7].

С целью уточнения оптимального режима получения пастообразного регенерата проводились опыты регенерации резиновой крошки (от-

ход шинной промышленности) при температурах 180 и 190<sup>0</sup>С и продолжительности от 3 до 15 часов. Наблюдения показали, однако, что наиболее однородный продукт может быть получен за время не менее 6 часов. Увеличение времени нагрева отходов резиновой промышленности сверх 6 часов нецелесообразно, а в некоторых случаях вредно из-за возможного преобладания процессов структурирования.

В результате работы установлено, что данный продукт девулканизации имеет вязко-текучую консистенцию и может быть рекомендован в качестве компонента для производства резиновых смесей и в качестве наполнителя при производстве битумных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ващенко Ю.Н., Александров А.Г., Сирченко И.А., Захаров Ю.И. // Каучук и резина. 2001. №5. С. 7.
2. Макаров В.М. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий / В.М. Макаров, В.Ф. Дроздовский. Л.: Химия, 1986. 248 с.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров: гер. с англ. М.: Издательский центр «Издательство МГУ», 1963. 535 с.
4. Лунатов Ю.С. // Успехи химии. 1978. Т. 176 №2. С. 332-356.
5. Jenckel E., Heush R. // Koll. Z. 1953. Bd.130, N 2. S. 89-105.
6. Dannis M.L. // J. Appl. Phys. 1950.V.21. P. 505-510.
7. Воюцкий С.С. Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1960. 131с.

УДК 691.54:544.6

## НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

**А.В. Никитина, А.Ф. Малыгин, Е.Л. Никитина**

Научный руководитель - Е.Л. Никитина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Изучались изменения структурного состояния омагниченной воды в статических и динамических условиях.*

**Ключевые слова:** омагниченная вода, потенциал активации, термодинамическая активность.

## LOW-ENERGY ACTIVATION OF WATER SYSTEMS

**A.V. Nikitina, A.F. Malygin, E.L. Nikitina**

Scientific Supervisor- E.L. Nikitina, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Studied changes in the structural state of magnetized water in static and dynamic condition*

**Keyword:** magnetized water, potential activation, thermodynamic activity.

Создание энерго- и ресурсосберегающих технологий получения материалов различного назначения с высокими эксплуатационными характеристиками является актуальной задачей настоящего времени. Наиболее технологически доступным, экономически и экологически целесообразным в этом отношении является низкоэнергетическая активация водных систем электромагнитным полем. Известно, что магнитное поле способно приводить к интенсификации процессов путем развития направленных потоков заряженных частиц и как следствие, к интенсификации процессов массопереноса и массообмена вещества, нарушение системной организации воды. При воздействии на воду магнитного поля в ней изменяются скорости химических реакций за счет протекания конкурирующих реакций растворения и осаждения растворенных солей, происходит образование и распад коллоидных комплексов, улучшается электрохимическая коагуляция [1,2].

В работе изучались изменения структурного состояния омагниченной воды через ее термодинамическую активность и потенциал активации в статических и динамических условиях. При омагничивании энергия активации отличается от равновесной на величину потенциала активации. Воду с остаточным содержанием солей подвергали обработке в электромагнитном аппарате в течение 5, 10, 15 мин., определяя изменение электропроводности, термодинамическую активность и потенциал активации. Низкоэнергетическая активация осуществлялась в электромагнитном аппарате за счет воздействия на воду намагниченных элементов сферической формы из магнитотвердого материала. Магнитные элементы помещались, таким образом, чтобы взаимное расположение полюсов активатора соответствовало N-S. В молекуле воды, помещённой между двумя полюсами магнита, остаётся только одна степень свободы по всем остальным координатам движение молекул воды, будет тормозиться. Причём определённое положение диполей молекул воды в магнитном поле вдоль силовых линий поля будет сохраняться, тем самым делая воду более структурированной и упорядоченной, чем обычная вода [3].

Установлено, что термодинамическая активность воды с увеличением обработки ее в магнитном поле увеличивается как в статических, так и в динамических условиях. Потенциал активации возрастает, поскольку структура воды разрушается. Предварительно обработанная магнитным полем, вода использовалась для последующего затворения бетона марки М-100. В качестве измеряемого параметра определено значение прочности при сжатии исследуемого и контрольного образцов. Установлено, что образцы бетона, полученные на основе омагниченной воды имеют высокие прочностные показатели, меньшую пористость и не уступают контрольным образцам. Уменьшение концентрации в воде кислорода и углекислого газа, объясняется возникновением метастабильных кластерных структур катионов металлов. Показано, что процессы гидратации и гидролиза в цементных и оксидных вяжущих системах определяют кинетику и механизм формирования затвердевания структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мосин О. В. Аппараты магнитной обработки воды // Новости теплоснабжения. - 2012. № 11. С. 147.
2. Брановер Г.Г. Магнитная гидродинамика несжимаемых сред / Г.Г. Брановер , А.Б. Цинобер. М.: Изд-во «Наука», 1970. 380 с.
3. Очков В.Ф. Магнитная обработка воды: история и современное состояние // Энергоснабжение и водоподготовка. 2006. № 2. С. 23-29.

## **ИННОВАЦИОННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО БРАКА**

**В.А. Румянцев, Е.В. Ломанова**

Научный руководитель – Е.В. Ломанова, канд. экон. наук, доцент

Рыбинский государственный авиационный технический университет  
им. П.А. Соловьева

*Рассматривается решение проблемы, связанной с нестабильной работой электросистемы, при помощи контроллера состояния энергосети с функцией защиты от перегрузки источников генерации.*

***Ключевые слова:** проблемы современных электросетей, умные сети, контроллер состояния энергосети, инновации.*

## **INNOVATIVE ENERGY SOLUTIONS TO REDUCE THE LOSS OF BUSINESS FROM MANUFACTURING DEFECTS**

**V.A. Rumyantsev, E. V. Lomanova**

Scientific Supervisor – E.V. Lomanova, Candidate of Economics  
Sciences, Associate Professor

P. A. Solovyov Rybinsk State Aviation Technical University

*Discusses the solution of problems associated with the instability of the electrical system, the controller of the state of the grid with the function of overload protection of sources of generation.*

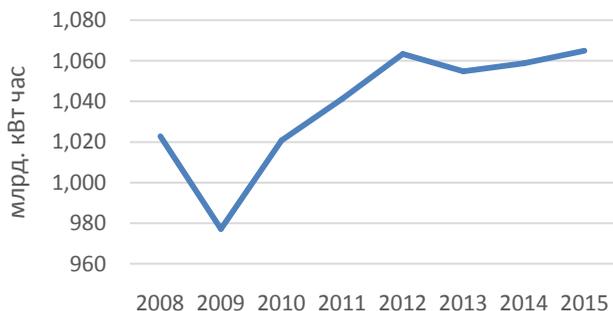
***Keywords:** problems of modern power grids, smart grids, the status controller grid, innovations.*

Согласно последним отчетам авиационных предприятий Ярославской области до 25% производственного брака возникает из-за проблем с электроэнергией. В прошлом году убытки составили более 10 миллионов рублей.

Проблемами современных электросетей в густонаселённых районах являются перебои, просадки напряжения, веерные отключения, ко-

торые возникают из-за роста потребителей энергии (как бытовых, так и промышленных) и, как следствие, неспособности производителей электроэнергии генерировать достаточное количество мощностей для удовлетворения рыночного спроса.

Ниже представлена динамика потребления электроэнергии предприятиями РФ (рис. 1).



**Рис. 1. Потребление электроэнергии предприятиями РФ**

Видно, что потребление электроэнергии с каждым годом растет, как и нагрузка на электросети. Современное общество всё больше зависит от электроэнергии, и аварии в электросистемах приносят ощутимые убытки предприятиям и населению. Во время аварий выключаются осветительные приборы, не работают либо работают частично лифты, светофоры, метро.

На рис. 2 показана статистика по браку выпускаемой продукции. Как видно из диаграммы, 45% всей отбракованной продукции приходится из-за отсутствия питания, вызванное перегрузкой сети или веерными отключениями. Убытки промышленных предприятий составили 3,71 млн руб. в год. Суммарные потери из-за нарушения питания составляют 8,21 млн руб., или 19% от объема всего годового брака.

Последние годы в мировой энергетике господствует тенденция создания «умных» сетей или SmartGrid. Первым крупным проектом в данной сфере можно считать итальянский проект Telegestore, который объединял посредством линии электропередачи 27 млн домов с использованием смарт-счетчиков соединённых через цифровую сеть. Данный проект был нацелен на то, чтобы бытовые кондиционеры, холодильники, обогреватели и другие подобные устройства могли корректировать свой рабочий цикл, избегая запуска во время пиковой нагрузки сети.

Толчком в развитии умных сетей стало масштабное применение возобновляемых источников энергии, которые характеризуются непосто-

яньством выработки электроэнергии как по времени, так и по мощности. В результате возникла концепция «SmartGrid» электрических сетей, которая способна была бы обеспечить общественное развитие, прорывное повышение потребительских свойств и эффективности использования энергии с учетом всех факторов развития электроэнергетики в будущем.



Рис. 2. Структура брака продукции из-за энергетических проблем

На данный момент в США и Европе формируется широкая система стандартов и требований к функциям, элементам, устройствам, системе взаимодействий «Smart Grid». Для тестирования умных сетей запущено множество пилотных проектов, например, внедрение на острове, находящимся в Балтийском море в 90 км от материковой части Швеции. В рамках проекта около 30-ти предприятий и 3 тысячи частных домохозяйств будут подключены к умной сети. Помимо традиционных источников в данную сеть включены оффшорные и континентальные ветропарки, а также солнечная электростанция.

Эта концепция позволит перестроить существующую энергосеть в некий единый комплекс, обеспечивающий практически мгновенную связь между поставщиками и потребителями электричества, минимизировать вмешательство человека в работу комплекса и повысить уровень безопасности. Один из ключевых пунктов сети нового поколения является наличие защиты от веерных отключений. В связи с этим возникает необходимость в создании универсального средства защиты при аварийных режимах работы. Подобным средством защиты является разработанный на базе ФГБОУ ВО РГАТУ им. П.А. Соловьева, контроллер состояния энергосети с функцией защиты от перегрузки источников генерации, аналогов которому на рынке пока нет. Существуют лишь косвенные кон-

куренты, в виде систем компенсации реактивной мощности. Системы компенсации реактивной мощности направлены на целенаправленное воздействие на баланс реактивной мощности в узле электроэнергетической системы с целью регулирования напряжения, с целью снижения потерь электроэнергии. Данные системы компенсации реактивной мощности производят следующие известные компании: Siemens, ABB, Schneider Electric, Mitsubishi Electric, Toshiba. Преимущество контроллера перед конкурентами заключается в том, что он может встраиваться в данные системы компенсации реактивной мощности, образуя комплексную защиту энергосистемы.

Контроллер в автоматическом режиме управляет питанием потребителей и контролирует состояние сети без вмешательства персонала, также обеспечивает новый уровень защиты энергосети от ранее неконтролируемых ситуаций.

Для вывода нового продукта на рынок целесообразно создать малое предприятие инновационного типа. Такой фирмой будет являться компания «SmartProtector». Учитывая промышленный потенциал Ярославской области, на первом этапе организация может сотрудничать со следующими предприятиями: АО «ОДК - Газовые турбины», ПАО «НПО «Сатурн», АО «Московский машиностроительный завод «Знамя», АО «Северное ПКБ», АО «Русская механика», АО «123 АРЗ» и другими. Далее возможны расширение бизнеса и выход на рынки других регионов нашей страны, поскольку продукт компании достаточно перспективный.

Целью организации является обеспечение предприятий Российской Федерации контроллерами состояния энергосети с функцией защиты от перегрузки источников генерации. Использование продукции «SmartProtector» позволит предприятиям минимизировать издержки связанные с простоем оборудования и уменьшить количество аварийных ситуаций на производствах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кобец Б.Б.* Инновационное развитие электроэнергетики на базе концепции Smart Grid / Б.Б. Кобец, И.О. Волкова. М.: ИАЦ Энергия, 2010. 208 с.
2. *Остапенко В.В.* Финансы предприятий. М.: Омега-Л, 2008. 302 с.
3. <http://www.gks.ru>

**ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНОШЛАМА  
И ЕГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН  
НА ОСНОВЕ ИЗОРЕНОВОГО КАУЧУКА**

**А.А. Саповский, А.Н. Цыбанов, Е.Л. Никитина, В.М. Макаров,  
О.Ю. Соловьева**

Научные руководители - В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор;  
О.Ю. Соловьева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследована эффективность механохимической модификации гальваношлама в резиновых смесях на основе изопренового каучука.*

**Ключевые слова:** механохимическая активация, гальваношлам, резиновая смесь.

**INFLUENCE OF GALVANOSHLAMA  
AND MECHANOCHEMICAL TREATMENT  
ON THE PROPERTIES OF RUBBER COMPOUNDS  
AND RUBBER BASED ON ISOPRENE RUBBER**

**A.A. Sapovskiy, A.N. Cybanov, E.L. Nikitina, V.M. Makarov,  
O.Y. Solovyeva**

Scientific Supervisors - V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor; O.Y. Solovyeva, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Investigated the effectiveness of mechanicalchemical modification of galvanoshlama in rubber mixtures based on isoprene rubber.*

**Keywords:** mechanochemical activation, galvanoshlam, rubber mixtures.

Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей воды, а его сточные воды - одними из самых опасных и вредных. Основными видами отходов производства являются промывные воды, содержащие несколько видов тяжелых металлов, являющиеся ток-

сичными для природной среды. При отстаивании в процессе реагентной очистки сточных вод образуется осадок (гальваношлам). После обезвоживания и сушки продукт представляет собой мелкодисперсный порошок с влажностью 10-20%.

Гальваношлам образуется после электрокоагуляционной очистки сточных вод участка гальваники на ЗАО «Ярославль-Резинотехника». Установлено, что в сухом веществе отхода в пересчете на оксиды содержатся:  $\text{Fe}^{3+}$  - 40,9 %, ферриты металлов (смесь комплексных оксидов металлов  $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Me}_x\text{O}_y$ ) – 42 %,  $\text{Zn}^{2+}$  - 12,2 %,  $\text{Cr}^{3+}$  - 5,08 %,  $\text{Cu}^{2+}$  - 0,5 %,  $\text{Ni}^{2+}$  - 0,05 %.

Ранее была показана принципиальная пригодность гальваношламов подобного состава для использования в качестве ингредиентов резиновых смесей [1, 2].

Целью настоящей работы явилась оценка эффективности механохимической модификации гальваношлама в резиновых смесях на основе изопренового каучука.

Объектами исследования служили резиновые смеси на основе каучука СКИ-3. Состав вулканизирующей группы (ВГ), мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: сера – 1,0; алтаткс - 0,6; дифенилгуанидин - 3,0; цинковые белила (основное вещество - оксид цинка) – 5,0; стеарин – 2,0. Содержание гальваношлама составляло 10 мас. ч., в качестве наполнителя использовался теухглерод N 330 в дозировке 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Механохимическая модификация отхода осуществлялась в электромагнитном аппарате аналогично тому, как это описано в [3]. Время обработки составляло 1 мин. Для сравнения обработке подвергали оксид цинка, гальваношлам и гальваношлам совместно с оксидом цинка.

Обработанные таким образом ингредиенты вводили в резиновые смеси в процессе изготовления их на лабораторных вальцах. Режимы смешения во всех случаях были одинаковы.

Вязкоупругие свойства резиновых смесей и резин определяли на приборе RPA-2000 в режиме AY-1. Кинетику изотермической вулканизации снимали на безроторном виброреометре MDR-2000 в диапазоне температур от 143 до 170 °С.

Согласно полученным данным (табл.1) обработка гальваношлама в электромагнитном аппарате обуславливает заметное уменьшение модуля накопления  $G'_{10,04}$  % ненаполненной смеси при малой амплитуде деформации. Симбатно этому снижается и минимальный крутящий момент  $M_L$ , пропорциональный вязкости смеси, в индукционном периоде вулканизации.

Такое изменение  $G'_{10,04}$  % и  $M_L$  может служить свидетельством повышения склонности макромолекул каучука к деструкции в процессе смешения. Максимальная скорость сшивания  $R_h$  в основном периоде вулканизации несколько снижается после обработки отхода.

**Таблица 1. Влияние механохимической обработки ингредиентов на свойства ненаполненных резиновых смесей на основе СКИ-3**

Показатель	Ингредиенты, подвергнутые механохимической обработке			
	-	Гальваношлам	ZnO Гальваношлам	ZnO
	Смеси с гальваношлагом			Смесь без гальваношлама
$G'_{10,04\%}$ , кПа	10,8	5,13	4,29	8,36
$M_L^{**}$ , дН·м	0,55	0,31	0,26	0,47
$M_H^{**}$ , дН·м	5,97	5,83	5,55	5,92
$(M_H - M_L)^{**}$ , дН·м	5,42	5,52	5,29	5,45
$t_{sl}^{**}$ , мин	0,58	0,59	0,60	0,60
$R_h^{**}$ , дН·м/мин	7,61	7,29	6,64	7,46
$\Delta M_H^{***}$	0,038	0,050	0,056	0,054

\*  $\Delta G' = (\Delta G'_{5,02\%} - \Delta G'_{100\%}) / \Delta G'_{5,02\%}$ ;  
 $\Delta G'' = (\Delta G''_{5,02\%} - \Delta G''_{100\%}) / \Delta G''_{5,02\%}$   
\*\* Температура испытания 155 °С.  
\*\*\*  $\Delta M_H = (M_H^{143} - M_H^{170}) / M_H^{143}$ .

Указанные эффекты более выражены при совместной обработке в электромагнитном аппарате гальваношлама и оксида цинка (цинковые белила). Можно отметить некоторое преимущество смесей с обработанным гальваношлагом по количеству химических связей, образующихся в процессе вулканизации в период до достижения максимальной вязкости, о чем можно судить по разности ( $M_H - M_L$ ).

По уровню значений  $G'_{10,04\%}$ ,  $M_L$  и  $R_h$  смесь с обработанным оксидом цинка занимает промежуточное положение между смесью с необработанным гальваношлагом и смесями с отходом, подвергнутым механохимической обработке.

Продолжительность индукционного периода вулканизации практически не изменяется.

Обработка гальваношлама ведет к повышению склонности вулканизаторов к реверсии свойств в поствулканизационном периоде, которую в данном случае оценивали по темпу снижения максимального крутящего момента  $\Delta M_H$  при повышении температуры процесса от 143 до 170 °С.

Иное влияние оказывает обработка гальваношлама на структуру и свойства смесей, наполненных техническим углеродом N 330, относящимся к разряду активных наполнителей.

Анализ вязко-упругих свойств показывает (табл. 2), что механохимическая обработка гальваношлама приводит к возрастанию модуля на-

копления смесей при малой амплитуде деформации, минимальной вязкости  $M_L$  в индукционном периоде вулканизации и эффекта Пейна, оценивавшемуся по разности ( $G'_{0,98\%} - G'_{100\%}$ ). Этот рост особенно заметен после обработки гальваношлама совместно с оксидом цинка. Увеличение эффекта Пейна указывает, прежде всего, на образование большего числа связей «наполнитель – наполнитель». Рост  $G'_{0,98\%}$  и  $M_L$  обусловлен также и повышением взаимодействия «наполнитель – каучук».

На перечисленные показатели конкурирующее влияние оказывают два процесса: деструкция макромолекул каучука, которая усиливается в присутствии обработанного гальваношлама, как это видно из анализа вязко-упругих свойств ненаполненных смесей, и акцептирование образовавшихся свободных макрорадикалов активными центрами на поверхности частиц техуглерода. От соотношения вкладов каждого из этих процессов в изменение структуры композита зависит уровень показателей. По всей вероятности, в техуглеродсодержащих смесях второй процесс «перекрывает» влияние повышения склонности макромолекул к деструкции в смесях с гальваношлагом, подвергнутым механохимической обработке.

**Таблица 2. Влияние механохимической обработки ингредиентов на свойства невулканизованных смесей на основе СКИ-3, содержащих техуглерод N 330**

Показатель	Ингредиенты, подвергнутые механохимической обработке			
	-	Гальваношлам	ZnO Гальваношлам	ZnO
	Смеси с гальваношлагом			Смесь без гальваношлама
$G'_{0,98\%}$ , кПа	80	115	168	154
$(G'_{0,98\%} - G'_{100\%})$ , кПа	73	102	149	138
$M_L^*$ , дН·м	0,75	1,27	1,67	1,44
$M_H^*$ , дН·м	12,22	13,76	12,09	13,53
$(M_H - M_L)^*$ , дН·м	11,47	12,49	10,42	12,09
$t_{sl}^*$ , мин	0,43	0,42	0,44	0,43
$R_h^*$ , дН·м/мин	15,2	18,1	17,6	17,2
$\Delta M_H^{**}$	0,054	0,044	0,081	0,034
* Температура испытания 155 °С. ** $\Delta M_H = (M_H^{143} - M_H^{170}) / M_H^{143}$ .				

Как видно, обработка отхода приводит к увеличению значений максимальной скорости вулканизации  $R_h$  наполненных смесей, степени сшивания в технологическом оптимуме вулканизации и снижению склонности вулканизатов к реверсии свойств. Совместная обработка гальваношлама с оксидом цинка несколько нивелирует эффект повышения  $R_h$  и  $(M_H - M_L)$ , а также обуславливает значительное снижение стойкости вулканизатов к реверсии. По-видимому, при такой обработке снижается способность оксида цинка выполнять роль активатора процесса вулканизации, возможно, вследствие частичного связывания его с компонентами гальваношлама.

Таким образом, обобщая полученные данные, можно заключить, что применительно к резиновым смесям на основе СКИ-3 механохимическая обработка гальваношлама целесообразна при наличии в рецептуре активного наполнителя.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров В.М. Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов) : дис. ... д-ра техн. наук. Иваново, 2001. 406 с.
2. Пат. 2261257 РФ, МПК<sup>7</sup> С 08 L 9/00, С 08 K 3/22. Промотор адгезии резины к металлу / В.В. Квасков, В.М. Макаров, В.Г. Сакалов [и др.]. опубли. 27.09.2005, Бюл. № 27. 5 с.
3. Повышение экологической безопасности резин / А.Н. Цыбанов, А.А. Саповский, В.М. Макаров, Е.Л. Никитина, О.Ю. Соловьева // 69 Всерос. НТК студентов, магистрантов и аспирантов: сб. материалов [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. С. 459-462

## ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ЗАМАЗУЧЕННОГО ГРУНТА И НЕФТЕШЛАМОВ В УСТАНОВКАХ СЖИГАНИЯ

**Е.А. Соколов, В.А. Красавин**

Научный руководитель – В.А. Красавин, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается установка утилизации замазученного грунта и нефтешлама. Процесс утилизации происходит путем добавления в отход инертного продукта.*

**Ключевые слова:** утилизация нефтешлама и замазученного грунта, трехпараметрические деформации, предельные циклы, инертный продукт.

## THE TECHNOLOGY OF UTILIZATION OF OILCONTAMINATED GROUND

**E.A. Sokolov, V.A. Krasavin**

Scientific Supervisor – V.A. Krasavin, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The apparatus of utilization of oilcontaminated ground and oiloilslurries is determined in this article. In process of utilization the umyke product is added info the waste.*

**Keywords:** utilization of oilcontaminated ground and oiloilslurries, three parameters deformation, limit cydes, umyke product.

Нефтешламы представляют собой разнообразные по составу отходы, которые неизбежны при нефтепереработке. Утилизация нефтешламов – необходимая мера для защиты окружающей среды и повышения экономической целесообразности производства нефтепродуктов.

Практически непоправимый вред окружающей среде наносится к в процессе сжигания топлива в печах образуются аэрозольные частицы, являющиеся продуктом конденсации углерода и бензапирена также являющегося канцерогенным углеводородом. Из трех основных составляющих природных сред - почвы, воды и воздуха - сложнее всего восстанавливаются загрязненные почвы, поскольку способны аккумулировать и

закреплять токсические вещества. Естественное восстановление почв, загрязненных нефтью - чрезвычайно медленный процесс. При высоком уровне загрязнения (например, при разливах нефти) происходит практически полная депрессия функциональной активности флоры и фауны, ингибируется жизнедеятельность большинства микроорганизмов и происходит угнетение самоочищающей способности почвы. В том же списке имеется проблема загрязнения нефтью и нефтепродуктами грунтовых вод, так как сточные воды нефтеперерабатывающих производств несут в водоемы значительное количество вредных веществ – продуктов нефтепереработки в виде хлоридов, сульфитов, фенолов, взвешенных веществ, солей тяжелых металлов, соединений азота и прочих неблагоприятно воздействующих на окружающую среду в целом, и в частности здоровье человека.

Переработка и утилизация нефтешламов проводится с применением различных технологических приемов, в зависимости от состава отходов [1].

Основные методы:

- ✓ термические – сжигание,
- ✓ биологические – использование биологически активных препаратов,
- ✓ физико-химические – разделение на фракции, обезвоживание и сушка,
- ✓ химические – использование химических реагентов.

Переработка и утилизация нефтешламов направлена на использование рентабельных и экологически безопасных технологий, применение типового оборудования и безотходной технологии очистки и утилизации. Применяемые методы очистки нефтешламов различные по своей экономической и экологической эффективности. Чаще всего используются методы обезвреживания: сжигание, фильтрование и отстаивание. Переработка и утилизация нефтешламов включает также разделение нефтесодержащих отходов на легкую и тяжелую фракции, которые затем обезвреживаются и окончательно утилизируются. Новые технологии дают возможность провести многоступенчатое разделение с высокой степенью очистки нефтешламов.

Выбор оптимального варианта переработки и утилизации нефтешламов зависит от конкретных условий: климатических особенностей региона, наличия технологий переработки и необходимого оборудования, состава нефтешламов, экономических предпосылок [2].

Необходимо отметить, что некоторые методы по переработке нефтешламов являются несколько устаревшими, и они постепенно теряют свою популярность, а на их место приходят новые, более совершенные и сравнительно недорогие методы.

Утилизация загрязненных нефтешлама может осуществляться по следующей технологии, представленной на рис. 1 [3].

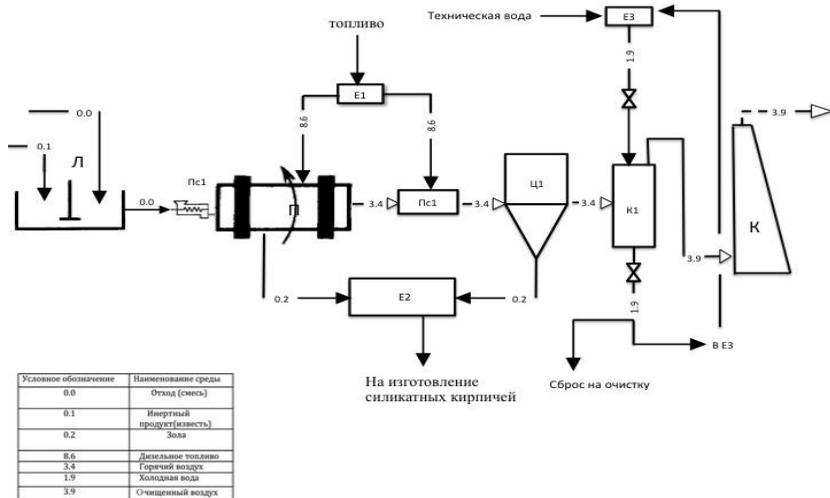


Рис. 1. Процесс утилизации нефтешлама

Отход поступает в перемешивающую установку. Туда поступает инертный продукт (известь), происходит перемешивание. Следом продукт идет на загрузку в шнек и поступает в барабан сжигания. Затем зола, которая образуется в ходе сгорания отходов, поступает в емкость. После процесса сгорания, газы поступают в камеру дожига, где догорают до минимального ПДК. Из емкости поступает топливо самотеком в горелку, в барабане сжигания, и в камеру дожига. После камеры дожига, газы поступают в циклон, где тяжелые частицы оседают на дне аппарата и поступают в емкость. Газы поступают в скруббер мокрой очистки, потом идут в дымосос. А после, через трубу, выходит в окружающую среду.

Данная технология утилизации нефтешлама позволяет снизить вред, наносимый окружающей среде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахтина Ю.В. Инновационная технология переработки отходов предприятий нефтеперерабатывающей промышленности НГУ им. Н.И.Лобачевского ЗАО «Волгостальконструкция» [Электронный ресурс] / Ю.В. Бахтина, А.Т. Хегай. Режим доступа: <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/c113-5/16258-c113-132>
2. Техника защиты окружающей среды. Ч. 2 Техника защиты атмосферы : Учебное пособие / А. А. Махнин, Е. А Фролова. Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2014.
3. Паспорт установки УЗГ и нефтешламов.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ**

**Т.М. Теплов, Т.Р. Насибов, Е.Л. Никитина**

Научный руководитель - Е.Л. Никитина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Использование вторичных отходов в качестве сорбентов позволяет эффективно очистить воду от нефтепродуктов, сократить потребление первичных материальных ресурсов и снизить опасность загрязнения водоема.*

***Ключевые слова:** загрязнение водоема, нефтепродукты, вторичные сырьевые ресурсы.*

## **RECYCLING SYSTEM FOR WATER PURIFICATION FROM ORGANIC IMPURITIES**

**T.M. Teplov, T.R. Nasibov, E.L. Nikitina**

Scientific Supervisor - E.L. Nikitina, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The use of recycled wastes as sorbents can effectively purify water of petroleum products, to reduce consumption of primary resources and reduce the risk of pollution of the reservoir.*

***Keywords:** reservoir pollution, petroleum products, secondary raw materials.*

Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктами при авариях в настоящее время является актуальной для всего мира. Большое количество нефти поступает в природные воды при ее перевозках водным путем, попадает со сточными водами предприятий нефтеперерабатывающей промышленности [1, 2]. Наибольшую экологическую опасность представляют разливы нефтепродуктов на поверхности водоемов, так как при этом нефтяная пленка покрывает водную поверхность, перемещаясь с течением, что осложняет дальнейшую локализацию нефтепродуктов. Образование значительных количеств нефтесодержащих отходов снижают экономическую эффективность предприятий нефтегазовой от-

расли за счет необходимости отчуждения территории предприятий под их хранилища, увеличения экологических платежей за хранение отходов и выбросы загрязняющих веществ. Перспективным направлением очистки водной поверхности является использование сорбентов на основе вторичного сырья.

Использование отходов полимерных материалов помогает решить сырьевые проблемы, позволяя сократить потребление первичных материальных ресурсов. Захоронение отходов ведет к загрязнению окружающей среды и нерациональному использованию ресурсов. Поэтому целью работы является изучение возможности использования отходов вторичных материалов в качестве сорбентов для очистки водоема от нефтепродуктов.

Установлено, что использование вторичных отходов в качестве сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов позволяет эффективно использовать нефтепродукты, сократить потребление первичных материальных ресурсов и снизить опасность загрязнения водоема. Установлена высокая гидрофобность и устойчивость измельченного пластика и резиновых отходов на водной поверхности. Вторичные отходы являются доступными, дешевыми сырьевыми ресурсами, которые позволяют решить проблему энерго- и ресурсосбережения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Собгайда Н.А.* Использование отходов производства в качестве сорбентов нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2009. №1. С.36-38.
2. *Юдаков А.А.* Новые высокоэффективные искусственно гидрофобизированные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Водочистка. 2009. №5-6. С. 64-65
3. *Булатов А.И.* Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. М.: Недра, 1977. 483 с.

УДК 504.062

## СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Е.С. Ширина, Т.М. Теплов, Е.Л. Никитина**

Научный руководитель - Е.Л. Никитина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается возможность использования отходов природных материалов в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов с поверхности водоема.*

**Ключевые слова:** *нефтепродукты, сорбенты, нефтеемкость, влагопоглощение.*

## SORBENTS FOR WATER PURIFICATION FROM OF PETROLEUM PRODUCTS

**E.S. Shirina, T.M. Teplov, E.L. Nikitina**

Scientific Supervisor - E.L. Nikitina, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The possibility of using natural wastes as a sorbent of petroleum products from water surface.*

**Keywords:** *petroleum products, sorbents, oil capacity, water absorption.*

Ежегодно в моря и океаны из общей массы нефтепродуктов около 35 % составляют потери при транспортировке нефти, 32% выносятся реками, 10% поступает с городскими и промышленными отходами. В связи с увеличением количества чрезвычайных ситуаций, связанных с добычей, разливами нефтепродуктов негативное воздействие на окружающую среду становится более существенным. Разливы, утечки нефти и нефтепродуктов, а также отходы производства неизбежны при их добыче, переработке и транспортировке. Наибольшую экологическую опасность представляют разливы нефти на поверхности морей, водоемов, так как в течение нескольких часов пленка нефтепродуктов может покрыть десятки-сотни квадратных километров водной поверхности, перемещаясь с тече-

нием воды, которые сложно локализовать [1,2]. Существует множество способов очистки воды от нефтепродуктов, наиболее эффективным методом является сорбция, позволяющая обеспечить очистку до требуемого уровня. Широкий спектр различных минеральных и органических сорбентов используется для очистки воды от нефтепродуктов. Выбор того или иного сорбента зависит от многих факторов, в том числе от масштабов загрязнения, его локализации, а также от стоимости самого сорбента. Наиболее перспективным направлением является применение материалов на основе растительных отходов вследствие их экологической безопасности, дешевизны, доступности и возможности утилизации отработанного материала.

Целью работы является изучение возможности использования природных материалов в качестве сорбента для сбора нефтепродуктов с поверхности водоема. Для достижения поставленной цели изучили сорбционные свойства природных материалов; оценили стоимость очистки воды, загрязненной нефтепродуктами.

Установлено, что высокая гидрофобность поверхности сорбента обеспечивает его устойчивость на поверхности воды при высокой эффективности очистки. Перспективным является использование исследуемых сорбентов вследствие их низкой стоимости и высокой эффективности очистки, а также утилизации отработанных сорбентов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимова Т.А.* Экология: учеб. для вузов / Т.А. Акимова, В.В. Хаскин. М.: Объединение ЮНИТИ, 2008. 561 с.
2. *Калыгин В.Г.* Промышленная экология : учеб. пособие. М.: Академия, 2010. 432 с.
3. *Родионов И.А.* Глобальные проблемы человечества: пособие для учащихся и студентов. М.: Аспект Пресс, 1995. 159 с.

УДК 581.5

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОИНДИКАЦИИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Е.С. Ширина, Е.Л. Никитина**

Научный руководитель - Е.Л. Никитина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается роль деревьев в очистке атмосферного воздуха и оценка загрязнения природной среды.*

**Ключевые слова:** биоиндикация, пылеемкость, асимметрия, адсорбция.

## THE USE OF BIOINDICATION METHODS IN THE ASSESSMENT OF ENVIROMENTAL

**E.S. Shirina, E.L. Nikitina**

Scientific Supervisor - E.L. Nikitina, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the role of trees in cleaning the air and the estimation of environmental pollution.*

**Keywords:** bioindication, dust holding capacity, asymmetry, adsorption.

Загрязнение атмосферы городов – одна из самых распространенных проблем в настоящее время. Воздух городов наполнен пылью, сажей, аэрозолями, твердыми частицами и т.д. Основные источники загрязнения атмосферы в городах – автотранспорт и промышленные предприятия. Они вызывают ухудшение условий существования человека, создавая угрозу здоровью населения, нарушению экологической обстановки. Среди компонентов живого вещества биосферы наиболее существенным фактором нейтрализации газообразных токсикантов является растительность и особенно древесно-кустарниковые насаждения [1, 2]. По степени развития отдельных органов и структур, интенсивности протекания основных процессов, их жизненному состоянию можно судить о соответствии условий среды потребностям живых организмов. Контроль качества

окружающей среды с использованием биологических объектов является актуальным научно-прикладным направлением.

Целью работы является изучение морфологических изменений листьев древесных пород растений под воздействием антропогенных факторов. Показана роль деревьев в очистке атмосферного воздуха. Деревья являются природными адсорбентами загрязняющих веществ. Автотранспорт угнетает деревья вблизи автодорог, что проявляется в асимметрии листьев и ухудшении качества атмосферного воздуха, соответствующее критическому состоянию. Наибольшая способность накапливать загрязняющие вещества отмечена на листьях тополя и липы, обусловленная их наибольшей поверхностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шуберт Р.* Биоиндикация загрязнителей наземных экосистем / под ред. Р. Шуберта. М.: Мир, 1988. 348 с.
2. *Якушина Э.И.* Древесные растения и городская среда. Древесные растения, рекомендуемые для озеленения Москвы. М: Наука, 1990. С. 5-14.

## МЕТОДЫ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТЕШЛАМА

**И.М. Янин, Н.Л. Маркелова**

Научный руководитель – Н.Л. Маркелова, канд. техн. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Опасными загрязнителями всех компонентов природной среды являются нефтесодержащие отходы – нефтешламы. Хранение нефтешлама вызывают сложные экологические проблемы, в то же время нефтяная часть его является ценным органическим сырьем. Представлены различные методы обезвоживания нефтешламов.*

**Ключевые слова:** нефть, нефтешлам, демульгирование, замораживание.

## OIL SLUDGE DEWATERING METHODS

**I.M. Yanin, N.L. Markelova**

Scientific Supervisor – N.L. Markelova, Candidate of Technical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl Technical State University

*Oil-contaminated waste – oil sludge – is one of the most dangerous pollutant of the planet environment and its storage causes serious environmental issues. On the other hand, the oily part of the sludge is a most valuable organic feedstock. The current research shows different oil sludge dewatering methods.*

**Keywords:** oil, oil sludge, demulsification, freezing

Нефтешламы – это сложные физико-химические смеси, которые состоят из нефтепродуктов, механических примесей (глины, окислов металлов, песка) и воды. Соотношение составляющих его элементов может быть самым различным[1].

Переработка нефтесодержащих отходов представляет собой сложную техническую и технологическую задачу, обусловленную прежде всего устойчивостью нефтяной эмульсии, значительным содержанием механических примесей, неоднородностью перерабатываемого сырья, и направлена на разделение его на углеводородную часть, воду и механические примеси [2].

Выбор метода переработки и обезвреживания нефтяных шламов, в основном, зависит от количества содержащихся в шламе нефтепродуктов. В качестве основных методов обезвреживания и утилизации нефтеотходов практически используются:

- термические методы обезвреживания;
- метод биологической переработки;
- физико-химические методы переработки;

Основным *термическим методом утилизации* является сжигание. Условия процесса:  $t = 800-1200^{\circ}\text{C}$  и избыток кислорода. Для сжигания нефтешламов обычно используют камерные, барботажные, шахтные, с кипящим слоем и вращающиеся печи.

Недостаток способа – углеводороды, входящие в состав нефтяного шлама, при сжигании выделяют большое количество продуктов сгорания, большинство из которых токсичны. Кроме того, сжигание является дорогостоящим процессом, приводящим к потерям нефти, а также к загрязнению атмосферы, также расходуется большое количество тепла. Роль метода термического обезвреживания – путем сжигания нефтешламов постоянно снижается по мере ужесточения природоохранных требований. В этой связи изменилось и отношение к проблеме шламонакопителей и самих их «хозяев» в связи с изменением экологической политики и необходимостью внедрения системы экологического менеджмента и ее сертификации по международным стандартам [3].

*Химические методы переработки* нефтешламов предназначены для получения продуктов, пригодных для использования в строительстве, строительстве дорог, сооружении земляных насыпей. С экономической точки зрения химическое обезвреживание нефтешламов более выгодней термического.

С точки зрения эксплуатации технология химического обезвреживания нефтешламов также имеет определенные преимущества по сравнению с термическим методом. Например, установки для переработки могут быть мобильными, а значит не требующими строительства собственных зданий.

Преимуществом такого метода является высокая эффективность процесса переработки нефтесодержащих отходов в порошкообразный гидрофобный материал, который может быть использован в дорожном строительстве. Однако, данный метод требует применения специального оборудования, значительного количества негашеной извести высокого качества, проведения дополнительных исследований воздействия на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов.

*Биологический метод утилизации* и переработки нефтяных шламов. Биоразложение происходит при применении специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и подачи воздуха. Процесс имеет простое

аппаратурное оформление, отличается низкой вредностью. Недостатком метода является низкая производительность процесса, невозможность использования при низких температурах.

*Физико-химические методы* переработки нефтешлама. Обычно при переработке нефтешлам разогревают, разделяют на составные части: нефть, вода и механические примеси и утилизируют каждый компонент. При разделении на нефтяную и водную фазы нефтешлам обрабатывают деэмульгатором. Под воздействием температуры, деэмульгатора и акустических воздействий происходит разделение эмульсий, а под воздействием флокулянта – процесс коагуляции механических частиц. Под воздействием центробежных сил нефтешлам разделяется на воду и нефть.

Основные преимущества метода:

- не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат;
- экологическая безопасность.

Недостатки метода:

- высокая стоимость реагентов;
- неприменима для трудно расслаиваемых высоковязких нефтешламов.

Одним из наименее распространённых и малоизученных способов разделения водонефтяных эмульсий и, в частности, нефтешламов является эффект вымораживания воды из эмульсионной среды. Примером отечественной разработки данной темы является совместная работа кафедры микробиологии КФУ и ОАО «Казаньоргсинтез» [3]. В этой работе исследуется влияние эффектов замораживания и оттаивания шлама предприятия органического синтеза в процессах, важных для последующего биологического обезвреживания данного отхода. Определено влияние замораживания и оттаивания на обезвоживание шламовой эмульсии, ее структуру, численность и дыхательную активность микрофлоры шлама, токсикологические характеристики водной фазы шлама. Обнаружено, что замораживание и оттаивание вызывает дестабилизацию структуры шлама, которая проявляется в ускорении его обезвоживания при центрифугировании.

Используя метод криодеэмульсации, из нефтешлама выделяется не только вода, но и легкие нефтяные фракции, что способствует увеличению глубины переработки нефти.

Недостаток данного метода заключается в том, что для обезвоживания нефтешлама его необходимо заморозить. Процесс заморозки требует существенных затрат энергии.

На кафедре «Охрана труда и природы» Ярославского государственного технического университета разрабатываются оптимальные условия для данного метода обезвоживания нефтешлама. Основной идеей является использование данного метода в зимнее время, это позволит избежать затраты на замораживание.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы переработки и использования нефтешламов на НПЗ / Н.В. Трубникова [и др.] // Переработка и использование отходов побочных продуктов нефтеперерабатывающих заводов: сб. науч. тр. / ЦНИИТЭнефтехим. М., 1988. С. 76-79.
2. Цгоев Т.Ф. Методы утилизации нефтесодержащих отходов / Т.Ф. Цгоев, Г.В. Иликоев // Труды молодых ученых. Владикавказ, 2011. №3-4. С. 59-67.
3. Исследование детергентов для вымывания легких фракций из нефтешлама / И.Р. Ягафаров, С.В. Леонтьева, В.Б. Барахнина, Т.В. Матросова // Нефтепереработка и нефтехимия – 2006: материалы междунар. науч.-практ. конф. / ГУП ИНХП РБ. Уфа, 2006. С.245–246.

## СЕКЦИЯ «ЭКОЛОГИЯ И ЖИЗНЬ»

УДК 54.066

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ОТХОДА РАСЧЕТНЫМ МЕТОДОМ

**Н.Ю. Алешина, Н.С. Яманина, Г.А. Ефимова**

Научный руководитель – Н.С. Яманина, канд. техн. наук, доцент;  
Г.А. Ефимова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается химический состав гальваношлама, на основании которого можно судить о дальнейшем использовании отхода в процессе производства магнитотвердых материалов. По полученным данным был рассчитан класс опасности.*

**Ключевые слова:** гальваношлам, состав, класс опасности, железо, магнетит.

### THE DEFINITION OF THE CLASS OF DANGER BY THE CALCULATION METHOD

**N.Yu. Aleshina, N.S.Yamanina, G.A. Efimova**

Scientific Supervisors – N.S.Yamanina Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; G.A. Efimova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The chemical composition of galvanizleme on the basis of which we can judge about the future use of waste in the production process of hard magnetic materials is discussed. The hazard class was obtained on the basis of data received.*

**Keywords:** galvanised, composition, class of hazard, iron, magnetite.

В настоящее время в Ярославской области столкнулись с проблемой загрязнения окружающей среды отходами машиностроительного производства – гальваношламами [1]. Эти отходы относят в общей массе, к веществам 2–3 классов опасности.

Накопление гальваношламов на территории предприятий крайне опасно для экологического состояния местности в связи с угрозой их попадания в почву, грунтовую воду и далее в реки. Загрязнение окружающей среды также ионами тяжелых металлов приводит к накоплению их в организме, что приводит серьезным заболеваниям.

Гальваношламы подразделяются на четыре вида:

- 1) образующиеся при электрокоагуляционном методе очистки воды;
- 2) образующиеся при реагентном методе очистки;
- 3) образующиеся при электрокоагуляционном методе, с использованием дополнительного защелачивания известковым молоком;
- 4) образующиеся при реагентном методе, в котором восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный производится добавлением обработанного травильного раствора.

В первом случае в гальваношламе преобладают гидроксиды железа, а гидроксиды тяжелых металлов представлены в значительно меньшем количестве. В гальваношламах второго вида преобладают ионы кальция. В гальваношламах третьего и четвертого видов ионы железа и кальция находятся в сопоставимых количествах, а остальные ионы тяжелых металлов можно отнести к разряду добавок [2].

Гальваношламы можно переработать в различные продукты, имеющие высокий потребительский спрос. На кафедре Охрана труда и природы ЯГТУ разработаны методики по использованию гальваношламов в дорожное строительство, в лакокрасочной продукции, а также в процессах получения магнитотвердых материалов.

Для получения магнитотвердого материала - гексаферрита бария, в качестве железосодержащего компонента предлагается использовать гальваношлам одного из машиностроительного предприятия города Ярославля, а в качестве Ва-содержащего компонента - гидроксид или карбонат бария.

В ходе исследования данного гальваношлама были проведены физико-химические анализы, по которым был установлен состав отхода, приведенный в табл. 1.

**Таблица 1. Состав отхода машиностроительного производства**

Компоненты гальваношлама	Массовая доля, %
Потери при прокаливании	21,00
Водорастворимые	0,40
Хром	10,80
Железо (2)	55,00
Кальций	1,67
Нерастворимые вещества в соляной кислоте	11,13
Итого	100

Из данных следует, что массовая доля основного компонента для получения гексаферрита бария, гидроксида железа, составляет 55%. Присутствие гидроксидов железа, хрома и кальция объясняется процессами травления, хромирования деталей и нейтрализации гальваностокков. Потери при прокаливании обусловлены наличием в отходе свободной и химической связанной воды. Нерастворимые вещества в соляной кислоте это в основном силикаты.

Таким образом, исследованный отход для применения в получении магнитотвердых материалов можно отнести к виду образующихся при электрокоагуляционном методе очистки воды.

На основании состава отхода был рассчитан класс опасности отхода [3], который предполагается использовать в качестве сырья для получения гексаферрита бария. Результаты расчеты представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Результат расчета класса опасности**

Компонент отхода	$X_i$	$Z_i$	$lgW_i$	$W_i$ , мг/кг	$K_i$	Мас. доля, %
1. Гидроксиды кальция	3,667	4,556	4,770	58880	0,28	1,67
2. Гидроксиды железа	3,5	4,333	4,40	25120	8,28	55,00
3. Гидроксиды хрома	2,857	3,476	3,476	2992	150	10,80
4. Породообразующие				106	104	0,33

Отнесение отходов к классу опасности расчётным методом осуществляется на основании показателя  $K$ , характеризующего степень опасности отхода при воздействии на окружающую среду, рассчитанного по сумме показателей опасности веществ, составляющих токсичную смесь.

В ходе расчета класса опасности полученное значение  $K$  входит в пределы, соответствующему 3 классу опасности. Таким образом, исследуемый отход представляет собой умеренно опасный отход, который при попадании в естественные экосистемы приводит к нарушению процессов саморегуляции экосистемы. Период восстановления после нанесения ущерба таким отходом 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника загрязнения.

В работе по исследованию гексаферрита бария, проводимой в МГУ им. Ломоносова [4], установлено, что в процессе прокаливании шихты для производства гексаферрита бария происходит частичное замещения атомов бария или железа на атомы редкоземельных или переходных металлов. Представляет интерес провести исследования по получению гексаферрита бария, допированного атомами хрома или кальция.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бек Р.Ю.* Воздействие гальванотехнических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: // Аналитический обзор АН СССР, Сибирское отделение, ГПНТБ. Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО АН СССР, 1991, 88 с.
2. *Макаров В.М.* Технология и использование продуктов на основе гальваношламов // Химическая промышленность. 1999. №6. С.20-24.
3. Задания и типовые расчеты по безопасности жизнедеятельности: метод. указания / Сост.: Е.Л. Белоросов, В.А. Красавин, В.М. Макаров, А.А. Махнин, И.В. Савицкая, Е.А. Фролова, О.П. Филиппова; под общ. ред. Е.А. Фроловой. ЯГТУ – Ярославль, 2005. 99 с.
4. *Якушечкина А.К.* Исследование магнитных свойств металлзамещенного гексаферрита бария: дипломная работа / МГУ им. Ломоносова. М., 2015.

## **БИОТЕСТИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

**Н.Ю. Алешина, Н.Л. Маркелова, Н.С. Яманина**

Научный руководитель – Н.С. Яманина, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В работе рассмотрено определение токсичности гальваношламов методом биотестирования.*

**Ключевые слова:** гальваношламы, токсичность, биотестирование, тест-организм, класс опасности.

## **BIOTESTING OF GALVANIC PRODUCTION WASTES**

**N.Yu. Aleshina, N.L. Markelova, N.S. Yamanina**

Scientific Supervisor – N.S. Yamanina, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*In this work the determination of toxicity of galvanoshlam by a biotesting method on various test organisms is considered.*

**Keywords:** galvanoshlama, toxicity, biotesting, test organisms, danger class.

Одной из главных экологических проблем практически всех регионов России являются отходы, образующиеся после очистки сточных вод цехов гальванических покрытий (травление, хромирование, никелирование, цинкование, меднение, кадмирование), получившие название гальваношламы. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют об огромных количествах отходов-шламов, образующих в машиностроительном производстве.[1] В России ежегодно производится 300 млн м<sup>2</sup> различных покрытий. Если же учесть, что влажность после вакуум- или пресс-фильтров составляет не менее 70 %, количество шламов, вывезенных в отвал или на спецполигоны, составит не менее 14 млн тонн.

Они состоят из гидроксидов тяжелых металлов, которые по степени токсического воздействия на человека занимают второе место после радиоактивных отходов.

Способы утилизации гальваношламов предусматривают извлечение ценных составляющих, переработку и захоронение отходов. При остром дефиците таких металлов, как хром, медь, никель и другие, особое значение приобретает проблема извлечения этих металлов из отходов гальванических производств. Данный вопрос уже нашел практическую реализацию за рубежом (ФРГ, Япония, США).

Для того чтобы гальваношламы можно было использовать для утилизации необходимо знать его химический состав и класс опасности.

Цель работы - исследование токсичности гальваношламов экспериментальным методом биотестированием на различных тест-организмах.

Объект исследования – отход гальванических производств – гальваношлам одного из машиностроительного завода города Ярославль.

Метод основан на биотестировании водной вытяжки отходов.

Токсикологическая оценка какого-либо соединения при помощи биологических объектов проводится на основе постановки острого или хронического опытов.[2]

Острые опыты проводятся для предварительной оценки степени токсичности и выявления остротоксичной концентрации вещества. Показателем токсичности служит  $LC_{50}$  и  $LC_{100}$ . Продолжительность острого опыта может составлять 24, 48, 96 часов.

Хронический опыт выявляет пороговую концентрацию веществ, зону их токсического действия и максимальную недействительную концентрацию. Исходной концентрацией для хронического опыта является 0,1–0,5 от  $LC_{50}$ , определенной в остром опыте. Продолжительность острого опыта 1-3 месяца и более по необходимости.

В качестве тест-объекта использовался вид *Ceriodaphnia affinis*, который относится к низшим ракообразным, отряду ветвистоусых, семейству дафний, роду цериодафний.

Цериодафниям необходимо обеспечить комбинированное дробное - водорослевое питание. В качестве водорослевого корма используются зеленые водоросли рода *Chlorella* и *Selenastrum*.

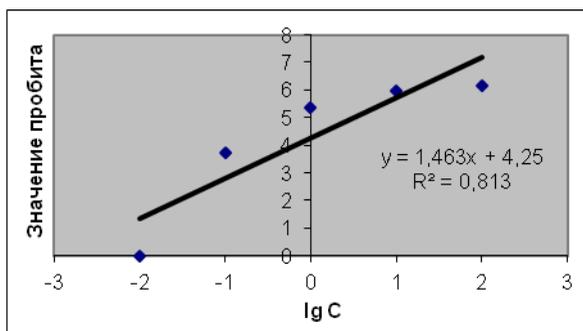
Оптимальное количество корма и соблюдение режима кормления - основное условие получения удовлетворительных результатов биотестирования, так как избыточное кормление может привести к снижению чувствительности тест-организмов, засорению фильтрующего аппарата цериодафний и сокращению содержания растворенного кислорода в культивируемой среде. Недостаточное питание приводит к неадекватному реагированию организмов на воздействие токсических веществ. Кормить культуру цериодафний нужно ежедневно, один раз в сутки. Достаточность питания тест-организмов подтверждается удовлетворительными результатами контроля.

Процедура биотестирования проводится в 10 параллельных сериях. В качестве контроля используется 10 параллельных серий культивируемой водой. Учет смертности организмов в опыте и контроле проводят через каждый час в течение первого дня опыта, а затем 2 раза в сутки до истечения 48 часов.

Результаты биотестирования на тест-организме *Ceriodaphnia affinis* представлены в табл. 1 и на рис. 1.

**Таблица .1 Результаты биотестирования гальваношлама**

Концентрация	$C_0$	$C_{0/10}$	$C_{0/100}$	$C_{0/1000}$	$C_{0/10000}$
Количество выживших периодафний	1	3	5	8	10
	0	1	3	10	10
	2	1	3	9	10
Среднее значение выживаемости	1	1,6	3,6	9	10



**Рис. 1. Зависимость гибели дафний от концентрации водной вытяжки гальваношлама**

Пробитное значение 3,72 соответствует  $\lg C = -0,2$ .

$BK_{10} = 0,63\%$  - концентрация, вызывающая гибель не более 10 % тест-объекта;

$$BKP_{10} = 100\% / BK_{10} = 100\% / 0,63\% = 158$$

Гибель не более 10 % тест -объектов происходит при разведении в 158 раз.

Пробитное значение 5,0 соответствует  $\lg C = 0,5$ .

$LK_{50} = 3,1\%$  - концентрация, вызывающая 50 %-ную гибель тест-объекта;

$$LKP_{50} = 100\% / LK_{50} = 100\% / 3,1\% = 32,2$$

Гибель не более 10 % тест-объектов происходит при разведении в 32,2 раза.

Таким образом, установлено, что гальваношлам машиностроительного завода города Ярославля относится к 3 классу опасности – умеренно опасный отход. После уменьшения опасного воздействия таких отходов, восстановление экологической системы будет осуществляться не меньше 10 лет.

Поэтому поиск наиболее эффективного метода переработки отходов гальваники актуален на сегодняшний момент.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утилизация отходов производства и потребления: Учебное пособие / Э.М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина, О.П. Филиппова, Н.И. Володин, В.М. Макаров. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. 388 с.
2. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учеб. пособие / М.Н. Саксонов, А.Д. Абалаков, Л.В. Данько, О.А. Бархагова, А.Э. Балаян, Д.И. Стом. Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. 114 с.

## ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

**Н.Ю. Алешина, Н.Л. Маркелова, С.З. Калаева**

Научный руководитель – С.З. Калаева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В работе рассмотрено определение экологической безопасности и ее норм.*

*Ключевые слова: безопасность, нормативы, окружающая среда.*

## ENVIRONMENTAL SAFETY

**N.Yu. Aleshina, N.L. Markelova, S.Z. Kalaeva**

Scientific Supervisor – S.Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper discusses the definition of environmental security and its norms.*

*Keywords: safety, regulations, environment.*

Проблемы окружающей среды, как правило, влияют на жизнь страны как решающий фактор или как составляющая национального благосостояния и потенциальных возможностей государства. Поэтому национальная и международная безопасность невозможна без учета экологического фактора. Это привело к формированию нового направления в экологической сфере деятельности - экологической безопасности.

Экологическая безопасность - новое направление в экологической науке, новая учебная дисциплина, целью которой является формирование общих подходов к оценке и прогнозированию экологического состояния окружающей среды и выявление факторов, приводящих к нарушению безопасного функционирования среды [1,2].

Экологическая безопасность - это:

1. Совокупность действий, состояний и процессов, прямо или косвенно не приводящих к серьезным убыткам (или угрозам таких убытков), наносимых природной среде, отдельным людям и человечеству в целом;

2. Комплекс состояний, явлений и действий, обеспечивающих экологический баланс на Земле и в любых ее регионах на уровне, к которому физически, социально-экономически, технологически и политически готово (может без серьезных убытков адаптироваться) человечество.

3. Совокупность определенных свойств окружающей среды, при которых, с учетом экономических, социальных факторов и научно обоснованных допустимых нагрузках на объекты биосферы, обеспечивается сохранение здоровой жизнедеятельности людей и исключаются отдаленные негативные последствия такого антропогенного влияния для настоящего и последующих поколений.

Экологическая безопасность может быть рассмотрена в глобальных, региональных, локальных и условно точечных рамках, в том числе в пределах государств и любых их подразделений. Фактически она характеризует экосистемы различного иерархического ранга - от биогеоценозов до биосферы в целом. Экологическая безопасность определяется по отношению к территориям государства, региона, административных областей и районов, населенных пунктов или к народным объектам.

Объектами экологической безопасности является все, что имеет важное жизненное значение для субъектов безопасности: права, материальные и духовные потребности личности, природные ресурсы и окружающую среду как материальной основы государственного и общественного развития.

Субъектами экологической безопасности является индивидуум, общество, государство, биосфера.

Экологическая безопасность охватывает вопросы безопасного использования природных ресурсов. Безопасность в природопользовании рассматривается в рамках всех форм отраслевого природопользования и в области прямого и косвенного воздействия на человека (глобально, регионально и локально).

Экологические требования осуществления хозяйственной деятельности и установление пределов её воздействия на природные системы обеспечивается системой экологического нормирования. Она закреплена в специальных нормативно-технических документах, утверждена государственными органами и подлежит обязательному выполнению.

Экологическое нормирование представляет собой процесс определения видов, размеров, содержания вредных воздействий на окружающую среду в целом или на отдельные средообразующие элементы, что позволяет гарантировать исключение вреда жизни и здоровью человека, иным охраняемым правам объектам. Это один из самых сложных и интенсивно развивающихся правовых инструментов охраны окружающей среды.

Целью нормирования является установление предельно допустимых масштабов воздействия на окружающую среду, гарантирующих экологическую безопасность населения и сохранение генетического фонда, обеспечивающих рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов в условиях устойчивого развития хозяйственной деятельности.

В числе нормативов качества окружающей среды предусмотрены:

– нормативы, установленные в соответствии с химическими показателями состояния окружающей среды, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций химических веществ, включая радиоактивные вещества;

– нормативы, установленные в соответствии с физическими показателями состояния окружающей среды, в том числе с показателями уровней радиоактивности и тепла;

– нормативы, установленные в соответствии с биологическими показателями состояния окружающей среды, в том числе видами и группами растений, животных и других организмов, используемых как индикаторы качества окружающей среды, а также нормативы предельно допустимых концентраций микроорганизмов.

Нормативы предельно допустимых вредных воздействий на состояние окружающей среды – компромисс между экономикой и экологией, вынужденный, но позволяющий и развивать хозяйство, и охранять здоровье человека.

При разработке нормативов оперируют такими понятиями, как предельно допустимые концентрации (ПДК), предельно допустимые уровни (ПДУ) и дозы (ПДД).

Российскую систему экологических нормативов составляют установленные Федеральным законом «Об охране окружающей среды» и другими актами:

– нормативы качества окружающей среды;

– нормативы предельно допустимых вредных воздействий на ее состояние;

– нормативы (лимиты) использования природных ресурсов;

– нормативы санитарных и защитных зон.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бурков В.Н.* Экологическая безопасность / В.Н. Бурков, А.В. Щепкин. М.: ИПУ РАН, 2003. 92 с.
2. *Морозов В. В.* Основы экологической безопасности: Учебное пособие / В.В. Морозов, Г.Ф. Несолоное. Самара: Самар. гос. аэрокосм. ун-т, 2003. 365 с.

## **СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРОФИЛЛА «А» В СЕСТОНЕ ОЗЕРА НЕРО КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ**

**Е.Э. Бабченко, К.П. Коровкина, Ю.В. Оленбург,  
О.В. Бабаназарова**

Научный руководитель – О.В. Бабаназарова, канд. биол. наук,  
доцент

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

*Описана многолетняя динамика содержания в воде озера Неро хлорофилла «а». Показано и оценено трофическое состояние водоема с помощью содержания хлорофилла «а» и индекса трофического состояния (ИТС).*

*Ключевые слова: фитопланктон, хлорофилл «а», озеро, индекс трофического состояния.*

## **CONTENT OF CHLOROPHYLL «A» IN SESTON OF LAKE NERO AS INDICATOR OF ECOSYSTEM CONDITION**

**E.E. Babchenko, K.P. Korovkina, Ju.V. Olenburg,  
O.V. Babanazarova**

Scientific Supervisor – O.V. Babanazarova, Candidate of Biological  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State University

*It describes the long-term dynamics in the water of Lake Nero chlorophyll «a». Results and estimated trophic state of the water body with the help of «a» chlorophyll content and trophic state index (TSI).*

*Keywords: phytoplankton, chlorophyll «a», lake, trophic state index.*

Исследования проведены в северной и центральной части озера Неро. Объект исследования – пигменты фитопланктона.

Цель работы: изучить многолетнюю динамику содержания хлорофилла «а» в сестоне оз. Неро.

**Материалы и методы.** В настоящей работе использовались данные полученные на кафедре экологии и зоологии ЯрГУ в 2003-2012 гг. Для обследования водной массы применяли метод выборочного обследования: с мая по октябрь отбирали пробы воды на 5-и стандартных станциях (№ 3, 4, 5, 7, 8). Анализ пигментов проводили стандартным спектрофотометрическим методом.

**Результаты и обсуждения.** В результате многолетних наблюдений за состоянием озера Неро были получены данные о концентрациях хлорофилла «а». Достаточно высокое средневегетационное содержание хлорофилла «а» было зафиксировано в 1987-89 гг. Затем оно резко снизилось в наблюдениях за 2003-2004 гг. С 2005 г. содержание хлорофилла “а” вновь начало повышаться. Снижение содержания пигментов в начале века трактовалось как деэвтрофирование водоема, считалось, что это результат общего спада сельскохозяйственной деятельности (Сигарева и др., 2004). С 2005 г. какого либо увеличения аграрного сектора в Ростовском районе не наблюдалось, тем не менее, нами зафиксировано значительное увеличение в содержании пигментов, продукционных возможностей фитопланктона с 2005 г., по крайней мере, не ниже конца 90-х пошлого века.

Сезонная динамика основного фотосинтетического пигмента связана с межгодовыми колебаниями климатических факторов. Относительно низкие концентрации хлорофилла «а» отмечаются в года с неблагоприятными погодными условиями, особенно в летний период. Спад концентрации хлорофилла в озере в 2002-2004 гг. вероятно, обусловлен резкими колебаниями климатических параметров. Подъем в содержании хлорофилла «а» в 2005г совпал с вынужденной регулировкой работы гидротехнического сооружения (ГТС) на выходе из озера, поднятием уровня воды, замедлением летнего водообмена.

**Таблица 1. Средняя за вегетационный сезон концентрация хлорофилла «а» в сектоне и значения индекса трофического состояния (ИТС) оз.Неро в разные годы наблюдений. 1987-89 (Сигарева, Ляшенко, 1991) 2003-2012 – наши наблюдения**

Год	Хлорофилл «а», мкг/л	ИТС
1987	69,3	76,8
1988	95,4	79,6
1989	96,5	79,7
2003	48	73,6
2004	55,1	77
2005	76,1	77,6
2006	88,1	78,9
2007	82	78,3
2008	63	76
2009	86,9	78,8
2010	83,3	78,4
2011	76,72	77,7
2012	76,3	77,7

По содержанию хлорофилла трофический статус озера можно определить как высокоэвтрофный, приближающийся к гипертрофному, также об этом свидетельствует индекс трофического состояния (ИТС), результаты гидрохимического анализа воды (Бикбулатов и др., 2003) и уровень развития фитопланктона (Ляшенко, Бабаназарова, 2004).

Данные 2011-12 гг. подтверждают, что по содержанию хлорофилла продуктивность фитопланктона озера Неро, по-прежнему, остаётся самой высокой среди водоемов Верхневолжского региона и Европы в целом. Отмеченные межгодовые колебания носят климатический и антропогенный характер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрология и гидрохимия озера Неро / Э.С. Бикбулатов, Е.М. Бикбулатова, А.С. Литвинов, С.А. Поддубный // Рыбинск: Изд-во ОАО “Рыбинский Дом печати”. 2003. 192 с.
2. Ляшенко О.А. Современное состояние и многолетние изменения фитопланктона озера Неро / О.А. Ляшенко, О.В. Бабаназарова // Первичная продукция водных экосистем. Мат. Междунар. науч. конф. Ярославль, 2004. С. 61-62.
3. Сигарёва Л.Е. Значимость пигментных характеристик фитопланктона при оценке качества воды / Л.Е. Сигарёва, О.А. Ляшенко // Водные ресурсы. 2004. Т. 31, № 4. С. 475-480.

## **ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ**

**В.М. Бурцева, С.З. Калаева, Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров**

Научный руководитель – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассмотрены перспективные направления использования бытовых отходов.*

*Ключевые слова:* бытовые отходы, направления использования.

## **UTILIZATION TECHNOLOGY OF HOUSEHOLD WASTE**

**V.M. Burtseva, S.Z. Kalaeva, N. L. Markelova, M.V. Makarov**

Scientific Supervisor – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*In the article perspective directions of use of household waste.*

*Keywords:* household waste, directions for use.

В основных направлениях экономического и социального развития страны [1, 2], предусмотрено значительно улучшить использование вторичных ресурсов отходов производства, развивать производственные мощности по их переработке, совершенствовать организацию сбора вторичного сырья, в том числе у населения, укреплять материально-техническую базу заготовительных организаций.

Человек пока еще не научился жить не оставляя после себя бытовых отходов, которые на сегодняшний день представляют проблему. Для ее решения надо найти способы их удаления и обезвреживания, а это возможно только после изучения состава и свойств [3].

Отходы представляют собой, как правило, нестандартный влажный материал, в составе которого есть бумага, пищевые отходы, металл, тряпье, стекло и другие, органические и неорганические включения.

Проблема их утилизации особенно остро встает в больших городах, где бытовые отходы могут стать причиной эпидемии, т.к. в них находятся яйца глистов, различных болезнетворных микробов, таких как возбудителей брюшного тифа, дизентерии, туберкулеза. Отходы способ-

ствуют размножению мышей, крыс и мух – переносчиков заразных болезней.

Самым рациональным способом уменьшения вредного воздействия бытовых отходов на окружающую среду является предотвращение попадания отдельных их составляющих на свалки, т.к. они представляют ценное сырье, которое вновь может быть использовано в соответствующих отраслях народного хозяйства.

Поэтому проблема вторичного и более многократного использования сырья с каждым годом становится все острее.

Несколько примеров из того, что дает использование некоторых видов вторичного сырья.

Бумага. Без нее трудно представить нашу жизнь, поэтому потребность в ней непрерывно возрастает. В связи с этим значительно пострадала леса во всех развитых странах мира. А ведь только собранная за последние 10 лет макулатура в количестве 2,4 млн тонн [4] позволила выпустить на полученной после ее обработки бумаги 117 наименований книг общим тиражом более 130 млн экземпляров. Собрать 60 кг макулатуры – это все равно, что уберечь от вырубki одну сосну или могучую лиственницу. Вот что стоит за призывами собирать макулатуру. Здесь следует одновременно отметить, что надо наращивать и мощности по ее переработке, дабы растущая активность населения не оказывалась перед проблемой, куда девать собранную макулатуру.

Целлюлозно-бумажная промышленность и промышленность строительных материалов должна быть заинтересована в переработке макулатуры, поскольку последняя способствует увеличению производительности труда в связи с ликвидацией целого ряда операций технологического процесса по сравнению с производством бумаги из лесного сырья.

Консервные банки. Представляют один из основных видов долговременной упаковки и выпускаются ежегодно в количестве, превышающем 10 миллиардов штук, на которые расходуется не только 326 тыс. тонн листового железа, но и 3 тыс. тонн дефицитного олова. Переработка пустой банки состоит в первую очередь в снятии олова с ее поверхности, предварительно очищенной и промытой горячим содовым раствором. Обработанные таким образом банки поступают в специальный барабан, где в растворе натриевой щелочи и метанитробензойной кислоты при температуре 80 °С происходит удаление олова из банок. Из полученного раствора в электролизных ваннах на катодах осаждается олово. Катоды после просушки помещают в печи, где при 800-900 °С происходит отделение олова.

Пластмассовые бытовые отходы. Наиболее широко представлены различными видами упаковки (пленка, ящики, коробки, поддоны, крыш-

ки, банки, трубы, бутылки, оболочки. Жесткие вспененные разделители для упаковки телевизоров, точных приборов и т.д.). В настоящее время содержание пластмасс в бытовых отходах оценивается в 10-20%. Пластмассовая тара вызывает значительное загрязнение окружающей среды, так как после использования идет в отходы. Применение обычных методов обезвреживания бытовых отходов – компостирование и сжигание в этом случае неприменимо, так как пластмассовые отходы при сжигании выделяют вредные газы, в том числе и канцерогенные [4].

При компостировании и попадании в почву большинство пластмасс практически не разлагается, за исключением целлофана.

Важной задачей является отдельный сбор пластмассовых отходов и разработка методов их повторного использования, имея в виду, что наиболее легко перерабатываются изделия из термопластов. Они, подобно бумаге и металлу, могут применяться многократно.

Стеклобой. Одним из сложных и трудноразрешенных вопросов является охрана окружающей среды, почвы и водоемов от засорения стеклянными отходами, основная масса которых состоит из стеклянной тары – бутылок и банок. Стекло в почве не разлагается и делает ее малопригодной для сельскохозяйственного производства, наносит травмы в местах массового отдыха трудящихся. Основная сложность повторного использования стеклобоя состоит в разделении его по сортам.

Компост из отходов. Твердые бытовые отходы на 50-60% состоят из органических веществ, которые могут быть превращены в компост – ценное органическое удобрение для растений. Бытовые отходы, освобожденные магнитами от металлических предметов, поступают сначала в барабанные грохоты, которые просеивают частицы отходов определенного размера (то, что останется не участвует в процессе компостирования). Затем отходы попадают в термоизолированные барабаны. В них постоянно подается воздух. Это способствует жизнедеятельности аэробной микрофлоры мусора. Биотермический процесс обеззараживает отходы. Одновременно происходит не только распад органического вещества, но и его синтез – возникают гуминовые соединения, улучшающие качество будущего органического удобрения.

Пиролиз некомпостируемых отходов. Не собранные отдельно и попавшие в компост текстиль, кожа, резина, пластмасса, кости, стекло, керамика и т.п. не претерпевают изменения в ходе компостирования. Они составляют 25-30% от массы компоста и подвергаются пиролизу – термической обработке при 500-650 °С без доступа воздуха. Из одной тонны некомпостируемых фракций получается 190 кг газообразующих продуктов, 200 кг нефтеподобных масел и около 330 кг твердых углеродистых соединений – пирокарбон. Пирокарбон используется в металлургии как заменитель кокса. А так же в качестве сорбента при осветлении

сточных вод и очистке выбросов в атмосферу. Нефтеподобные и газообразные продукты могут использоваться в качестве топлива.

Чтобы удовлетворить годовую потребность одного человека в настоящее время добывается не менее 20 тонн различного сырья. При этом только 5-10% исходных природных ресурсов переходит в готовую продукцию, остальное в виде отходов поступает в окружающую среду, имея часто высокую токсичность. Если через каждые 10 лет добыча полезных ископаемых удваивается, то различные виды отходов увеличиваются значительно быстрее, так как ежегодно от 10 до 30% годовой промышленной продукции в процессе производственного и бытового потребления амортизируется и превращается в отходы потребления. Кроме того, на каждого жителя образуется около 1 тонны твердых бытовых отходов в год.

Что будет, если человечество не изменит своего отношения к переработке отходов? Древнее изречение гласит: «Немного поспи, немного подремли, немного отдохни, сложа руки и так придет твоя бедность». Нельзя допускать, чтобы это пророчество стало реальностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наше общее будущее: текст Доклада Международной комиссии по окружающей среде и развитию, 1987 г. М.: Прогресс, 1989. 374 с.
2. Теория и практика решения природоохранных задач: Учеб. пособие. Тула: Изд-во ТулГУ, 2000. 281 с.
3. *Порядин А.Ф.* Проблема бытовых отходов и пути ее решения // Изв. акад. пром. экологии. 1997. №1. С.3-6.
4. *Макаров В.М.* Принципы создания малоотходных химических производств: Учеб. пособие для вузов / В.М. Макаров, Е.А. Фролова, О.В. Уткин. Ярославль: ЯПИ, 1992. 71 с.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ТБО

**В.О. Вишнякова, Е.А. Фролова**

Научный руководитель – Е.А. Фролова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются методы полного или частичного утилизации твердых бытовых отходов.*

*Ключевые слова:* твердые бытовые отходы, сортировка, сжигание, пиролиз.

## MODERN TECHNOLOGIES OF SOLID WASTE DISPOSAL

**V.O. Vishnyakova, E.A. Frolova**

Scientific supervisor – E.A. Frolova, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses a method of complete or partial disposal of solid waste.*

*Keywords:* municipal solid waste, sorting, incineration, pyrolysis.

Проблема полного уничтожения или частичной утилизации твердых бытовых отходов (ТБО) – бытового мусора – актуальна, прежде всего, с точки зрения отрицательного воздействия на окружающую среду. Твердые бытовые отходы это богатый источник вторичных ресурсов (в том числе черных, цветных, редких и рассеянных металлов), а также "бесплатный" энергоноситель, так как бытовой мусор возобновляемое углеродсодержащее энергетическое сырье для топливной энергетики.

Однако для любого города и населенного пункта проблема удаления или обезвреживания твердых бытовых отходов всегда является в первую очередь проблемой экологической. Весьма важно, чтобы процессы утилизации бытовых отходов не нарушали экологическую безопасность города, нормальное функционирование городского хозяйства с точки зрения общественной санитарии и гигиены, а также условия жизни населения в целом.

Как известно, подавляющая масса ТБО в мире пока складывается на мусорных свалках, стихийных или специально организованных в виде "мусорных полигонов". Однако это самый **неэффективный** способ борьбы с ТБО, так как мусорные свалки, занимающие огромные территории часто плодородных земель и характеризующиеся высокой концентрацией углеродсодержащих материалов (бумага, полиэтилен, пластик, дерево, резина), часто горят, загрязняя окружающую среду отходящими газами. Кроме того, мусорные свалки являются источником загрязнения как поверхностных, так и подземных вод за счет дренажа свалок атмосферными осадками.

Например, в Москве ежегодно образуется 10 млн. т промышленных и бытовых отходов, которые вывозятся на специализированные свалки. Таких свалок в Подмосковье свыше 50, каждая площадью от 3 до 10 га. В целом в России под мусорные свалки отчуждено 0,8 млн га земель, среди которых не только пустыри, овраги и карьеры, но и плодородные черноземы.

Следовательно, депонирование бытового мусора в открытых свалках крайне отрицательно влияет на окружающую среду и как следствие – на человека. Поэтому в настоящее время существует ряд способов переработки твердых бытовых отходов, а именно:

- 1) предварительная сортировка,
- 2) сжигание,
- 3) биотермическое компостирование,
- 4) низкотемпературный пиролиз,
- 5) высокотемпературный пиролиз.

**Предварительная сортировка.** Этот технологический процесс предусматривает разделение твердых бытовых отходов на фракции на мусороперерабатывающих заводах вручную или с помощью автоматизированных конвейеров. Сюда входит процесс уменьшения размеров мусорных компонентов путем их измельчения и просеивания, а также извлечение более или менее крупных металлических предметов, например консервных банок. Отбор их как наиболее ценного вторичного сырья предшествует дальнейшей утилизации ТБО (например, сжиганию). Поскольку сортировка ТБО – одна из составных частей утилизации мусора, то имеются специальные заводы для решения этой задачи, т. е. выделения из мусора фракций различных веществ: металлов, пластмасс, стекла, костей, бумаги и других материалов с целью дальнейшей их отдельной переработки.

**Сжигание бытового мусора,** помимо снижения объема и массы, позволяет получать дополнительные энергетические ресурсы, которые могут быть использованы для централизованного отопления и производства электроэнергии. Этот метод утилизации считается эффективным при

условии, что завод оснащен высокотехнологичным оборудованием. К числу недостатков этого способа относится выделение в атмосферу вредных веществ, а также уничтожение ценных органических и других компонентов, содержащихся в составе бытового мусора.

При сжигании ТБО получают 28-44 % золы от сухой массы и газообразные продукты в виде двуоксида углерода, паров воды, различных примесей. Запыленность отходящих газов составляет 5-10 г/м<sup>3</sup> (25-50 кг/т ТБО). Так как процесс горения отходов происходит при температуре 800 - 900 °С, то в отходящих газах присутствуют органические соединения – альдегиды, фенолы, хлорорганические соединения (диоксин, фуран), а также соединения тяжелых металлов.

Теплотворная способность бытовых отходов примерно соответствует бурому углю. В среднем теплотворная способность бытовых отходов колеблется от 1000 до 3000 ккал/кг. Выявлено также, что по теплотворной способности 10,5 т твердых бытовых отходов эквивалентны 1 т нефти; по калорийности бытовые отходы уступают каменному углю всего в 2 раза; примерно 5 т мусора выделяет при сгорании столько же тепла, сколько 2 т угля или 1 т жидкого топлива.

Недостатки: дорогостоящее строительство и эксплуатация мусоросжигательных заводов; строительство занимает не менее 5 лет; при сжигании отходов в атмосферу попадают вредные вещества; зола от мусоросжигания токсична и не может храниться на обычных свалках. Для этого нужны специальные хранилища

Сжигание можно разделить на два вида:

- непосредственное сжигание, при котором получается только тепло и энергия,
- пиролиз, при котором образуется жидкое и газообразное топливо.

В настоящее время уровень сжигания бытовых отходов в отдельных странах различен. Так, из общих объемов бытового мусора доля сжигания колеблется в таких странах, как Австрия, Италия, Франция, Германия, от 20 до 40 %; Бельгия, Швеция – 48-50 %; Япония – 70 %; Дания, Швейцария 80 %; Англия и США – 10 %. В нашей стране сжиганию подвергаются пока лишь около 2 % бытового мусора, а в Москве – около 10 %.

Различие отходов по источникам образования и физико-химическим свойствам предопределяет многообразие технических средств и оборудования для сжигания.

В последние годы ведутся исследования по совершенствованию процессов сжигания, что связано с изменением состава бытовых отходов, ужесточением экологических норм. К модернизированным способам сжигания отходов можно отнести замену воздуха, подаваемого к месту

сжигания отходов для ускорения процесса, на кислород. Это позволяет снизить объем горючих отходов, изменить их состав, получить стеклообразный шлак и полностью исключить фильтрационную пыль, подлежащую подземному складированию. Сюда же относится и способ сжигания мусора в псевдооживленном слое. При этом достигается высокая полнота сгорания при минимуме вредных веществ.

Мусоросжигательными заводами (МСЗ) выбрасываются в газообразном виде хлористый и фтористый водород, сернистый газ, диоксин, а также твердые частицы различных металлов: свинца, цинка, железа, марганца, сурьмы, кобальта, меди, никеля, серебра, кадмия, хрома, олова, ртути и др.

Установлено, что содержание кадмия, свинца, цинка и олова в копоти и пыли, выделяющихся при сжигании твердых горючих отходов, изменяется пропорционально содержанию в мусоре пластмассовых отходов. Выбросы ртути обусловлены присутствием в отходах термометров, сухих гальванических элементов и люминесцентных ламп. Наибольшее количество кадмия содержится в синтетических материалах, а также в стекле, коже, резине.

Таким образом, главным направлением в сокращении выделения вредных веществ в окружающую среду является сортировка или раздельный сбор бытовых отходов.

В последнее время все более распространяется метод совместного сжигания твердых бытовых отходов и шламов сточных вод. Этим достигается отсутствие неприятного запаха, использование тепла от сжигания отходов для сушки осадков сточных вод.

**Биотермическое компостирование.** Этот способ утилизации твердых бытовых отходов основан на естественных, но ускоренных реакциях трансформации мусора при доступе кислорода в виде горячего воздуха при температуре порядка 60°C. Биомасса ТБО в результате данных реакций в биотермической установке (барабане) превращается в компост. Однако для реализации этой технологической схемы исходный мусор должен быть очищен от крупногабаритных предметов, а также металлов, стекла, керамики, пластмассы, резины. Полученная фракция мусора загружается в биотермические барабаны, где выдерживается в течение 2 сут. с целью получения товарного продукта. После этого компостируемый мусор вновь очищается от черных и цветных металлов, доизмельчается и затем складировается для дальнейшего использования в качестве компоста в сельском хозяйстве или биотоплива в топливной энергетике.

Однако современные технологии компостирования не дают возможности освободиться от солей тяжелых металлов, поэтому компост из ТБО фактически малопригоден для использования в сельском хозяйстве.

Предполагается реализовать получаемый компост в качестве полуфабриката для дальнейшей его переработки в газ.

Способ утилизации бытовых отходов **пиролизом** известен достаточно мало, особенно в нашей стране, из-за своей дороговизны. Он может стать дешевым и не отравляющим окружающую среду приемом обеззараживания отходов. Технология пиролиза заключается в необратимом химическом изменении мусора под действием температуры без доступа кислорода. По степени температурного воздействия на вещество мусора пиролиз как процесс, условно разделяется на *низкотемпературный (до 900°C)* и *высокотемпературный пиролиз (свыше 900°C)*.

**Низкотемпературный пиролиз** это процесс, при котором размельченный материал мусора подвергается термическому разложению. При этом процесс пиролиза бытовых отходов имеет несколько вариантов:

- пиролиз органической части отходов под действием температуры в отсутствии воздуха;
- пиролиз в присутствии воздуха, обеспечивающего неполное сгорание отходов при температуре 760°C;
- пиролиз с использованием кислорода для получения более высокой теплоты сгорания газа; пиролиз без разделения отходов на органическую и неорганическую фракции при температуре 850°C .

Повышение температуры приводит к увеличению выхода газа и уменьшению выхода жидких и твердых продуктов.

*Преимущество пиролиза* по сравнению с непосредственным сжиганием отходов заключается, прежде всего, в его эффективности с точки зрения предотвращения загрязнения окружающей среды. С помощью пиролиза можно перерабатывать составляющие отходов, трудно поддающиеся утилизации, такие как автопокрышки, пластмасса, отработанные масла, отстойные вещества. После пиролиза не остается биологически активных веществ, поэтому подземное складирование пиролизных отходов не наносит вреда природной среде. Образующийся пепел имеет высокую плотность, что резко уменьшает объем отходов, подвергающийся подземному складированию. При пиролизе не происходит восстановления (выплавки) тяжелых металлов. К преимуществам пиролиза относятся и легкость хранения и транспортировки получаемых продуктов, а, также то, что оборудование имеет небольшую мощность. В целом процесс требует меньших капитальных вложений.

Установки или заводы по переработке твердых бытовых отходов способом пиролиза функционируют в Дании, США, ФРГ, Японии и других странах. Особенно большое значение придают этому процессу в Японии.

**Высокотемпературный пиролиз.** Этот способ утилизации ТБО, по существу, есть не что иное как, газификация мусора. Технологическая схема этого способа предполагает получение из биологической составляющей (биомассы) отходов вторичного синтез-газа с целью использования его для получения пара, горячей воды, электроэнергии. Составной частью процесса высокотемпературного пиролиза являются твердые продукты в виде шлака, т. е. непиролизуемые остатки. Технологическая цепь этого способа утилизации состоит из четырех последовательных этапов:

- отбор из мусора крупногабаритных предметов, цветных и черных металлов с помощью электромагнита и путем индукционного сепарирования;
- переработка, подготовленных отходов в газификаторе для получения синтез-газа и побочных химических соединений – хлора, азота, фтора, а также шлака при расплавлении металлов, стекла, керамики;
- очистка синтез-газа с целью повышения его экологических свойств и энергоемкости, охлаждение и поступление его в скруббер для очистки щелочным раствором от загрязняющих веществ соединений хлора, фтора, серы, цианидов;
- сжигание очищенного синтез-газа в котлах-утилизаторах для получения пара, горячей воды или электроэнергии.

Из 1 т твердых отходов, состоящих из 73% ТБО, 7% резиновых отходов (в основном автомобильные шины) и 20% каменного угля получают 40 кг смолы, используемой в котельной, и 1500-2000 м<sup>3</sup> влажного газа. Объемная доля компонентов сухого газа следующая (в %): водород – 20, метан – 2, окись углерода – 20, двуокись углерода – 8, кислород – 1, азот – 50. Низшая теплота сгорания 5,4-6,3 МДж/м<sup>3</sup>. Шлака получается 200 кг/т.

Научно-производственным предприятием "Сибэкотерм" (г. Новосибирск) разработана экологически чистая технология высокотемпературной (плазменной) переработки ТБО. Технологическая схема этого производства не предъявляет жестких требований к влажности исходного сырья – бытовых отходов в процессе предварительной подготовки, морфологическому и химическому составу и агрегатному состоянию. Конструкция аппаратуры и технологическое обеспечение позволяет получить вторичную энергию в виде горячей воды или перегретого водяного пара с подачей их потребителю, а также вторичной продукции в виде керамической плитки или гранулированного шлака и металла. По существу, это и есть вариант комплексной переработки ТБО, их полной экологически чистой утилизации с получением полезных продуктов и тепловой энергии из "бросового" сырья – бытового мусора.

При работе этого модуля может быть получено 3-5 т/ч синтез-газа с теплотворной способностью 10-13 МДж/нм<sup>3</sup> в зависимости от состава ТБО. При сжигании такого количества, газа, будет получена тепловая мощность 10-12 МВт. Этого количества достаточно для производства 10-15 т пара в час или 100 м<sup>3</sup>/ч горячей воды температурой 95°С.

Таким образом, высокотемпературный пиролиз является одним из самых перспективных направлений переработки твердых бытовых отходов с точки зрения как экологической безопасности, так и получения вторичных полезных продуктов синтез-газа, шлака, металлов и других материалов, которые могут найти широкое применение в народном хозяйстве. Высокотемпературная газификация дает возможность экономически выгодно, экологически чисто и технически относительно просто перерабатывать твердые бытовые отходы без их предварительной подготовки, т. е. сортировки, сушки и т. д.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология и технологические процессы современных методов переработки твердых бытовых отходов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.recyclers.ru/modules/section/item.php?itemid=174>
2. Метод переработки ТБО [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://greenologia.ru/othody/utilizaciya-i-pererabotka/effektivnye-metody-pererabotki.html>

**СНИЖЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ  
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, ПУТЁМ ОЧИСТКИ  
ВОДНО-МАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ОТ ОТХОДОВ  
«ЗЕЛЕНОГО» МАСЛА**

**О.А. Гекова, И.А. Михайлова, О.П. Филиппова**

Научный руководитель - О.П. Филиппова, д-р техн. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается процесс очистки сточных вод от загрязнения нефтепродуктами и фенолами.*

**Ключевые слова:** *сточная вода, фенолы, нефтепродукты, нефтеловушка.*

**THE REDUCTION OF ANTHROPOGENIC LOAD  
ON THE ENVIRONMENT BY CLEANING WATER-IN-OIL  
EMULSION FROM WASTE "GREEN" OIL**

**O.A. Gökova, I.A. Mikhailova, O.P. Filippova**

Scientific Supervisor - O.P. Filippov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*Addresses the process of wastewater treatment from pollution by oil products and phenols.*

**Keywords:** *waste water, phenols, petroleum product, oil trap.*

Одним из наиболее ценных природных богатств является вода. Быстрое развитие промышленного производства и сельского хозяйства, а также постоянное повышение социально-культурного уровня населения вызывают неотложную необходимость в решении проблемы предотвращения отрицательного воздействия человеческой деятельности на окружающую среду, в том числе защиты водоемов от загрязнения сточными водами.

Основная масса загрязнений поступает в водоемы со сточными водами от населенных пунктов и промышленных предприятий. [1]

Одним из наиболее распространенных загрязнителей являются фенолы и нефтепродукты. Основными источниками их поступления являются добывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции, а также нефтепродукты вымываются из грунта ливневыми водами. [2]

Наиболее полно обрисовать ситуацию, которая складывается при попадании загрязняющих веществ в воду, поможет более конкретная ситуация, корни которой берут начало в девяностых годах, но последствия видны и по сей день.

18 августа 1933 года первая сажа была получена на Ярославском сажевом заводе, который оказался на тот момент не только крупнейшим предприятием этой отрасли в стране, но и вполне современным производством в сравнении со своими зарубежными конкурентами. Завод проработал до 1979 г. Ярославский сажевый завод располагался в северной части г. Ярославля, на Тутаевском шоссе, на правом берегу реки Волги, в 80-100 м от уреза воды. Сырьем для производства технического углерода служило так называемое «зеленое масло». Оно представляет собой керосино-газойлеву фракцию продуктов пиролиза крекинг-керосина, смесь высокомолекулярных полициклических углеводородов (табл. 1).

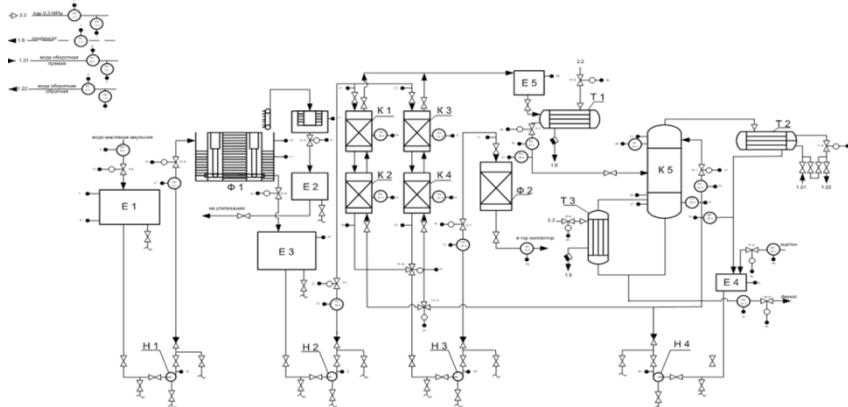
**Таблица 1. Физические показатели «Зеленого масла»**

Показатели	«Зеленое масло»	Отход «зеленого масла»
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,983 ± 0,04	0,960 ± 0,02
Пределы кипения, °C	155 - 365	100 - 345
Фракционный состав, °C н.к.	155 ± 45	100 ± 50
50%	260 ± 20	261 ± 4
к.к.	370 ± 10	345 ± 4,5
Содержание, % воды	следы	5,5 ± 5,0
Золы	0,004 ± 0,001	0,0037 ± 0,001
Механических примесей	0,003 ± 0,005	0,0023 ± 0,005
Неорганической части	1,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2

Использовалось как сырье для производства техуглерода. Относится к опасным веществам, но ПДК рабочей зоны не установлено. «Зеленое масло» доставлялось нефтеналивными судами по Волге, сливалось и хранилось на территории завода в открытых земляных прудах с неизвестной степенью гидроизоляции. Так же в 140 м от уреза воды была расположена нефтеловушка, которая использовалась в технологии. За многолетнюю эксплуатацию завода грунт в

непосредственной близости от реки Волга оказался пропитанным нефтепродуктом, который грунтовыми водами вымывался в реку. В 1990 году после проливных дождей случилась авария: из-за ливневых стоков произошел сдвиг пластов, «зеленое масло» в виде водно-масляной эмульсии вышло по капам в ручей, впадающей в р. Волга, вследствие чего произошло загрязнение реки и водопроводной воды нефтепродуктами. Центральный водозабор г. Ярославля находится в 1,5-2 км от источника загрязнения. Для сбора нефтяной эмульсии в 1976 году был построен дренаж, протяженностью 1225 метров, глубиной 3 метра, сроком эксплуатации 20 лет, с помощью которого нефтепродукты, просочившиеся в почву, должны были частично улавливаться, но они попадали в реку Волга. Дренаж, с момента постройки, не реконструировался до настоящего времени. Поэтому в последние годы дренажная система не выполняла функции отвода загрязненных вод от реки и превратилась в емкость для накопления нефтепродуктов, став дополнительным источником потенциального загрязнения грунтовых вод и реки Волга [3].

Исходя из экспериментальных исследований и на основе аналитического обзора был выбран адсорбционный метод очистки [4]. В качестве адсорбента был использован силикагель марки КСК. Регенерацию силикагеля предложено проводить методом экстракции ацетона, с дальнейшим разделением смеси ацетон-фенол на разделительной колонне. В связи с тем, что адсорбция на силикагеле не позволяет снизить содержание вредных показателей до НДС в городской коллектор, то в качестве доочистки предложено использовать угольный фильтр, технологическая схема очистки представлена на рис. 1.



**Рис. 1. Технологическая схема очистки водно-масляной эмульсии от отходов «зеленого» масла**

Установка очистки водно-масляной эмульсии от отходов «зеленого масла» предназначена для улавливания фенола и нефтепродукта из воды, поступающей из дренажа, расположенного на территории бывшего Сажевого завода, направляющейся на фильтр для очистки от нефтепродуктов, а затем на адсорберы, заполненные силикагелем, для очистки от фенола. Продуктами установки очистки водно-масляной эмульсии от отходов «зеленого масла» являются очищенная вода до показателей НДС (в городской коллектор), фенол, и нефтепродукт (табл. 2).

**Таблица 2. Показатели НДС**

Загрязнитель	Содержание загрязнителей в воде до очистки, мг/дм <sup>3</sup>	Содержание загрязнителей в воде после очистки, мг/дм <sup>3</sup>	НДС для городского коллектора, мг/дм <sup>3</sup>	Степень очистки, %
Фенол	0,385	0,007	0,008	98,2
Нефтепродукт	31140	0,01	0,3	99

Установлено, что проникновение нефти и фенолов в поверхностные и подземные воды, загрязнение ими многочисленных территорий, имеют тотальный характер и наносят большой урон природной среде, поэтому, по нашему мнению, предлагаемая схема очистки, позволяет снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пашаян А.А.* Масштабы и последствия нефтяного загрязнения акваторий [Электронный ресурс] / А.А. Пашаян, А.В. Нестеров / Брянск, БРИТА. Режим доступа: [http://science-bsea.bgita.ru/2006/les\\_2006/pashajan\\_mas.htm](http://science-bsea.bgita.ru/2006/les_2006/pashajan_mas.htm)
2. Выбор метода очистки сточных вод от фенолов [Электронный ресурс]. Режим доступа: [<http://www.ref.by/refs/97/22419/1.html>]
3. *Двадненко М.В.* Адсорбционная очистка сточных вод / М.В. Двадненко, Н.М. Привалова // Успехи современного естествознания. 2010. № 10. С. 214-215.

## **ВЛИЯНИЕ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ МЕТЕОТРОПНЫХ РЕАКЦИЙ**

**С.В. Горячева, Ю.А. Богданова, В.М. Ганузин**

Научный руководитель – В.М. Ганузин, канд. мед. наук, доцент

Ярославский государственный медицинский университет

*В статье обсуждаются вопросы метеочувствительности у студентов. Дается ее распространенность. Приводятся основные синдромы и симптомы, встречающиеся при специфических и неспецифических реакциях. Обсуждаются вопросы диагностики метеотропных состояний.*

**Ключевые слова:** студенты, метеочувствительность, распространенность метеотропных реакций, диагностика.

## **THE INFLUENCE OF UNFAVOURABLE ENVIRONMENTAL FACTORS ON THE OCCURRENCE OF METEOPATHIC REACTIONS**

**S.V. Goryacheva, Yu.A. Bogdanova, V.M. Ganuzin**

Scientific Supervisor – V.M. Ganuzin, Candidate of Medical Sciences,  
Associate Professor

*Yaroslavl State Medical University*

*The article discusses the issues of meteosensitivity in students. Given the prevalence. Are the main symptoms and syndromes encountered in specific and nonspecific reactions. Discusses diagnosis meteotropic states.*

**Keywords:** students, meteosensitivity, the prevalence of meteopathic reactions, diagnostics.

**Актуальность.** На сегодняшний день вопросы диагностики, профилактики и лечения метеотропных реакций и осложнений, связанных с ними, остаются наименее решенными. В то же время, известно, что изменения погодных условий и связанных с этим возникновение неблагоприятных экологических факторов вызывают серьезные метеотропные реакции со стороны различных органов и систем у человека [1]. Под метео-

чувствительностью понимают способность организма и системы вегетативной регуляции отвечать физиологической, предпатологической или патологической реакцией на воздействие погодных факторов и пониженную устойчивость к изменяющимся метеорологическим и климатическим условиям. Как известно, большинство метеотропных реакций у людей возникает при изменении магнитного поля земли (магнитные бури). Исследования, выполненные ярославскими учеными, позволили выделить три группы людей, в том числе и детей, по характеру ответной реакции на магнитные поля. *Магнитноустойчивые* – у которых наблюдался нормотонический исходный вегетативный тонус с нормальной реактивностью и устойчивым типом реакции на воздействие магнитного поля. *Магнитноотрицательные* – у которых после воздействия ПМП происходило ухудшение показателей, характеризующих состояние адаптационных способностей организма. *Магнитноположительные* – у которых после действия ПМП происходило уменьшение напряжения регуляторных механизмов и некоторая активизация защитных функций организма [2].

Следовательно, магнитноотрицательные типы людей следует относить к группе риска по неблагоприятной реакции организма на изменение метеоусловий. Вместе с тем, врачи обычно не связывают ухудшение в состоянии здоровья пациентов с метеотропными воздействиями в силу малой освещенности этих вопросов в медицинской литературе.

*К наиболее достоверным факторам*, способствующим развитию метеотропных реакций относятся: атмосферное давление; температурные факторы (холод, жара, резкие перепады температуры); влажность; содержание кислорода и озона в атмосфере; загрязнение воздуха (смог, химические вещества, пыль, пыльца растений и трав и др.); ветер (скорость), движение воздушных фронтов (циклон, антициклон); атмосферное электричество; магнитные возмущения и магнитные бури; солнечная активность; лунные ритмы (циркалунарные и циркатидальные); приливы и отливы на морях и океанах; изменения в океанических течениях; активная вулканическая деятельность, при которых возникают неблагоприятные экологические факторы.

**Целью** настоящей работы является изучение распространенности метеочувствительности и особенностей метеотропных реакций у студентов.

**Материалы и методы.** Для выявления метеочувствительности и особенностей метеотропных реакций нами проведено анкетирование 143 студентов 5-го и 6-го курсов по специально разработанной нами анкете, состоящей из 16 вопросов [3].

**Получены следующие результаты.** Метеотропные реакции возникли у 96 обследованных студентов, что составило 67,2% от их общего

количества. У 48 из 96 метеозависимых студентов имелись различные хронические заболевания. Наиболее часто у студентов встречались следующие метеотропные реакции: головные боли (72,9%), снижение работоспособности (66,7%), слабость (51,1%), нарушение сна (31,2%), мышечные боли (39,6%), боли в суставах (37,5%). Другие симптомы встречались реже. Обострения хронических заболеваний наблюдались у 20,8% метеозависимых студентов, имеющих хроническую патологию.

**Заключение.** Таким образом, метеотропные реакции возникали у 67,2% обследованных нами студентов. В зависимости от механизмов реализации, метеотропные реакции проявлялись различными клиническими симптомами и синдромами. Наиболее часто в этих случаях возникали головные боли, слабость, раздражительность, приводившие к снижению работоспособности. Возникновение этих симптомов всегда было связано с метеорологическими факторами. Следовательно, выявление метеозависимости и профилактика метеотропных реакций должны являться составной частью лечебно-профилактической работы врача при диспансеризации школьников и студентов [4, 5]. А при подтверждении врачом метеочувствительности у пациента дальнейшая профилактика обострений и коррекция лечения должны строиться с учетом медицинских прогнозов погоды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григорьев А.И.* Проблемы метеотропизма в университетской гигиене (на примере студентов педагогического вуза): автореф. дис. д-ра мед. наук. М., 1992. 34 с.
2. Оптимизация метода определения магниточувствительности детей в различных возрастных группах / Г.С. Маскова, Н.Л. Черная, В.В. Макарьин, Е.Г. Рачков, О.Б. Дадаева // Экологозависимые заболевания: Материалы НПК «Влияние антропогенного загрязнения окружающей среды на здоровье населения». Ярославль, 2010. С. 97–99.
3. *Ганузин В.М.* Распространенность метеочувствительности и метеотропных реакций у студентов старших курсов / В.М. Ганузин, Н.Л. Черная // Вопросы школьной и университетской медицины и здоровья. 2015. №3. С. 28–31.
4. *Ганузин В.М.* Организация врачебной профессиональной консультации школьников с отклонениями в состоянии здоровья / В.М. Ганузин, Г.С. Ганузина // Поликлиника. 2007. № 1. С. 72–73.
5. *Ганузин В.М.* Возрастные особенности формирования нарушений осанки и сколиоза / В.М. Ганузин, Е.А. Андреева, В.В. Балабина // Вопросы современной педиатрии. 2003. № 1. С. 77.

УДК 628.1

## СОВРЕМЕННАЯ ВОДОПОДГОТОВКА

**Т.С. Гусева, Е.А. Фролова**

Научный руководитель – Е.А. Фролова, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены современные методы очистки питьевой воды*

**Ключевые слова:** механическая очистка, коагуляция, флокуляция, фильтрация, хлорирование.

## MODERN WATER TREATMENT

**T.S. Guseva, E.A. Frolova**

Scientific Supervisor – E.A. Frolova, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Current methods of purification of drinking water.*

**Keywords:** mechanical treatment, coagulation, flocculation, filtration, chlorination.

Важнейшими задачами человеческого сообщества во все времена являлись поиск и потребление чистой воды. Промышленная революция, урбанизация, широкое применение ядохимикатов и удобрений в сельском хозяйстве привели к существенному загрязнению источников водоснабжения. В то же время потребность в чистой воде постоянно растет. Недостаток чистой воды привел к необходимости разработки целой гаммы методов (и, соответственно, устройств) для ее получения из поверхностных и подземных источников. Очистка воды – многоступенчатый процесс, заключающийся в удалении механических примесей и бактериологических загрязнений, существенном понижении концентраций органических и неорганических веществ, нормализации кислотности среды и т.п. Водоподготовка необходима в жилищно-коммунальном хозяйстве всех населенных пунктов (холодное и горячее водоснабжение, отопление), сельском хозяйстве (животноводство, мелиорация), промышленном производстве (включая пищевое, фармацевтическое, микроэлектронное и др.) (рис.1).

## Технологии водоподготовки

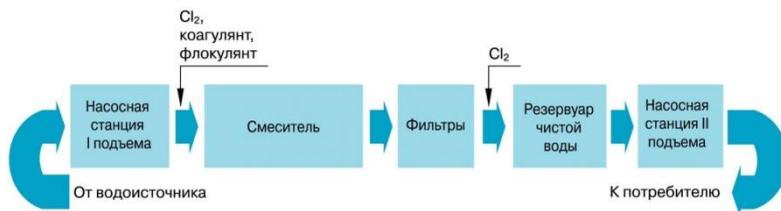


Рис. 1

Современная система водоподготовки подразумевает доведение воды до нужных показателей, исходя из того, какие наличные примеси, может включать в себя исходная вода. Наибольшим количеством разного рода включений отличается поверхностная вода. В общем же и целом вода, может отличаться такими примесями: мусор, любые твердые включения; запах и муть; соли металлов; бактерии; жесткость; растворенные газы.

Однако по указанной технологии вода не очищается от нефтепродуктов, тяжелых металлов и других специфических примесей. Частично эти примеси можно удалить, используя для очистки воды угольные фильтры. Для грубого предварительного фильтрования применяются фильтры засыпного типа. Принцип работы засыпных механических фильтров основан на фильтрации вышеуказанных загрязнений через слои зернистых и пористых фильтрующих материалов различной структуры и плотности. Возможно применение как однослойных, так и многослойных схем фильтрования. Такие фильтры применяют для эффективного удаления загрязнений с размером частиц более 5 мкм.

Большинство примесей удаляются с использованием мембранных технологий. Мембранные фильтры выполняют эти задачи при помощи тонкой пленки из синтетических материалов. Она имеет специальные поры, через которые проходит только кислород и вода. Все остальное, а это масса самых различных органических и неорганических веществ, остается на поверхности. Для производства таких мембран применяют полиуретан, целлюлозу, ацетат и лавсан, но существуют и другие материалы, которые обладают похожими свойствами.

Фильтры мембранного типа – это далеко не новая технология. История их начинается еще в 19 веке. Тогда первые фильтры делали на основе клетчатки, однако, по каким-то причинам данная система так и не смогла тогда получить должного распространения. И лишь в 60-х годах прошлого века инженеры разработали новую мембрану. Это прообраз того, чем пользуются сегодня. Различия между подобными мембранами заключаются в размерах пор, а также в конструкции.

Ультрафильтрационная мембрана может иметь поры, размер которых колеблется от 0,02 до 0,1 мкм. На этом этапе из воды убираются все коллоидные частицы и различные высокомолекулярные вещества. Кроме того, данный фильтр отлично справляется с бактериальными загрязнениями (рис. 2).



**Рис. 2. Ультрафильтрационная мембрана**

Данные фильтры – это очень тонкая мембрана с огромным количеством пор различных размеров. Эти элементы способны обеспечивать максимальный уровень очистки. Кроме этого, после того как вода прошла через мембранные фильтры, она не меняет свой состав. В ней остаются и соли, и важные для человека микроэлементы. В процессе фильтрации с мембранами вода имеет высокий уровень очистки, а также является полноценной, насыщенной всеми необходимыми минералами. В этих и подобных системах с применением мембран работает тангенциальный принцип движения жидкости около мембраны. Вода попадает в фильтр через один канал, а уходит через два. Из этого следует, что вода скапливается на двух сторонах мембраны. Эффективность работы данных фильтров в целом зависит от того, какую площадь и толщину имеет та или иная мембрана. Также существенно влияет на производительность давление воды и ее температура.

Обеззараживание питьевой воды производится в нашей стране хлором. Хлорирование не позволяет очистить воду должным образом и способствует образованию примесей, вредных для организма человека. С одной стороны хлорированная вода защищает нас от ряда опасных вирусов и патогенных бактерий, с другой стороны хлор разрушает белковые структуры нашего тела, влияет на состояние слизистых оболочек, убивает полезные бактерии в кишечнике, что способствует ухудшению микрофлоры и может провоцировать появление аллергических реакций. Кроме этого, хлор не убивает споры гепатита.

В США и Европе в 1970х годах были разработаны экономичные и эффективные способы с использованием ультрафиолета, которые позволили в большей степени отказаться от хлорирования питьевой воды. Очистка ультрафиолетовым излучением — наиболее популярный метод очистки воды. Степень обеззараживания воды при обработке ультрафиолетом достигает 99%. Однако у нас в стране после ультрафиолетового обеззараживания все равно приходится воду хлорировать при подаче потребителю. Это связано с большой протяженностью водоводов и их частичной изношенностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водоподготовка: Справочник / под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
2. Водоподготовка. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://fb.ru/article/245467/membrannyye-filtryi-preimuschestva-i-nedostatki-sistema-filtratsii-vodyi>
3. Современные методы водоподготовки. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://filtryvodi.ru/tehnologii-vodopodgotovki-samy-e-novye-i-sovremennyye>

## КАЧЕСТВО ВОДОПОДГОТОВКИ ПОДЗЕМНОЙ ВОДЫ

**А.А. Ежов, С.Д. Тимрот**

Научный руководитель - С.Д. Тимрот, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается способ водоподготовки подземной воды с помощью ионообменного процесса.*

**Ключевые слова:** водоподготовка, смягчение, жесткость, подземная вода.

## QUALITY OF WATER TREATMENT OF UNDERGROUND WATER

**A.A. Ezhov, S.D. Timrot**

Scientific Supervisor - S.D. Timrot, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The way of water treatment of underground water by means of ion-exchange process is considered.*

**Keywords:** water treatment, softening, rigidity, underground water.

Охрана окружающей природной среды – одна из наиболее актуальных проблем современности. Научно-технический прогресс и усиление антропогенного давления на природную среду неизбежно приводят к обострению экологической ситуации. Долгие годы и столетия водоподготовка не выделялась как отрасль техники и еще менее – как отрасль химической технологии.

Качество подготовки воды для питьевого и промышленного водоснабжения принципиально отличается от других областей химической технологии: процессы водоподготовки протекают в больших объемах воды и при очень малых количествах растворенных веществ. Значит, большие расходы воды требуют устройства крупногабаритного оборудования, а малое количество извлекаемых из воды веществ неизбежно влечет за собой применение «тонких» методов обработки воды.

Для водоснабжения котельных используются в большинстве случаев природные воды, как поверхностные, так и подземные. Растворенные в воде вещества вызывают те или иные неполадки в работе энергетического оборудования. В основном это связано с образованием в тепло-вых агрегатах накипных отложений и коррозии.

Под умягчением воды подразумевается процесс удаления из нее катионов жесткости, т.е. кальция и магния. В соответствии с ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая" жесткость воды не должна превышать 7 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Отдельные виды производств к технологической воде предъявляют требования глубокого ее умягчения, т.е. до 0,05-0,01 мг-экв/ дм<sup>3</sup>. Обычно используемые водоисточники имеют жесткость, отвечающую нормам хозяйственно-питьевых вод, и в умягчении не нуждаются. Умягчение воды производят в основном при ее подготовке для технических целей. Так, жесткость воды для питания барабанных котлов не должна превышать 0,005 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Умягчение воды осуществляют методами: термическим, основанным на нагревании воды, ее дистилляции или вымораживании; реагентными, при которых находящиеся в воде ионы Са(II) и Mg(II) связывают различными реагентами в практически нерастворимые соединения; ионного обмена, основанного на фильтровании умягчаемой воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы Na или H на ионы Са(II) и Mg(II), содержащиеся в воде диализа; комбинированным, представляющим собой различные сочетания перечисленных методов.[1] Выбор метода умягчения воды определяется ее качеством, необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

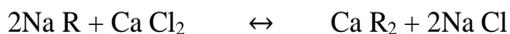
В соответствии с рекомендациями СНиПа при умягчении подземных вод следует применять ионообменные методы; при умягчении поверхностных вод, когда одновременно требуется и осветление воды, - известковый или известково-содовый метод, а при глубоком умягчении воды - последующее катионирование. [2]

В ионообменном способе процесс водоподготовки проходит в две стадии:

1) Стадия водоподготовки – обезжелезивание – это насыщение исходной воды кислородом, отстаивание в емкости и фильтрация на механических фильтрах.



2) Стадия – умягчение – на Na-катионитовых фильтрах (удаление из воды ионов Са и Mg)



Вода проходящую очистку проверяется на различные показатели со-

гласно ГОСТ 2874-82 "Вода питьевая". Одними из показателей, такие как жесткость и содержания железа в воде до и после очистки, представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Показатели воды после ионообменной очистки**

Показатели	Исходная вода	Полученная вода	Технические данные
Жесткость, мг·эquiv/дм <sup>3</sup>	2,13	0,2	НЕ БОЛЕЕ 0,7
Содержание железа, мг/дм <sup>3</sup>	3,05	0,9	НЕ БОЛЕЕ 1,0

Исходя из табл. 1 видно, что качество воды после подготовки значительно лучше и ниже технических требований для воды.

В соответствии с действующими правилами устройства и эксплуатации теплогенерирующих установок к воде и пару предъявляются определенные требования, изложенные в нормативном документе ГОСТ 20995-75 "Котлы паровые стационарные давлением до 4 МПа.

В приведенных нормативных документах содержатся сведения о допустимом содержании веществ и газов в воде и паре. В случае, если эти требования в период эксплуатации котлов не соблюдаются, на внутренних поверхностях котла образуется накипь.

Наличие накипи значительно ухудшает работу и усложняет эксплуатацию котла и приводит к негативным последствиям:

- уменьшается срок службы системы;
- возрастает число внеплановых ремонтов;
- увеличиваются затраты электроэнергии на транспортировку воды и т.п.

Благодаря уменьшению показателей жесткости и содержания железа до нормативных значений оборудование сможет работать намного дольше.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водоподготовка: Справочник / под ред. д.т.н, действительного члена Академии промышленной экологии С. Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
2. *Кострикин Ю.М.* Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления: Справочник / Ю.М. Кострикин, Н.А. Мещёрский, О.В. Корovina. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.

УДК 574(075.8)

## **ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА**

**М.А. Кручина, В.М. Макаров, С.З. Калаева**

Научные руководители – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор;  
С.З. Калаева, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*По материалам ежегодного Доклада о состоянии и охране окружающей среды Ярославской области, подготовленного Департаментом охраны окружающей среды и природопользования Ярославской области сделан анализ влияния тяжелых металлов на элементы биосферы и человека. Показана острая необходимость разработки технологий утилизации опасных отходов, содержащих тяжелые металлы.*

**Ключевые слова:** гальванопокрытия, тяжелые металлы, загрязнения биосферы, рост заболеваний, необходимость утилизации.

## **EFFECTS OF HEAVY METALS ON THE ENVIRONMENT AND HUMAN BORDY**

**M.A. Kruchina, V.M. Makarov, S.Z. Kalaeva**

Scientific Supervisors – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences, Professor; S.Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Paper presents the analysis of the effects of heavy metals on the elements of the biosphere and man. The analysis was prepared on the base of the materials of the Annual Report on the condition and environment of the Yaroslavl region, made by the Department of environment and natural resources of the Yaroslavl region. Urgent need to develop technologies for recycling of hazardous wastes containing heavy metals is shown.*

**Keywords:** electroplating, heavy metals, pollution of the biosphere, growth of diseases, the need for recycling.

Известно, что ионы тяжелых металлов являются одними из основных и наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, а их нега-

тивное воздействие на организм человека в отдельных случаях в два- три раза превышает воздействие радиоактивных элементов [1]. Соединения тяжелых металлов (плотность более  $5000 \text{ кг/м}^3$ ), выносимые сточными водами гальванического производства, весьма вредно влияют на экосистему «водоем – почва – растения – животный мир – человек» [2].

Попадание ионов тяжелых металлов в почву чревато неблагоприятными последствиями, так как они реагируют с гуминовыми кислотами и накапливаются в гумусовых горизонтах, откуда потребляются растениями, особенно низкорослыми. При подкислении почвы становятся водорастворимыми и вместе с дождевыми и снеговыми осадками попадают в водоемы, поверхностные и подземные воды.

Период полуудаления из почвы весьма продолжителен: для Zn - от 70 до 510 лет, для Cd от 13 до 110 лет, для Cu - от 310- 1500 лет, для Pb - от 740 до 5900 лет [3].

Отмечается [4], что ионы меди, никеля вызывают ослабление жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, в значительной мере определяющих свойства почвы и ее плодородие. Ионы свинца и кадмия приводят к уменьшению урожая и изменению химического состава растений, причем с увеличением возраста растений концентрация в них кадмия, свинца и цинка повышаются.

Во всех случаях распределение тяжелых металлов в водоемах зависит от величины рН, температуры, концентрации солей, биологической активности водоема, объема донного ила. В поверхностном слое воды 50-500 мкм концентрация тяжелых металлов может быть больше в десятки раз [5].

Способность тяжелых металлов к аккумуляции в донных отложениях и гидробионах соответствует ряду  $\text{Pb} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni}$ .

В сточных водах гальванических цехов тяжелые металлы находятся в ионной форме. При использовании для очистки сточных вод электрокоагуляционного и реагентного способов образуют осадки – гидроксиды. В Ярославской области на более двадцати машиностроительных предприятиях имеются цехи гальванопокрытий. Есть они и на предприятиях других отраслей промышленности, например, на заводе РТИ. Отмечая, что большинство сточных вод, попадающих в р. Волга, не очищается в должной мере (не соответствует нормативным показателям) губернатор Ярославской области Дмитрий Миронов предложил разработать программу под девизом «Сделаем Волгу самой чистой рекой Европы». Сделать это чрезвычайно трудно, поскольку большинство очистных сооружений требует реконструкции.

Токсичность других тяжелых металлов представлена в табл.1.

Кадмий, хром, никель характеризуются канцерогенностью и мутагенностью (способностью вызывать уродства эмбрионов). Цинк и железо

малотоксичны для человека и теплокровных животных, но оказывают губительное воздействие на рыб и их кормовые ресурсы, тормозят процесс самоочищения водоемов. При концентрациях тяжелых металлов в диапазоне 0,1-10 мг/дм<sup>3</sup> нарушается работа сооружений биологической очистки сточных вод, задерживается образование активного ила.

**Таблица 1. Предельно- допустимые концентрации соединений ТМ в различных средах**

Токсикант	Класс опасности вода/воздух	ПДК				
		в водоемах		в воздухе		в почве, мг/кг
		Хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых, мг/дм <sup>3</sup>	Рыбохозяйственных, мг/дм <sup>3</sup>	Среднесуточная, мг/м <sup>3</sup>	В рабочей зоне, мг/дм <sup>3</sup>	
Медь	2/3	1,000	0,001	0,001	0,500	40
Цинк	3/2	1,000	0,010	0,050	0,5- 5,0	150
Никель	2/1	0,100	0,010	0,0002	0,005	45
Хром (6)	3/1	0,050	0,001	0,0015	0,010	0,005
Хром (3)	3	0,5000	-	-	0,010	50
Свинец	2	0,030	0,100	0,003	0,100	20
Кадмий	2/1	0,005	0,001	0,001	-	-
Алюминий	2/3	0,500	0,036	-	0,4	-
Железо	3	0,300	0,050	0,004	0,005	-
Кобальт	2	0,100	0,005	0,001	0,300	-
Марганец	3	0,100	0,010	0,001		1500

Особенно влияют на микрофлору биологических очистных сооружений хром, никель, свинец, цинк и кадмий. Тяжелые металлы сорбируются на бактериях, ионы проникают внутрь клеток и поражают их.

Некоторые рыбы уходят из районов с повышенной концентрацией тяжелых металлов еще до их накопления в опасной концентрации токсикантов, становясь опасными для человека. В водных организмах цинк и медь находятся в концентрациях в десятки раз превышающих их содержание в воде.

Содержание их в растениях оказывается в сотни, а иногда и в тысячи раз выше, чем в почвенных растворах.

Выявлена сильная корреляционная зависимость (коэффициент корреляции 0,95-0,8) между злокачественными новообразованиями желудка и показателями качества питьевой воды, так как существующими сооружениями водоподготовки тяжелые металлы, имеющиеся в водоеме, практически, не улавливаются. Поэтому населению рекомендуется использовать в быту дополнительные приспособления, очищающие воду («Родник», «Барьер», и др.), которые достаточно хорошо улавливают загрязнения, в том числе и ионы тяжелых металлов.

Особенно негативно неудовлетворительное качество питьевой воды влияет на детей. Среди причин младенческой смертности (детей первого года жизни) первое место занимают врожденные аномалии. Анализ уровня здоровья детей в возрасте от 1 мес. до 7 лет свидетельствует, что в г. Ярославль абсолютно здоровыми являются только 2,8 %, и, примерно, каждый пятый ребенок (21,6%), уже имеют какое либо хроническое заболевание.

Следует отметить отрицательную динамику состояния здоровья в процессе взросления: количество детей, имеющих хронические заболевания, увеличивается среди школьников в 3,7 раза по сравнению с грудными детьми.

В настоящее время во многих странах мира все еще используется способ изоляции токсичных отходов, содержащих тяжелые металлы, путем их захоронения на специальных полигонах. В Ярославской области такой полигон в настоящее время отсутствует, что вызывает острую необходимость разработки экологически оправданных технологий утилизации таких отходов, то есть превращения их в востребованные продукты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тяжелые металлы в окружающей среде: Материалы 2-й Всес. конф. (28-30 декабря 1987 г., г. Москва). М.: МДНТП, 1988. 288 с.
2. Пути и средства повышения безопасности гальванических производств: тез. докл. Межотраслевой науч.-техн. конф. М.: ВИНТИ, НИИ «Импульс», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1995. 28 с.
3. Химическое загрязнение почв и их охрана / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мутузова [и др.]: Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 237 с.
4. Степанова М.Д. Подходы к оценке загрязнений почв и растений тяжелыми металлами // Химические элементы в системе почва-растения. Новосибирск: Наука, 1982. 135 с.
5. Химия окружающей среды / под ред. Дж. Бокриса (англ.). М.: Химия, 1982. 672 с..

## **ШУМОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ АО «РСК «МИГ» В Г. КАЛЯЗИН**

**В.А. Лебедев, Ю.В. Козловская**

Научный руководитель – Ю.В. Козловская, канд. биол. наук,  
доцент

Тверской государственной технической университет

*Машиностроение оказывает негативное воздействие на состояние окружающей среды. В современном мире эта проблема стоит очень остро. Это связано с тем, что на различных этапах данного производства выделяется целый комплекс веществ, которые при попадании во внешнюю среду приводят к выбросам твердых промышленных отходов, загрязнению сточных вод, выделению газов, аэрозолей, шумовому воздействию на прилегающие территории. Все эти показатели ускоряют разрушение строительных материалов, резиновых, металлических, тканевых и других изделий и может стать причиной гибели растений и животных, а также пагубно повлиять на здоровье людей.*

**Ключевые слова:** безопасность, шумовое загрязнение, экология.

## **NOISE EFFECTS ON THE ENVIRONMENT MACHINE-BUILDING IN THE TOWN OF KALYAZIN**

**V.A. Lebedev, Y.V. Kozlovskaya**

Scientific Supervisor – Y.V. Kozlovskaya, Candidate of Biological  
Sciences, Associate Professor

Tver State Technical University

*Mechanical engineering has a negative impact on the environment. In today's world, this problem is very serious. This is due to the fact that at different stages of the production is allocated a range of substances, which in contact with the external environment lead to emissions of industrial solid waste, contaminated wastewater, separation of gases, aerosols, noise impact on the surrounding area.*

*All these indicators accelerate the destruction of the building materials, rubber, metal, fabric and other products, and can cause death of plants and animals, as well as adversely affect human health.*

**Keywords:** safety, noise pollution, ecology.

Объектом изучения был выбран Калязинский машиностроительный завод – филиала АО «РСК «МиГ» в г. Калязин. По данному исследованию были выполнены следующие работы:

1) расчет шумового воздействия объекта на территории общежития (РТ9) с учетом уровня шума от существующих источников (для оценки воздействия на жилую застройку до момента ее переселения),

2) расчет шумового воздействия объекта на границе ориентировочной СЗЗ (РТ1-8) только от источников предприятия без учета уровня шума от существующих источников (для обоснования достаточности ориентировочной СЗЗ с учетом реконструкции).

Для оценки акустического воздействия предприятия на жилую застройку были проведены расчеты уровней шума.

Аккредитованной Промышленно-санитарной лабораторией АО «РСК «МиГ» в 2014 г. были проведены замеры уровня шума на территории общежития в дневное время суток.

Согласно результатам измерения уровней шума в контрольных точках подтверждается, что фактические уровни звука не превышают допустимого эквивалентного уровня звука в 55 дБА (днем), что соответствует требованиям СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».

Контроль уровня шума осуществляется в 1-й точке на территории общежития с периодичностью согласно программы мониторинга.

Таким образом, для площадки №1 Калязинского машиностроительного завода - филиала АО «РСК «МиГ», с учетом доказанного соблюдения санитарно-гигиенических нормативов на территории общежития до переселения жильцов, предлагается сохранить ориентировочный размер санитарно-защитной зоны, установленный от границы земельного участка во всех направлениях равный 100 метрам.

Шумовое воздействие рассматривается как энергетическое загрязнение окружающей среды, в частности, атмосферы.

Для определения уровня шумового воздействия объекта, по программе «Эколог – Шум», версия 2.2.0.3146 от 08.02.2013 г. были проведены акустические расчеты на территории СЗЗ и ближайшей жилой застройки, с учетом существующих источников шума.

Так как режим работы предприятия предусматривает двухсменный режим работы (1 смена с 7<sup>00</sup> до 15<sup>00</sup>, 2 смена с 15<sup>00</sup> до 23<sup>00</sup>), акустические расчеты проводились только для дневного времени суток.

Расчеты выполнены в соответствии с Санитарными нормами СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданиях и на территории жилой застройки» и СНиП 23-03-2003 «Защита от шума».

Расчетом определен суммарный уровень звукового давления от всех источников шума в расчетных точках по октавным полосам частот в интервале 31,5-8000 Гц. Все результаты расчетов сопоставляются с требованиями действующих санитарных норм.

Последовательность проведения расчета (согласно СНиП 23-03-2003):

- выявление источников шума и определение их шумовых характеристик;
- выбор точек в помещениях и на территориях, для которых необходимо произвести расчет (расчетных точек);
- определение путей распространения шума от источника до расчетных точек и потерь звуковой энергии по каждому из путей (снижение за счет расстояния, экранирования, звукоизоляции ограждающих конструкций, звукопоглощения);
- определение ожидаемых уровней шума в расчетных точках;
- при необходимости определение требуемого снижения уровней шума на основе сопоставления ожидаемых уровней шума с допустимыми значениями.

Шумовые характеристики источников шума, необходимые для проведения акустических расчетов, взяты в соответствии с Каталогом шумовых характеристик технологического оборудования (к СНиП 11-12-77. М., 1988), а также по справочникам, заложенным в программу «Эколог-Шум».

Основными источниками физического воздействия при функционировании площадки №1КМЗ являются: заточные станки; сверлозаточные станки; шлифовальные станки; пескоструйная камера; нагревательная печь; машины контактной сварки; электроэрозионный станок, 4-сторонний строгальный станок, рейсмусовый станок; токарные станки; котлы КВр-1,1, трансформаторная подстанция; компрессорная; система приточно-вытяжной вентиляции.

В качестве препятствий на пути распространения шума будут выступать: ограждение территории предприятия, существующие здания, расположенные на территории предприятия.

Анализ результатов проведенных акустических расчетов показал, что шум, создаваемый источниками предприятия (площадка №1 КМЗ – филиала АО «РСК «МиГ»)), на территории, прилегающей к общежитию, не будет превышать допустимый уровень в 55 дБА (днем), что соответствует СН 2.2.4/2.1.8.562 - 96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».

Расчеты показали, что при эксплуатации предприятия (после проведения реконструкции), без учета фонового шума, не наблюдается превышения допустимых уровней звука ни в одной из октавных частот диапазона на границе ориентировочной СЗЗ (100 м).

Максимальный уровень звука в расчетной точке на границе ориентировочной СЗЗ (100 м) от источников предприятия составит 28,7 дБА в РТЗ (граница СЗЗ ориентация северо-восток).

Анализ результатов проведенных акустических расчетов показал, что шум, создаваемый источниками предприятия (площадка №1 КМЗ – филиала АО «РСК «МиГ»), на границе ориентировочной СЗЗ (100 м), не будет превышать допустимых значений.

Ориентировочный размер СЗЗ (100 м) достаточен для площадки №1 КМЗ – филиала АО «РСК «МиГ», с учетом проведения реконструкции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борьба с шумом на производстве: Справочник / Е.Я. Юдин, Л.А. Борисов, И.В. Горенштейн [и др.]; под ред. Е.Я. Юдина. М.: Машиностроение, 2001.
2. ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности. М.: Изд-во стандартов, 1983.
3. Пузырев А.М. Об изменениях в правилах по охране труда / А.М. Пузырев, Ю.В. Козловская // Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и экологии: сб. науч. тр. II Междунар. науч.-практ. конф. с научной школой для молодежи. Тверь: Тверской гос. техн. ун-т, 2016. С.72-75.

## ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В МЕДИЦИНЕ

**К.А. Лосева, С.З. Калаева, В.М. Макаров**

Научные руководители: С.З. Калаева, канд. техн. наук, доцент,  
В.М. Макаров, доцент техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается применение магнитной жидкости с магнетитом, синтезированным электрохимическим способом, в медицинских технологиях.*

**Ключевые слова:** магнетит, магнитные жидкости, медицинские технологии, электрохимический способ, реополиглукин, гипертермия.

## THE USE OF MAGNETIC FLUIDS IN MEDICINE

**K.A. Loseva, S.Z. Kalaeva, V.M. Makarov**

Scientific Supervisors – S.Z. Kalaeva, Candidat of Technical Sciences,  
Associate Professor; V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the use of magnetic fluid with magnetite synthesized by electrochemical method, in medical technology.*

**Keywords:** magnetite, magnetic fluid, medical technology, electrochemical method, reopoliglujin, hyperthermia.

Известно применение магнитных жидкостей в медицинских целях, в частности, в терапии рака, вследствие эффекта гипертермии, обусловленной магнитным нагревом [1-4]. Он заключается в изменении температуры частиц магнитной фазы при воздействии внешнего магнитного поля. Эти частицы, находящиеся в магнитной жидкости с определенной дисперсионной средой, различными способами равномерно распределяются в объеме раковой опухоли и нагревают ее.

В работах [3, 4] использовалась магнитная жидкость, содержащая наночастицы магнетита, в качестве стабилизатора была использована аскорбиновая кислота, жидкостью-носителем являлся декстран (реопо-

лиглюкин). Магнетит был получен электрохимическим способом [5] путем растворения листовых или стружечных железных анодов из Ст.3 в электропроводящем растворе реополиглюкина. Для обеспечения устойчивости магнитной жидкости к расслоению магнитные частицы должны быть нанодисперсными (до 300 нм). Размер частиц был определен рентгенографическим методом с обработкой спектра посредством специализированной компьютерной программы GlrDif. В соответствии с выходными данными, полученными с помощью программы SYSTAT PeakFit 4.11, определен размер магнитных частиц, который составил 9-12 нм.

Таким образом, преодолены трудности, связанные с получением биологически совместимой устойчивой к агрегации магнитной жидкости. Когда в качестве стабилизатора в данной работе был дополнительно использован витамин В6 и глюкоза, стабильность таких магнитных жидкостей составило более 300 суток.

Полученные по данной технологии магнитные жидкости на основе лекарственных препаратов имели намагниченность насыщения 12-15 кА/м с объемной долей магнетита 3,8-4,6%.

При прохождении магнитной жидкости по руслу крови одновременно уменьшается индекс агрегации эритроцитов на 24% по сравнению с контрольным образцом, а концентрация глобулина на 36%. Все это облегчает доступ магнитных частиц в зону нахождения раковой опухоли.

Процесс излечения заключается в следующем: на опухоль заранее помещенной в нее магнитной жидкостью действуют переменным магнитным полем, амплитуда и частота которого выбираются с учетом размеров опухоли и концентрации магнитных частиц в магнитной жидкости. Под действием магнитного поля температура этих частиц возрастает (петля гистерезиса), и они отдают выделяющееся тепло окружающим тканям опухоли. При достижении температуры 43-44<sup>0</sup>С раковые клетки гибнут в результате разрывов мембран. Оставив в зоне опухоли постоянный магнит, он будет удерживать магнитную жидкость на лекарственной основе необходимое время для более быстрой реабилитации лечебной зоны, после чего может вывести ее из организма через лапароскопический прокол.

В отсутствии наномагнитных частиц воздействие магнитного поля не давало никакого эффекта.

В связи с тем, что удалось создать наиболее биологически совместимую с организмом человека магнитную жидкость [5], ее применение может быть существенно расширено.

Можно будет предотвратить слепоту у людей с поврежденной сетчаткой, используя магнитную жидкость. Если сетчатка повреждается или отслаивается при травме и болезни, зрение может ухудшиться, вплоть до слепоты. Наночастицы магнетита смешиваются с жидкостью на основе

силикона, которая становится магнитно-мягкой и реагирует на внешнее магнитное поле. Такой жидкости легче достигать необходимых участков глаза и возвращать поврежденную сетчатку на свое место, что гораздо более трудновыполнимо другими способами.

Новая методика диагностики рака [1] применяет магнитные частицы, которые обнаруживают метастазы в лимфатических узлах даже в том случае, когда они не могут быть определены другими используемыми для этих целей методиками. К достоинству новой методики относится так же то, что она не требует проведения операции, которая сейчас используется, чтобы увидеть, где именно лимфатические узлы поражены раковыми клетками. Некоторые операции длятся несколько часов, и даже после нее хирурги не уверены в том, что места расположения всех метастаз найдены правильно. Визуальное определение локализации опухоли весьма неточно, и кажущиеся здоровые лимфатические узлы на самом деле могут быть поражены метастатическими клетками. Целями нано магнитно-мягких частиц, введенных внутривенно, становятся не клетка опухоли, а клетки здоровой ткани класса иммунных клеток, которые перемещаются через здоровые лимфатические узлы.

В местах расположения метастаз опухолевые клетки заполняют лимфатические каналы, существенно уменьшая поток иммунных клеток. Это фиксируется методом магнитно-резонансной томографии, которая проводилась спустя 24-36 часов после введения магнитно-мягкого препарата. Точность определения превысила все ранее известные методы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магнитные жидкости в медицине [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ferrolabs.com/ru/information/33/>
2. Тишин А.М. Магнитная гипертермия / А.М. Тишин, Ю.И. Спичкин // Тезисы докл. XVIII Междунар. Суздальской конф. по постоянным магнитам. Суздаль, Россия, 2011. С. 58-59.
3. Применение магнитной жидкости в медицинских технологиях / А.Н. Ершова, В.М. Макаров, А.Г. Гушин, С.З. Калаева, Е.В. Рубищева // Материалы межрегион. науч.-практ. конф. «Охрана окружающей среды и здоровье населения». Ярославль, 2010. С.102.
4. Изменение агрегации эритроцитов под влиянием магнитной жидкости / А.Г. Гушин, С.В. Полулях С.З. Калаева, В.М. Макаров // VII Междунар. науч. конф. «Гемореология и микроциркуляция. От функциональных механизмов в клинику». 2009 г. Ярославль: Изд-во ЯГПУ им. К.Д.Ушинского, 2009. С.9.
5. Получение магнитных жидкостей для медицинских технологий / С. З. Калаева, А.Н. Ершова, В. М. Макаров, И. Н. Захарова, А.Г. Гушин, М. А. Шипилин, А. М. Шипилин // 14-я Междунар. Плесская конф. по нанодисперсным магнитным жидкостям, Плес, 7-10 сентября 2010 г.: сб. науч. тр. С. 22-28.

## **РЕЧКА УРОЧЬ КАК ИНДИКАТОР СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ГОРОДА ЯРОСЛАВЛЯ**

**А.Н. Миронова, Г.М. Суворова**

Научный руководитель – Г.М. Суворова, канд. пед. наук, доцент

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Речка Урочь – является одной из малых рек Ярославской области, которая имеет огромное значение в формировании ландшафта, природы данной территории, хозяйственной деятельности, а также является средой обитания живых организмов, обеспечивающих самоочищение воды. Но в настоящее время речка Урочь в силу своей повышенной природной уязвимости подвергается наиболее интенсивному антропогенному загрязнению, вследствие чего, резко ухудшается качество воды. Сейчас в Заволжском районе, вдоль русла речки Урочь проходят строительные работы: расширяют автодорогу. Все это негативно сказывается на состоянии речки. Поэтому проблема сохранения реки Урочь в настоящее время особенно актуальна.*

**Ключевые слова:** экология, малые реки, экологический мониторинг, антропогенное загрязнение.

## **THE ECOLOGICAL STATUS OF THE RIVER OROCHI – ONE OF THE SMALL RIVERS OF THE CITY OF YAROSLAVL**

**A.N. Mironova, G.N. Suvorova**

Scientific Supervisor - G.N. Suvorova, Candidate of Pedagogical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Pedagogical University named K.D. Ushinsky

*River Orochi is one of the small rivers of the Yaroslavl region, which is of great importance in shaping the landscape, the nature in the territory, economic activities, and is a habitat of living organisms that ensure the self-purification of water. But currently, the river Orochi because of its high natural vulnerability exposed to the most intense anthropogenic pollution, as a result, deteriorates the water quality. Now in Zavolzhsky district, along the river bed of Orochi undergoing construction work: expand the highway. All this has a negative impact on the river. Therefore, the problem of preservation of the river Orochi currently particularly relevant.*

**Keywords:** ecology, small river, environmental monitoring, anthropogenic pollution.

Вода – незаменимый фактор жизнедеятельности растительного и животного мира, среда обитания водных организмов. Вода покрывает 71% площади земного шара. А на территории России протекает свыше 2,5 миллионов рек, абсолютное большинство которых имеют длину 25 км и менее, то есть являются малыми реками [2]. Особенностью малых рек является тесная связь с окружающим ландшафтом. Малые реки наиболее подвержены изменениям, происходящим в окружающей среде в результате деятельности человека, которые имеют необратимые последствия. 2017 год объявлен годом экологии, так как экологическая ситуация в России является одной из трудно решаемых проблем. В.В.Путин отметил важность активного участия гражданского населения в вопросах по защите окружающей среды. В последнее время, увеличивается антропогенная нагрузка на водные экосистемы, поэтому малые реки теряют способность к самоочищению, и исчезают.

Речка Урочь - одна из малых рек города Ярославля, имеет большое значение в формировании ландшафта. Это левый приток Волги, впадает в неё около Октябрьского моста. Служила в XIX — начале XX века основным источником воды для жителей Тверицкой слободы. В то время каждую весну из Волги сюда на нерест поднимались щуки. Ныне загрязнена стоками нефтепродуктов с очень оживлённой дороги, соседних заводов и бытовыми отходами. В настоящее время речка Урочь в силу своей повышенной природной уязвимости, протекая по территории жилой и производственной застройки городов, поселков, подвергается наиболее интенсивному антропогенному загрязнению, вследствие чего, резко ухудшается качество воды. Более того, 31 марта 2016 года на публичные слушания в Ярославле был вынесен вопрос перевода зелёных зон Ярославля в категорию промышленных. Речь идёт о зелёных насаждениях возле реки Урочь в Заволжском районе. Данные изменения были поддержаны 59 голосами, а против выступили всего лишь 8 человек. Однако экологи предупреждают, что пойма реки Урочь может пострадать, если вырубить насаждения.

Сейчас в Заволжском районе, вдоль русла речки Урочь проходят строительные работы: расширяют автодорогу. Все это негативно сказывается на состоянии речки. Поэтому проблема сохранения реки Урочь в настоящее время особенно актуальна.

Цель работы: Исследование экологического состояния речки Урочь, протекающей в Заволжском районе города Ярославля.

Задачи:

1. Изучить литературные источники по вопросу сохранения малых рек в Ярославле.
2. Составить физико-географическую характеристику территории реки Урочь,

3. Произвести взятие проб качества воды на разных участках реки Урочь.

4. Сделать анализ качества воды в реке Урочь.

5. Составить и реализовать план мероприятий по сохранению экологического состояния реки Урочь.

На основе исследований была составлена физико-географическая характеристика территории реки Урочь.

**Географическое положение.** Река Урочь располагается в России, в городе Ярославле, в Заволжском районе. Урочь берет начало из карьера, который был прорыт 35 лет назад, перед строительством Ярославского завода Дизельной аппаратуры. Река течет с востока на север и устьем реки является - впадение реки Урочь в реку Волга, река Урочь в устье имеет высоту 0, 75 м. Координаты истока реки: 57°44' с. ш. 39°41' в. д., координаты устья: 57°73' с. ш. 39°68' в. д..

**Геология.** Долина реки Урочь находится в области озерно-ледниковой равнины, в области развития поздне-валдайских ленточных глин. Под ленточными глинами расположены два вида морены: московская и днепровская. Выше московскую морену перекрывают ленточные глины и пески, образование которых связано с наличием приледникового озера. Московская морена, представлена суглинками с большим количеством включений валунов. Ниже московской морены - располагается восьмиметровый Микулинский горизонт, который представлен зандровыми песками. В нем в незначительном количестве встречается крупный обломочный материал. Однако, днепровская морена слабо выражена: это желтовато - коричневые глины или суглинки и крупный обломочный материал, который встречается в незначительном количестве.



Рис. 1. Схема геологического разреза р. Урочь

**Рельеф.** Начало река берет начало из карьера, на высоте 127 метров. Русло реки плавно переходит в пойму. По берегам реки встречаются эрозионные террасы, то есть террасы размыва. Берега реки состоят из двух надпойменных террас. Северный склон первой надпойменной террасы (с уклоном 25°-45°) переходит в коренной берег. Южный склон менее крутой (уклон составляет 20°-30°).

Река течет по выработанному руслу. На участке местности, перед мостом на проспекте Авиаторов на левом берегу, вверх по склону, явно выражена надпойменная терраса. Далее начинается склон надпойменной террасы, с уклоном от 25 до 45 градусов и плавно переходит в коренной берег. Правый берег сильно разрушен ветровой и водной эрозией. Сейчас на данном участке ведется расширение автомобильной дороги.

**Климат.** Река протекает в зоне умеренно-континентального климата. Река характеризуется сезонным выпадением осадков. Эта территория относится к зоне достаточного увлажнения, за год выпадает в среднем 550 мм осадков. Снежный покров устанавливается во второй половине ноября и сохраняется в течение 140 дней. К концу зимы высота снежного покрова составляет 25 - 30 см. Наибольшее количество осадков выпадает в октябре, а наименьшее – в январе. Весна характеризуется малыми осадками [1]. Тип питания реки Урочь - смешанное, преимущественно снеговое. Дождевое питание (во время выпадения осадков летом и осенью), а также грунтовыми водами (зимой) - играют в питании реки меньшую роль. Река Урочь протекает по равнинному участку, поэтому скорость течения реки не большая. Скорость на разных участках реки различна. У устья реки, при впадении в реку Волгу, скорость понижается. На протяжении течения реки по равнинным участкам, скорость течения в среднем равна 0, 1 м/с. Режим рек характеризуется весенним половодьем (апрель - июнь), малой водностью в период летней и зимней межени и осенними паводками (октябрь).

**Растительный и животный мир.** В верхнем течении речки произрастают деревья: тополя, берёзы, сосны, ели, рябина, ивы, лиственницы. На правом берегу речки в среднем течении находится Тверицкий сосновый бор – особо охраняемая природная территория. По берегам преобладает высокотравье: осока, тростник, рогоз. А в речке есть мальки рыбы, земноводные и насекомые, на дне много личинок насекомых. На протяжении последних лет на открытой от льда территории речки Урочь около школы № 50 зимуют дикие утки – кряквы (*Anas platyrhynchos*), которых насчитывается более 60 пар.

В 1901-м году в Заволжском районе города Ярославля был построен картофельно-терочный завод. Из архивных источников мы узнали о том, что рядом с заводом находилась болотистая местность, и воду жители убрали из речки Урочь. Речка Урочь имела большое хозяйственное

значение в 19–20 веках. Кроме того, из архивных источников можно узнать, что образованию поселения Михайловского, а потом и Твериц, способствовала речка Урочь. Когда-то это была рыбная речка, поэтому одним из главных промыслов тверичан была поставка рыбы князьям и даже царскому столу. Однако в июне 1904 года был написан рапорт о порче воды в речке Урочь. Жители просили суд закрыть картофельно-терочный завод, так как сточные воды от производства попадали прямо в речку Урочь. Положение было исправлено: были установлены три фильтра, созданы отстойные ямы, и сток от производства был перенесён в болотистую местность. Всё это говорит о большой роли речки для жизни и хозяйства горожан. Но в 1906 году начались работы по расширению русла речки Урочь. В результате проведённых работ ухудшилось самоочищение, вода в речке стала непрозрачной. Экскаваторами были разрыты берега реки, вследствие чего песок, глина были смыты в водоем. В результате проведенных работ ухудшилось самоочищение. Однако, в 2003 году, жизнь речки стала восстанавливаться: поселились новые растения, животные и рыбы, берега покрылись растительностью. К 2016 году процессы деградации речки усилились – это подтверждают проведенные исследования проб воды. Исследования были проведены на участке речки от истока до впадения в реку Волгу. Взятия проб и их из учения проводилось в основном летом и осенью. Описание гидрологического режима речки, отбор почвы пойм, воды, донных отложений, изучение флоры и фауны производилось на отдельных участках. Для анализа было отобрано девять проб. Для наглядности полученные результаты были занесены в таблицу.

**Таблица 1. Результаты исследования проб воды в реке Урочь за сентябрь 2016 г**

№ пробы	Ширина речки, м	Глубина речки, м	Скорость течения, м/с	Самоочищение	Растения	Животные
1	1	0,5	0,6	хорошее	Элодея	Простейшие
2	5	0,2	0,6	среднее	Стрелолист	Моллюски
3	4	0,9	1	среднее	Много видов	Моллюски
4	2,5	0,5	0,6	среднее	Много видов	Личинки комаров
5	3	1	1	среднее	Нитчатые зелёные и диатомовые водоросли	Водомерки
6	3	0,5	0,7	среднее	Рогоз	Моллюски
7	0,5	0,5	0,6	плохое	Ряска	Много видов
8	5	0,7	0,7	плохое	Роголистник	Много видов
9	3,5	0,5	0,5	плохое	Водная гречиха	Много видов

Кроме того, были собраны пробы воды из толщи и из придонных слоёв прибрежной области. Так же проводились исследование прозрачности воды, запаха и кислотности. На каждом участке были измерены ширина, глубина речки, скорость течения, выявлены растения, животные и коэффициент самоочищения. По результатам исследования за сентябрь 2016 года, речка Урочь достаточно сильно загрязнена, это доказывает отсутствие в ней личинок поденок и ручейников, которые являются показателем чистой воды. Из животных в реке обитают лишь моллюски, водомерки и простейшие. По берегам реки распространено множество растений, в том числе довольно редких. В воде обитает рогоз, элодея, ряска, водная гречиха и др. Так же в точке № 5 в водоеме обитают нитчатые зелёные водоросли, поэтому есть опасность нового загрязнения реки в процессе их цветения. Состояние реки ухудшается по направлению к устью. Особо резкое ухудшение показателей происходит перед мостом через реку Волгу. Здесь появляется и постепенно усиливается сильный гнилостный запах воды, к которому в некоторых участках примешивается запах бензина с прилегающей дороги. Данные показатели характеризуют речку Урочь, как сильно загрязненную, имеющую не большую скорость течения, вследствие наличия донных отложений, густой растительности по берегам и в самой речке. В связи с тем, что сейчас речка Урочь находится в не удовлетворительном состоянии, мы сравним данные, полученные в исследованиях, проведенных в 2003 и 1996 годах.

**Таблица 2. Результаты исследования проб воды в реке Урочь за сентябрь 2003 г.**

№ пробы	Ширина речки, м	Глубина речки, м	Скорость течения, м/с	Самоочищение	Растения	Животные
1	1	1	0,5	хорошее	Элодея	Мальки
2	5	1,2	0,09	хорошее	Стрелолист	Мальки
3	3	1,1	1	хорошее	Много видов	Личинки ручейников
4	2	1	0,3	среднее	Много видов	Личинки комаров
5	2	2	0,8	среднее	Мало видов	
6	3	1	0,8	среднее	Рогоз	Щука
7	1	1,4	0,5	плохое	Много видов	
8	5	1,5	0,2	плохое	Много видов	
9	3	1	0,3	плохое	Много видов	

По результатам исследования 2003 года, можно заметить, что скорость течения реки на некоторых участках была намного больше. Самоочищение реки было лучше, но так же ухудшалось к устью вследствие аллювиальных наносов. В воде было много видов растений, так как вода была чище и прозрачней. Среди животных, обитающих в воде, можно выделить главную особенность – наличие щуки в реке. Как мы знаем,

щука водится только в чистой воде, поэтому можно сделать вывод о том, что вода была не загрязнена, и не содержала примесей.

**Таблица 3. Результаты исследования проб воды в реке Урочь за сентябрь 1996 г.**

№ пробы	Ширина реки, м	Глубина реки, м	Скорость течения, м/с	Самоочищение	Растения	Животные
1	1-1,5	0,5	0,14	хорошее	Элодея, водная гречиха	Мальки
2	5,5	0,3	0,16	хорошее	Стрелолист, элодея	Мальки
3	4,5	0,3	0,33	средне	Мало видов	
4	6	1,6	0,4	плохое	Мало видов	
5	3,5	0,3	0,33	плохое	Мало видов	
6	10-15	0,8-1	-	плохое	Мало видов	
7	15	1	1	плохое	Мало видов	
8	10	1	0,5	плохое	Мало видов	
9	12,5	1,2	-	плохое	Водный рогоз, гречиха	Мальки, рыбы

По результатам исследования в 2016 году показатели «самоочищения» речки ухудшились, в воде стало мало видов растений и животных, которые характерны для речки Урочь.

Современное развитие Заволжского района города Ярославля перешло границы речки Урочь в верхнем течении, по берегам долины речки Урочь появились застройки новых домов, дороги, увеличилось количество транспорта. Ливневые стоки с прилегающих автомобильных дорог протянуты прямо в речку. Нет очистных сооружений у бани №3, торговых предприятий, трёх бензоколонок и садоводческих хозяйств. По берегам речки лежат твердые бытовые отходы. Снижаются показатели самоочищения и экологическое состояние речки – это возможность использования её вод для сельскохозяйственных, промышленных нужд человека, а также в качестве реакционной зоны отдыха. Тверицкий бор, вдоль которого протекает речка Урочь – стали любимым местом отдыха не только жителей Заволжского района, но и жителей всего города Ярославля. На основе проведённых исследований, были составлены рекомендации по оптимизации состояния речки Урочь:

1. Необходимо продолжать полный и подробный мониторинг воды в речке Урочь и её притоках,
2. Необходимо установить фильтры для очищения сточных вод с предприятий.
3. Необходимо произвести очистку русла реки от завалов мусора упавших веток деревьев,
4. Реализовать план мероприятий в 2017 году по восстановлению экологии речки Урочь.

**Таблица 4. Этапы реализации проекта в 2017 году «Восстановление экологического состояния речки Урочь»**

Задачи:	Сроки выполнения:
Координация работы с представителями власти и партнерами	Январь-февраль, 2017
Выступления и публикации в СМИ	2017, Январь - апрель
Проведение культурно-просветительских мероприятий, встреч	2016, Февраль-апрель
Утверждение плана мероприятий по восстановлению р.Урочь	Март - апрель
Мероприятия по восстановлению берегов, очистке акватории, озеленению и благоустройству территории поймы речки Урочь, программа «Чистые берега малых рек»	Май-июль
Экологический мониторинг	Непрерывно

В настоящее время состояние малых рек города Ярославля, в результате резко возросшей антропогенной нагрузки на них, оценивается как катастрофическое. Значительно сократился сток малых рек. Велико число рек, прекративших существование в последнее время, многие оказываются на пороге исчезновения. Проведя исследование, можно сказать, что к таким относится и речка Урочь. На основе выполненных исследований были разработаны и частично реализованы меры по восстановлению речки Урочь.

В бассейн Волги входит и бассейн речки Урочь, который тесно связан с прилегающими территориями и играет большую роль в развитии окружающей среды.

При первом взгляде на карту города Ярославля кажется, что воды здесь очень много. Но это не совсем так, поэтому даже малые реки имеют большую роль для гидрографии города. Вода – уникальный источник жизни на земле, величайшее в мире богатство. Огромное значение вода имеет в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Общеизвестна необходимость ее для бытовых потребностей человека, всех растений и животных. Для многих живых существ она служит средой обитания. В реке постоянно протекают процессы, которые могут стать необратимыми, из-за ухудшения общей экологической обстановки. В 2017 силами активистов среди общественности, молодёжи, студентов и школьников нам нужно сохранять в экологическом состоянии малые реки, участвовать в программе «Чистые берега малых рек».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Рациональное природопользование и охрана окружающей среды: Пособие для учащихся. 2-е изд., испр. и доп. М.: Мнемозина, 1998. 160 с.
2. *Рохмистров В.Л.* Малые реки Ярославского Поволжья. Ярославль: ВВО РЭА, 2004. 47 с.

## **ВЛИЯНИЕ ОТРАБОТАННЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ИХ ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

**И.А. Михайлова, О.П. Филиппова**

Научный руководитель - О.П. Филиппова, д-р техн. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается влияние отработанных моторных масел на окружающую среду.*

*Ключевые слова: отработанное масло.*

## **THE EFFECT OF USED MOTOR OIL ON THE ENVIRONMENT AND RECYCLING**

**I.A. Mikhailova, O.P. Filippova**

Scientific Supervisor - O.P. Filippov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*Examines the impact of used motor oil on the environment.*

*Keywords: waste oil.*

Постоянный рост автопарка в последние годы приводит к увеличению количества различных видов отработанных нефтепродуктов и в первую очередь моторных масел (отработанные масла составляют 60 % от образующихся нефтепродуктов), негативно влияющих на объекты окружающей среды – атмосферу, почву и воду. Отработанные масла (ОМ) относятся к категории опасных отходов, сбор и утилизация которых в большинстве стран регулируется соответствующими законами, экологическими стандартами и экономическими условиями [1].

В различных отраслях промышленности применяется значительное количество разнообразных масел. В процессе использования по назначению масла подвергаются старению и теряют свои эксплуатационные свойства: изменяется вязкость, увеличивается кислотное число, зольность и коксуемость, повышается содержание воды и механических примесей.

В зависимости от целевого назначения отработанные моторные масла подразделяются на следующие группы:

1. ОММ – масла моторные отработанные (автотракторные, дизельные, авиационные, в том числе моторные масла, применяемые в трансмиссиях и гидравлических системах);

2. ОИМ – масла индустриальные отработанные (турбинные, компрессионные, гидравлические, трансформаторные).

Так как отработанное масло это отход нефтепродукта, то существует следующая классификация:

К первой группе относятся отработанные индустриальные масла, которые можно регенерировать и очищать. Имеет в свою очередь две подгруппы: первая подгруппа – это ОМ, используемые на ремонтно-эксплуатационные нужды, масла из грязевых баков-накопителей промстоков, масла из циркуляционных установок подачи СОЖ на основе импортных концентратов; вторая подгруппа – ОМ после полировки, нефтепродукты, собранные после разрушения эмульсии, закалочные масла.

Образующиеся ОМ экологически опасны и в тот же время обладают ценными свойствами углеводородсодержащего сырья. Хорошо отлаженный механизм рециклинга ОМ способствует их возвращению в производство или сектор потребления в виде вторичных полупродуктов или продуктов и обеспечивает реальную экономию ресурсов. Несмотря на то, что мировое потребление и производство смазочных материалов в последние годы стабилизировалось на уровне 40-43 млн т [2], объемы сбора ОМ, по прогнозам специалистов, в ближайшие годы будут неуклонно возрастать. Это связано с совершенствованием правовых и экономических механизмов регулирования оборота товарных и отработанных моторных масел, развитием технологий сбора и утилизации последних, усилением государственного контроля за обращением с опасными отходами.

В то же время введение все большего количества полифункциональных присадок с целью повышения эксплуатационных характеристик и увеличения срока службы смазочных масел приводит к накоплению в ОМ все более токсичных для окружающей среды соединений. Считается, что ОМ могут содержать до 25% (по весу) опасных компонентов: механических загрязнений, присадок, продуктов их деструкции и взаимодействия с загрязнителями, тяжелых металлов, растворителей, топлив, кислот, а также продуктов деструкции, конденсации, полимеризации и окисления нафтеновых и ароматических соединений, входящих в состав исходных материалов. Все они оказывают явно выраженное негативное влияние на различные экосистемы. Присутствие в ОМ значительных концентраций конденсированных ароматических углеводородов делает их крайне опасными и для человека. [3]

Высокая экотоксичность, химическая агрессивность, сложный состав и пониженная способность ОМ к технологической переработке делают весьма непростым выбор направления их рециклинга (т.е. методов и конкретных технологий утилизации). Особенно актуальным выбор направления рециклинга ОМ остается в России, где за последние годы объемы потребления смазочных (в частности, моторных) масел и образования ОМ резко возросли.

Принципиально в рециклинге различают две группы методов утилизации отходов – методы утилизации отходов без переработки и методы утилизации отходов на основе переработки.

В состав первой группы входят механические и термические методы. Применение технологий утилизации ОМ на основе механических методов (т.е. без изменения качественного состояния отходов), таких как захоронение или их использование в качестве антиадгезивов, СОЖ, консервантов, технологических смазок, представляет большую опасность для почвенных и водных экосистем. Термические методы утилизации ОМ заключаются в их сжигании (т.е. в уничтожении) в отопительных установках в качестве основного топлива или добавки к котельному топливу (топочному мазуту). Вместе с тем сжигание предварительно неочищенных масел сопровождается образованием большого количества золы и высокотоксичных отходящих газов, в которых могут содержаться даже такие супертоксиканты, как хлорированные диоксины. Применение этих методов приводит к сильному загрязнению атмосферы. Рециклинг ОМ на основе переработки, включает физико-химические, термохимические и биологические методы. Технологии на основе таких физико-химических методов, как фильтрация, коагуляция, экстракция, сорбция, сепарирование, дают возможность получать очищенные масла, которые можно использовать в качестве антиадгезивов, СОЖ или добавки к котельному топливу. Но применение в технологиях, использующих физико-химические методы удаления различных примесей и загрязнителей, больших объемов растворителей, кислот, коагулянтов или других хемоактивных реагентов приводит к образованию столь же значительных количеств кислых шламов, загрязненных сорбентов и различных трудноутилизуемых отходов. Биологические методы утилизации нефтеотходов, основанные на биохимическом окислении углеводов, используются в основном при очистке загрязненными нефтепродуктами почв и водоемов. [4]

Для определения классов опасности отработанных моторного и промышленного была проведена первичная токсикологическая оценка на основе проведения биотестирования водных вытяжек из объектов исследования. В качестве тест-объекта использовался вид *Ceriodaphnia affinis*. Дафнии — один из стандартных объектов для тестирования ток-

сичности водных растворов химических соединений, применяемых в исследовании загрязнений водной среды. Дафнии чувствительны даже к небольшим концентрациям токсических веществ. Исследование проводилось по стандартным методикам.

В результате эксперимента, установлено, что отработанные масла имеют в основном третий класс опасности, но как показало исследование химического состава с использованием ИК-спектроскопии значительных структурных изменений в составе отработанных масел не происходит, таким образом, данные отработанные масла могут быть использованы в качестве агента набухания для получения регенерата из отходов резиновой промышленности, так как являются ценными вторичными материальными ресурсами, которые могут быть использованы и для получения продуктов различного назначения, что в свою очередь, позволит решить экологическую и экономические проблемы утилизации отходов

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скобельцин А.С.* Исследование возможности использования отработанных масел в качестве дисперсионной среды смазок / А.С. Скобельцин, В.Л. Немец // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005. №9. С. 32-37.
2. *Старовойтова Н.Р.* Автомобильные моторные масла: тенденции производства и потребления // Мир нефтепродуктов. 2002. №1. С. 43-45.
3. *Сурин С.А.* Отработанные моторные масла: вторая жизнь // Мир нефтепродуктов, 2000. №2.

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СОЛНЦЕЗАЩИТНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ UV/VIS СПЕКТРОСКОПИИ

**С.И. Преснухина, В.В. Мартазова**

Научный руководитель – В.В. Мартазова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный педагогический университет  
им. К.Д. Ушинского

*Рассматриваются результаты исследования солнцезащитных средств для загара методом UV/VIS спектроскопии.*

**Ключевые слова:** UV/VIS спектроскопия, спектр, солнцезащитное средство.

## EVALUATION TEST OF SUN-PROTECTION OILS BY THE SPECTROSCOPY UV/VIS METHOD

**S.I. Presnukhina, V.V. Martazova**

Scientific Supervisor – V.V. Martazova, Candidate of Chemical  
Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky

*Results of a research of sun-protection properties of suntan preparations are considered by the spectroscopy UV/VIS method.*

**Keywords:** UV/VIS spectroscopy, range, sun-protection means.

В результате антропогенного воздействия, а также экологической обстановки на Земле в целом, наблюдается утончение озонового слоя планеты, который предохраняет живые организмы от воздействия ультрафиолетового излучения. Уменьшение концентрации озона на 1 % вызывает увеличение интенсивности жесткого ультрафиолета у поверхности Земли в среднем на 2 %.

По своему воздействию на живые организмы жесткий ультрафиолет близок к ионизирующим излучениям и поражает преимущественно поверхностные органы. Жесткие ультрафиолетовые лучи способны вызывать у человека рак кожи, в частности быстротекущую злокачественную

меланому, а также катаракту и иммунную недостаточность, не говоря уже об обычных ожогах кожи и роговицы. По данным Всемирной Организации Здравоохранения от 50 до 90% раковых заболеваний кожи происходит в результате воздействия УФ излучения.

Под ультрафиолетом эпидермис становится хрупким, нарушаются связи между клетками, разрушаются липиды межклеточного пространства, способствуя сухости кожи и различным кожным заболеваниям. Лучи спектра UV-A разрушают ДНК клетки, тем самым нарушают процесс рождения новых клеток (очень часто этот процесс провоцирует новообразования в коже, ведущие к раковым заболеваниям кожи). Лучи UV-A и UV-B проникают сквозь эпидермис в глубокие слои дермы и разрушают коллагеновые и эластиновые волокна, тем самым ускоряя образование морщин [1].

Одним из способов защиты от вредного воздействия УФ излучения является применение солнцезащитной косметики. Солнцезащитные средства либо отражают, либо поглощают ультрафиолет, не позволяя ему достичь кожи. Спектральный диапазон, от которого должно защищать средство, называют диапазоном UV-A и UV-B, который лежит в пределах 280–400 нм. Более высокоэнергичный свет диапазона UV-C блокируется двухатомным кислородом (100–200 нм) или озоном (трехатомным кислородом) (200–280 нм) в атмосфере. Действующее активное вещество солнцезащитного средства, оберегающее кожу, должно содержаться в достаточном количестве и быть распределено равномерно, чтобы защищать кожу от света диапазонов UV-A и UV-B, вызывающих ожог [2].

В настоящее время на рынке представлено огромное количество разнообразных солнцезащитных средств, требующих применения современных методов анализа, для оценки их эффективности. Поэтому разработка методики для оценки светопоглощающей (светоотражающей) способности этих средств является в настоящее время весьма актуальной задачей.

В нашей работе для оценки эффективности солнцезащитных средств нами был выбран метод UV/VIS спектроскопии. В качестве объекта исследования нами были выбраны косметические масла для загара. Они способны защищать кожу от УФ-лучей, препятствовать фотостарению, а также предупреждать ее пересушивание и обезвоживание. Для исследования нами были взяты два солнцезащитных масла разных производителей с разными солнцезащитными факторами (Garnier Ambre Solaire SPF 15 (№1), Garnier "Чистая защита" SPF 10 (№2)).

Измерения проводились на спектрофотометре 512 UV/VIS Spectrophotometr Portlab при следующих условиях:

Method – Default Method

Measurement Mode – Absorbance

Start Wavelength – 280 nm.

End Wavelength – 400 nm.

Plot Interval – 1.0 nm.

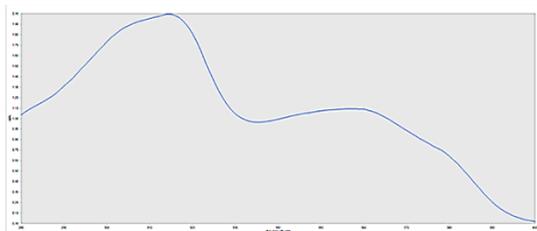
Method Security – Personal.

Выбранный диапазон длин волн от 280 до 400 нм обусловлен тем, что в этом пределе лежит спектральный диапазон UV-A и UV-B лучей, воздействие которых должно блокироваться солнцезащитным средством.

В качестве растворителя солнцезащитных масел нами были опробованы метанол, петролейный эфир, абсолютный этанол, так как эти вещества не дают полос поглощения и могут быть использованы в UV/VIS спектроскопии. Для эксперимента нами был выбран абсолютный этанол, так как в нём была достигнута хорошая растворимость обоих исследуемых образцов.

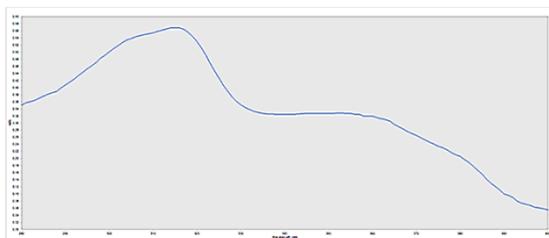
Для снятия спектров нами были приготовлены растворы солнцезащитных масел с концентрацией 0,07 гр. образца на 100 мл. этанола абсолютного.

При измерении были получены удовлетворительные спектры. У образца №1 максимумы поглощения наблюдаются при УФ-волнах длиной 310 и 350 нм.



**Рис. 1. Спектр поглощения образца №1**

У образца №2 максимумы поглощения наблюдаются при УФ-волнах длиной 310 и 345 нм.



**Рис. 2. Спектр поглощения образца №2**

Если сравнить оба образца, то видно, что образец № 1 (SPF 15) поглощает большую часть УФ-излучения, по сравнению с образцом №2 (SPF 10). Значит, образец №1 обеспечивает большую защиту от солнечных лучей, чем образец №2. Полученные данные подтверждают SPF, указанный на каждом из образцов.



Рис. 3. УФ-спектры образцов солнцезащитных масел

Таким образом, полученные спектры подтверждают предположение о том, что метод UV/VIS спектроскопии может быть использован для оценки качества солнцезащитных средств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К. Химия озонового слоя и жизнь на Земле // Химия и жизнь — XXI век. 2000. № 7. С. 10-15.
2. METTLER TOLEDO AG, Analytical UV/VIS Спектрофотометрия. Основы и применение. М., 2016. С. 25-26. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mt.com/int/ru/home/library/guides/lab-analytical-instruments/uvvis-fundamentals.htm>

**УРОВЕНЬ СТРЕССИРОВАНИЯ АКТИВНОГО ИЛА  
ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ  
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ АНИОННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ  
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**К.Д. Приданцева, Ф.Ю. Ахмадуллина, Г.З. Ахметшина**

Научные руководители – Ф.Ю. Ахмадуллина, старший преподаватель; \*Г.З. Ахметшина, учитель биологии

Казанский национальный исследовательский  
технологический университет,  
\*МБОУ «СОШ №86»

*На основании проведенных экспериментальных исследований изучен качественный состав активного ила очистных сооружений г.Казани и выявлены индикаторные микроорганизмы. Показана высокая продолжительность ингибирования активного ила в присутствии анионных синтетических поверхностно-активных веществ при всех исследованных концентрациях от 5 до 50 мг/л. Установлено влияние исходного состояния биоагента на его восстановительный потенциал при воздействии различных концентраций поллютанта.*

**Ключевые слова:** индикаторные микроорганизмы, анионные синтетические поверхностно-активные вещества, восстановительный потенциал.

**THE LEVEL OF STRESSING ACTIVE SILT OF CITY'S  
PURIFY CONSTRUCTIONS  
WHEN ANIONIC SURFACTANTS INFLUENCED**

**K.D. Pridanceva, F.U. Akhmadulina, G.Z. Akhmetshina**

Scientific Supervisor – F.U. Akhmadulina, Senior Lecturer,  
\*G.Z. Akhmetshina, Teacher of biology

Kazan National Searching Technological University,  
\*School №86

*The qualitative composition of activated sludge of Kazan wastewater treatment plant on the basis of experimental data was studied and indicator microorganisms was identified. Long duration of inhibition in presence of anionic surfactants in all studied concentrations of 5 to 50 mg per liter is shown. The effect initial state of biological agent on its reduction potential in presence of different pollutant concentrations was found.*

**Keywords:** detectors microorganism, reconstructive potential, anionic surfactants.

Одна из основных составляющих качества жизни – чистая питьевая вода, которая на сегодняшний день практически не удовлетворяет нормативным требованиям. Последнее обусловлено неблагоприятным состоянием источников водоснабжения, это также касается р.Волги, самоочищающаяся способность которой из-за антропогенного воздействия практически сведена к нулю. Поэтому очень важно обеспечить сброс в водоприемник глубоко очищенных сточных вод, что в первую очередь зависит от состояния биоагента, осуществляющего очистку сложных по составу стоков. В связи с этим, знание его состояния в процессе биологической очистки в различных условиях его функционирования позволит управлять процессом водоочистки и, тем самым, обеспечить высокое качество биоочищенных вод.

Эта задача особенно актуальна для городских очистных сооружений (ГОС), мощность которых превышает 600 000 м<sup>3</sup>/сут. Следует отметить их многокомпонентный состав. Тем не менее, среди стрессоров активного ила (АИ) следует выделить синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВы). Даже в малых концентрациях они способны ингибировать активную биомассу вследствие непосредственного токсичного воздействия, а также опосредованно, негативно влияя на кислородный режим в биоокислителе (пенообразование в аэротенке), что приводит к ухудшению качества прошедших очистку вод и, как следствие, увеличению нагрузки на водоприемник [1,2].

Поэтому решение вышеизложенной проблемы является востребованным и своевременным.

Целью работы являлось исследование уровня стрессирования активного ила городских очистных сооружений при воздействии анионных поверхностно-активных веществ.

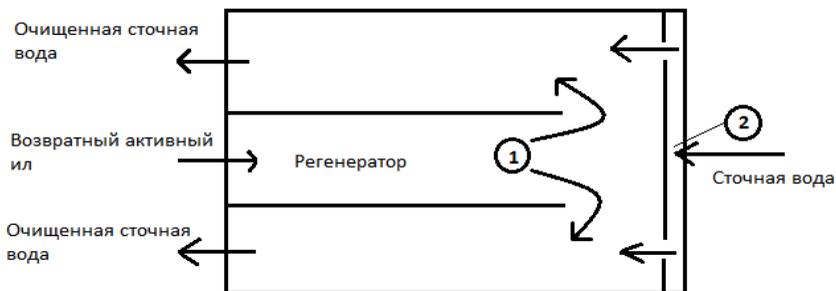
Задачи, решаемые в работе:

1. Проведение гидробиологического анализа активного ила ГОС с целью выявления индикаторных микроорганизмов;
2. Изучение влияния анионных СПАВ на биоценоз активного ила в процессе биологической очистки стоков.

Объектом исследования был активный ил очистных сооружений города Казани.

Для проведения экспериментальных исследований отбор проб осуществлялся: иловая суспензия – в конце зоны регенерации, сточная вода – из лотка перед подачей в аэротенк, схема которого представлена на рис. 1.

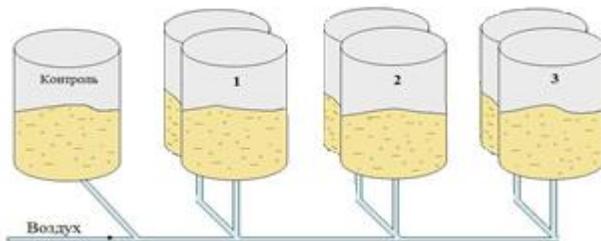
Предмет исследования – изучение состояния биоагента на основании родового индекса Шеннона в процессе биологической очистки сточных вод, содержащих анионные синтетические поверхностно-активные вещества.



**Рис. 1. Схема отбора проб:**  
 1 – место отбора пробы иловой суспензии;  
 2 – место отбора пробы сточной воды

Для выявления индикаторных микроорганизмов проводили гидробиологический анализ, основанный на микроскопировании проб иловой суспензии с помощью неокрашенного препарата «раздавленная капля». Техника микроскопирования препарата заключается в следующем: на предметное стекло наносят небольшую каплю иловой жидкости, покрывают стеклом (покровным) и просматривают вначале при малом увеличении (окуляр 10, объектив 8), затем при большом (окуляр 10, объектив 40) [3].

Эксперимент проводили на модельной стационарной установке биологической очистки сточных вод каскадного типа, которая показана на рис. 2. Для максимального приближения эксперимента к производственным условиям, в каждом модуле смешение реальной иловой суспензии и сточной воды осуществляли в соотношении 1:1 согласно производственным данным, интенсивность аэрации соответствовала технологическому режиму водоочистки.



**Рис. 2. Схема экспериментальной установки**

В качестве контрольного стрессора анионного синтетического поверхностно-активного вещества, был выбран додецилсульфат натрия, учитывая его наличие в городских стоках. Концентрация анионного поверхностно-активного вещества изменялась в пределах от 5 до 50 мг/л, согласно производственным данным (последняя величина – при залповых сбросах).

В каждом модуле создавали определенные условия функционирования ила по содержанию экотоксиканта. Микроскопированию подвергали исходный активный ил, иловую смесь, полученную после смешения активного ила и сточной воды с добавлением стрессора через 1, 2 и 4 часа аэрации. Это позволило оценить совокупное влияние различных концентраций экотоксиканта на активный ил и диагностировать восстановительный потенциал биоценоза активного ила.

Биомониторинг ряда проб иловых суспензий позволил выявить индикаторные микроорганизмы изучаемого активного ила (табл. 1).

**Таблица 1. Индикаторные микроорганизмы активного ила, формирующегося на сточных водах ГОС**

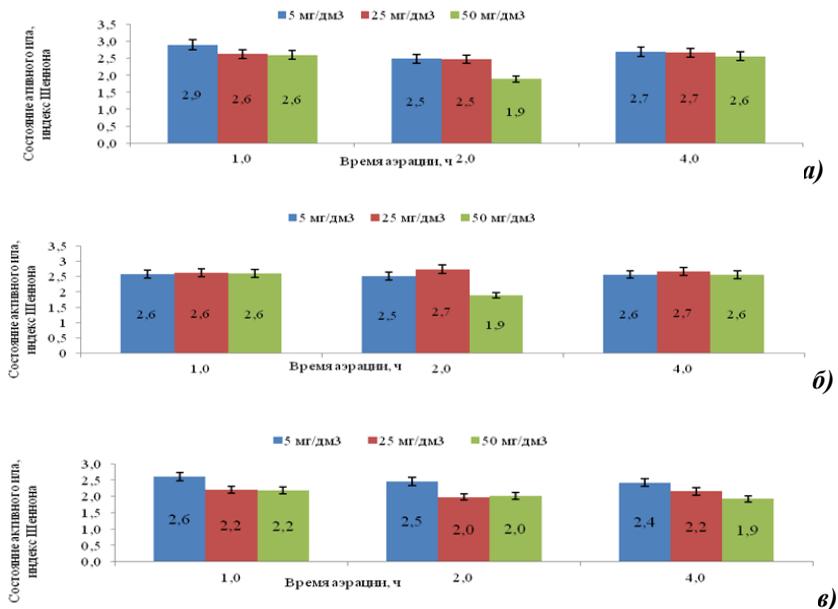
	Класс						
	Коло- вратки <i>Rotifera</i>	Немато- ды <i>Nemato- todes</i>	Инфузории			Настоя- щие амебы <i>Lobosea</i>	Фило- зеи <i>Filosea</i>
			<i>Oligohymeno- phora</i>	<i>Peritricha</i>	<i>Polyhymeno- phora</i>		
Р о д	<i>Philodina</i> <i>Rotaria</i> <i>Lecane</i> <i>Gastrotricha</i>	<i>Nemato- da</i>	<i>Paramecium</i>	<i>Epistylis</i> <i>Vorticella</i> <i>Opercularia</i>	<i>Aspidisca</i>	<i>Arcella</i> <i>Centro- pyxis</i>	<i>Eugly- pha</i>

Влияние стрессора (анионного синтетического поверхностно-активного вещества) на состояние биоагента, осуществляющего очистку сточных вод, оценивали по изменению родового индекса Шеннона для обеспечения экспрессности метода контроля [4, 5].

В результате проведенных исследований было показано, что увеличение концентрации анионного поверхностно-активного вещества в сточной воде существенно ухудшало состояние смешанной популяции микроорганизмов, что проявлялось в дефлокуляции хлопьев, изменении в рясничной зоне простейших, их разрушении, снижении активности, что также подтверждалось уменьшением величины родового индекса Шеннона (рис. 3).

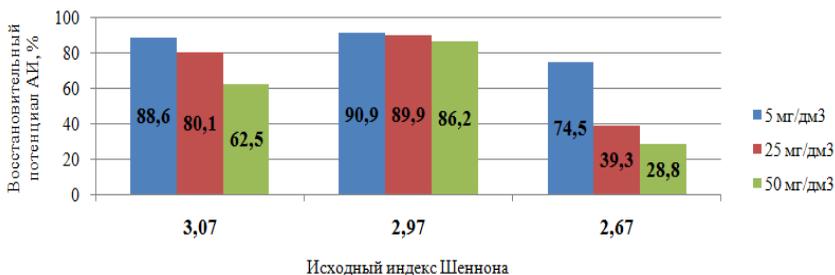
При этом наибольший эффект негативного воздействия стрессора наблюдается через 2 часа аэрации иловой суспензии, после чего наблюдали или улучшение состояния активного ила (рост индекса Шеннона), или уровень стрессирования сохранялся. Это свидетельствует о высокой продолжительности ингибирования активной биомассы в присутствии поверхностно-активного вещества. Практически при всех исследованных

концентрациях, даже при минимальной, активный ил полностью не восстанавливался, что выражалось в снижении количественной оценки его состояния (восстановительного потенциала) по окончании процесса биокисления (4 ч) по сравнению с исходным илом (рис. 4).



**Рис. 3. Влияние анионного поверхностно-активного вещества на состояние активного ила.**

Индекс Шеннона исходного ила: а - 2,97; б - 2,67; в - 3,07



**Рис. 4. Восстановительный потенциал активного ила при воздействии анионного синтетического поверхностно-активного вещества**

Полученные результаты имеют как научную, так и практическую значимость. Так, в результате экспериментальных исследований выявлены индикаторные микроорганизмы активного ила городских очистных сооружений в современных условиях функционирования городского промышленного комплекса, основного источника токсичных поллютантов, в том числе и анионных синтетических поверхностно-активных веществ. Установлены закономерности влияния различных концентраций анионного поверхностно-активного вещества на восстановительный потенциал биоагента. Полученные результаты на данном этапе исследований позволяют оценить уровень стрессирования активного ила при воздействии различных концентраций анионных поверхностно-активных веществ и прогнозировать необходимость проведения восстановительных мероприятий, т.е. управлять процессом биологической очистки стоков, при преобладающем содержании в них поверхностно-активных веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жмур Н.С.* Управление процессом и контроль результата очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Луч, 1997. 172 с.
2. *Неволин В.Ф.* Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищевая промышленность, 1971. 423 с.
3. *Ахмадуллина Ф.Ю.* Реализация биоматематического подхода для экспресс-оценки состояния биоценоза активного ила в процессах продленной аэрации сточных вод нефтехимического комплекса / Ф.Ю. Ахмадуллина, Е.С. Балымова, Р.К. Закиров // Вода: химия и экология. 2011. №11. С.52-57.
4. Методическое руководство по гидробиологическому контролю за работой сооружений биологической очистки сточных вод / Минводхоз СССР. М., 1987. 110 с.
5. *Pielou E.C.* Shannon's formula as a measure of species diversity: its and misuse // Amer. Natur. 1966. V. 100 P. 463-465.

## ТОКСИКОЛОГИЯ ИНГРЕДИЕНТОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

**А.Н. Цыбанов, В.М. Макаров**

Научный руководитель – В.М. Макаров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается токсикологическая характеристика наиболее опасных ингредиентов резиновых смесей.*

**Ключевые слова:** ускорители вулканизации, активаторы вулканизации, токсическое воздействие.

## TOXICOLOGY OF THE RUBBER COMPOUNDS INGREDIENTS

**A.N. Tsybanov, V.M. Makarov**

Scientific Supervisors – V.M. Makarov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper considers the toxicological characteristics of the most dangerous components of rubber mixtures.*

**Keywords:** vulcanization accelerators, vulcanization activators, toxic effects.

Резиновые изделия находят применение во многих областях промышленности и хозяйства за счет своих уникальных свойств: высокой эластичности, износостойкости, водо- и газонепроницаемости, стойкости к химическому воздействию и малой плотности. [1] Резиновая смесь включает в себя большое количество ингредиентов, одними из самых токсичных среди которых являются ускорители и активаторы вулканизации. Значительное количество данных веществ попадает в окружающую среду и рабочую зону при их производстве, транспортировке, смешении с каучуком.

**Ускорители.** Бензотиазолсульфендиизопропиленамид (ДИПАК) при вдыхании приводит к раздражению легочной ткани и функциональным нарушениям в печени, ПДК<sub>р.з.</sub> = 1 мг/м<sup>3</sup>.

Ди-о-толилуанидин вызывает жжение в глазах, покраснение век, горечь во рту, болезненные ощущения в пищеводе, понижение кислотно-

сти желудочного сока и разрыхление десен. Дифенилгуанидин (ДФГ), ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>. При попадании в желудок или дыхательные пути вызывает снижение кровяного давления, очаговое воспаление бронхов и легких, поражение печени и почек. Пыль ДФГ раздражает глаза и слизистые оболочки верхних дыхательных путей. При попадании в роговицу глаз приводит к ее изъязвлению. Трифенилгуанидин (ПДК<sub>р.з.</sub> = 5 мг/м<sup>3</sup>) вызывает тремор, судороги, затрудненное дыхание.

2-Меркаптоимидазолин (мерказин И), ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,25 мг/м<sup>3</sup> вызывает расстройство функций почек и печени. Воспаление кожи при контакте.

Свинцовый глет (оксид свинца), ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,01 мг/м<sup>3</sup>. Является ядом, вызывающим изменения в нервной системе, сосудах и крови. Обладает кумулятивным действием, накапливается в костях, тем самым вызывая вторичное отравление после прекращения контакта. Помимо этого поражается нос, уши, образуется язвенная болезнь, гастрит, артериосклероз, заболевание печени, гангрена стопы, подагра, поражение щитовидной железы.

Фурфурамид, ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>, при остром отравлении вызывает нарушение окислительных процессов в организме, функциональные изменения нервной системы, морфологические изменения в легких. При однократном отравлении острый конъюнктивит.

Бутилксантогенат калия (ПДК<sub>р.з.</sub> = 10 мг/м<sup>3</sup>) особенно воздействует на центральную нервную систему из-за освобождения сероуглерода.

Диметилдитиокарбамат цинка (цимат), ПДК<sub>р.з.</sub> = 2 мг/м<sup>3</sup>, вызывает изменения в системе кровеносных сосудов, раздражение слизистых оболочек, резкое расстройство кровообращения в легких, полнокровие печени, почек и селезенки.

Сантокюр-мор (2-Бензтиазолилсульфенморфолид) при хроническом воздействии приводит к дегенеративным изменениям в печени с соответствующим нарушением ее функции. Воздействует на нервную систему. Раздражает конъюнктивы глаз, вызывая обильное слезотечение. Сульфенамид М обладает общетоксическим действием, ЛД<sub>50</sub> = 2,3 г/кг (для мышей). В процессе вулканизации резиновые смеси с ним выделяют бензотиазол, вещество III класса опасности, и морфолин, вещество II класса опасности (ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>), раздражает слизистые оболочки и кожу. Сульфенамид Ц (сантокюр) имеет ПДК<sub>р.з.</sub> = 2 мг/м<sup>3</sup>. Сульфенамид БТ, ПДК<sub>р.з.</sub> = 10 мг/м<sup>3</sup> относится к III классу опасности, при попадании на незащищенную кожу и в глаза вызывает дерматит и конъюнктивиты. При вулканизации смеси выделяет бензотиазол.

Альтакс D (2-бензтиазолил дисульфид), ПДК<sub>р.з.</sub> = 5 мг/м<sup>3</sup>, вызывает изменения в почках и печени, раздражение слизистых оболочек. Каптакс (2-меркаптобензотиазол), ПДК<sub>р.з.</sub> = 5 мг/м<sup>3</sup>. Пыль вызывает общее нарушение организма со стороны желудочно-кишечного тракта и вкусовые расстройства. Раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных пу-

тей, вызывает явления острого катарального воспаления трахеи, полнокровие сосудов, легких, печени, почек и селезенки. Резины с каптаксом могут выделять бензотиазол.

Тиурам Д, ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>. обладает общетоксическими свойствами, вызывает хронические отравления, кумулируясь в организме. Нарушения нервной системы, изменение состава крови, дистрофические процессы в печени, почках и сердце. Раздражение кожи и слизистых оболочек верхних дыхательных путей. Тиурам Е резко повышает чувствительность к алкоголю с покраснением лица, слабостью, головными болями, сердцебиением. Раздражает кожу, слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз. Вызывает зуд, чихание, кожные высыпы, плохой вкус во рту.

N,N,N',N'-Тетраметилтиурамгексасульфид вызывает изменения и некрозы в печени, легких. ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

**Активаторы.** Наиболее широкое распространение получил оксид цинка. ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Вызывает заболевание «литейная лихорадка», идущее по типу инфекционного катара верхних дыхательных путей. При отравлении оксидом цинка появляется сладковатый вкус во рту, усталость, давящую боль в груди, сонливость, сухой кашель, температура до 37–38 °С (иногда до 40 °С и выше). [2]

Актинап (ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,1 мг/м<sup>3</sup>). Его применение вызывает функциональные расстройства нервной системы, нарушение функции печени, почек, изъязвление и перфорацию носовой перегородки, тошноту, изжогу, раздражение кожи, темно-красной или пурпурно-красной каймы на деснах.

При воздействии негашеной извести (СаО) на слизистые оболочки рта и носа появляются изъязвления, вплоть до прободения носовой перегородки. Так же при вдыхании возникает воспаление легких, а при действии на кожу - ожоги, экземы и трещины. При попадании на глаза приводит к покраснению, отекам, потускнению роговицы, конъюнктивитам. Пары моноэтаноламина вызывают раздражение слизистых оболочек, судороги отдельных групп мышц, кровенаполнение органов брюшной полости. Возможно проникновение в организм прямо через кожу и потеря зрения при контакте с глазами. Триэтаноламин, ПДК<sub>р.з.</sub> = 5 мг/м<sup>3</sup>.

Оксид кадмия - вещество I класса опасности, ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Поражает органы дыхания и желудочно-кишечный тракт. Вызывает угнетения активности ряда ферментных систем путем блокирования карбоксильных и SH-групп белковых молекул.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гарифуллин Ф.А.* Конструкционные резины и методы определения их механических свойств / Ф.А. Гарифуллин, Ф.Ф. Ибляминов. Казань, 2000. 285 с.
2. Гигиеническое нормирование содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды" [Электронный ресурс]. URL: <http://www.refbzd.ru/viewreferat-1066-4.html> (12.02.2017)

УДК 628.4.038:625.85

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ КРУПНОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

**Н.А. Юрова, О.П. Филиппова**

Научный руководитель – О.П. Филиппова, д-р тех. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются пути образования гальваношламов. Приводятся различные методы утилизации гальваношламов. Представлен план стандартного полигона для захоронения не утилизируемых отходов.*

***Ключевые слова:** гальваношламы, утилизация, полигон, методы регенерации*

## **STUDY OF ENVIRONMENTAL IMPACT OF LARGE WASTES OF ENGINEERING INDUSTRIES**

**N.A. Yurova, O.P. Filippova**

Scientific Supervisor – O.P. Filippova, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper examines a various ways of receiving machine-building production. The paper examines a various methods of disposal machine-building production. Showing the plan of the standard landfill for disposal of non-utilized waste.*

***Keywords:** machine-building production, recycling, landfill, methods of regeneration.*

На многих предприятиях машиностроения, приборостроения, радиотехнической, легкой и оборонной промышленности, а также в других областях широкое применение находят гальванические процессы, которые представляют собой нанесение путем электролиза на поверхность металлических изделий слоев других металлов для предохранения этих изделий от коррозии, для придания их поверхности необходимых свойств, а также в декоративных целях.

Технологические операции по нанесению покрытий можно условно разделить на следующие группы: травление, обезжиривание, активи-

рование, нанесение специального электропроводящего слоя (особенно при гальваническом покрытии легких металлов, пластмасс), нанесение металлического покрытия, специальная обработка покрытий или основного металла с целью улучшения их коррозионных и функциональных групп.

Большинство операций сопровождается промывкой, во многом определяющей качество покрытия. Именно промывка является одним из двух главных источников загрязнения природной среды токсичными компонентами гальванических производств. Второй главный источник связан с ликвидацией или частичной регенерацией отработанных технологических растворов.

Промывка деталей происходит в горячей и холодной воде, куда переходит некоторое количество солей рабочих растворов. Эта вода направляется на обезвреживание на станции нейтрализации, где она обрабатывается различными способами, из которых наибольшее распространение получили электрокоагуляционный и реагентный. В результате повышения щелочности воды вредные примеси переходят в нерастворимое состояние. Эти осадки обычно называются осадками-шламами или гальваношламами. Они состоят не только из гидроксидов тяжелых металлов, образующихся при определенных величинах pH, но и вследствие высокой сорбционной активности, содержат на своей поверхности другие вещества в зависимости от состава воды (масла, ПАВ, красящие вещества), с которой могут быть смешаны осадки. Уставлено, что свежеполученные осадки сохраняют высокую сорбционную активность в течение определенного времени (2-3 часа), после чего она снижается.

Гальваношламы подразделяются на несколько видов: образующиеся при полностью электрокоагуляционном методе очистки воды; образующиеся при реагентном методе; образующиеся при электрокоагуляционном методе, при котором дополнительное защелачивание производится известковым молоком; образующиеся при реагентном методе, в котором восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{Cr}^{3+}$  производится добавлением отработанного травильного раствора.

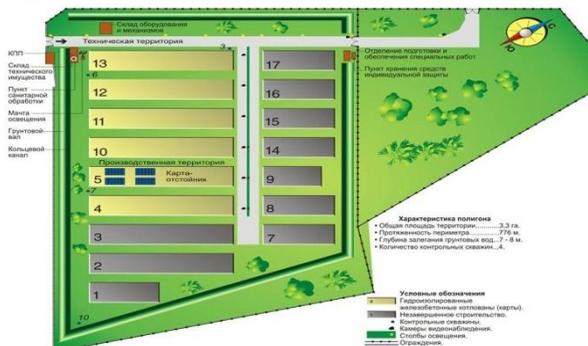
В первом случае в гальваношламе преобладают ионы железа, а ионы других тяжелых металлов представлены в значительно меньшем количестве. В гальваношламах второго вида преобладают ионы кальция. В гальваношламах третьего и четвертого видов ионы железа и кальция находятся в сопоставимых количествах, а остальные ионы тяжелых металлов можно отнести к разряду добавок.[3]

Загрязнение природной среды этими веществами 2-3 класса опасности представляет большую опасность для биосферы и человека, поскольку они являются мощными стимуляторами и возбудителями раковых и сердечно-сосудистых заболеваний. Тяжелые металлы имеют тен-

денции к накапливанию в пищевых цепочках, что усиливает их опасность для человека.

Гальваношламы, являющиеся одним из основных источников поступления тяжёлых металлов в окружающую среду, рекомендуется направлять на полигоны захоронения, что, безусловно, временное решение, тем более, что в подавляющем большинстве регионов России полигоны, отвечающие требованиям нормативных документов, отсутствуют.

На рис. 1 представлен план стандартного полигона для захоронения не утилизируемых отходов, а именно гальваношламов. Как можно видеть территория отчуждения составляет 3,3 га. Компоненты гальваношламов обнаруживаются на глубине залегания грунтовых вод, а именно 7-8 м, и по горизонтали на расстоянии до 500 м. При повышении кислотности грунтов или дождевых вод выщелачиваемость ионов тяжелых металлов возрастает, что приводит к загрязнению почвы и природных вод [1].



**Рис. 1. План стандартного полигона**

Даже при наличии полигонов, захоронение гальваношламов (ГШ) не является рациональным, поскольку они состоят из соединений, обладающих ценными свойствами. Поэтому ГШ следует рассматривать прежде всего как техногенное сырьё, из которого можно получить множество полезных компонентов.

Отечественные и зарубежные исследования направлены на поиск конкретных путей повторного использования таких отходов. В настоящее время выделяются несколько направлений обезвреживания и утилизации гальваношламов, связанных в основном с их использованием в стройиндустрии - в производстве цемента, керамики, кирпича, керамзита, пигментов другое. [2] Такой аспект утилизации и переработки обуславливается содержанием в отходах гальванических производств компонентов,

которые при введении в сырьевые смеси для различных материалов могут существенно влиять на физико-химические характеристики различных изделий, улучшая их качество.

Регенерация и утилизация металлов из шламов экономически выгодна лишь в тех случаях, если в шламе содержится один металл и в значительном количестве (более 10% на сухое вещество). Для этих моношламов можно предложить методы, представленные в табл. 1.

**Таблица 1. Методы регенерации и область утилизации некоторых гальваношламов**

Тип гальваношлама	Методы регенерации	Область утилизации
Хромсодержащие (10-20%)	Электрохимическое или химическое окисление хрома (III)	В гальванотехнике для хромирования
Медьсодержащие (15-20%)	Растворение и осаждение в виде металла на катоде	В порошковой металлургии и гальванотехнике как аноды

Установлено, что перспективным способом предотвращения загрязнения окружающей среды и отрицательного влияния ингредиентов гальванических отходов на здоровье населения является утилизация этих отходов в народном хозяйстве, главным образом для изготовления кирпича, бетонных строительных конструкций, антикоррозионных пигментов, асфальтобетонных покрытий и др. Оптимальные варианты использования таких отходов определяются путем проведения специальных научных и гигиенических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Э.М. Комплексная утилизация гальваношламов машиностроительных предприятий / Э.М. Соколов, В.М. Макаров, Н.И. Володин. Тула: ТулГУ, 2006. 264 с.
2. Бек Р.Ю. Воздействие гальванических производств на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба: аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991. 88 с.
3. Технология переработки отходов / Э.М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, О.П. Филиппова, Н.И. Володин, В.М. Макаров. Ярославль: ЯГТУ, 2006. 387 с.

## СЕКЦИЯ «ФИЗИКА И МАТЕМАТИКА»

УДК 536.8

### АНАЛИЗА КПД И ПОЛЕЗНОЙ МОЩНОСТИ ДВИГАТЕЛЯ СТИРЛИНГА, РАБОТАЮЩЕГО ОТ ЭНЕРГИИ СОЛНЦА

**Д.Р. Абдукахарова, В.О. Неугодова, А.Ю. Соколов**

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*В работе предложен анализ КПД и полезной мощности двигателя Стирлинга конфигурации гамма, работающего за счет солнечной энергии. Показано, что КПД двигателя такой конфигурации за счет потерь на тепловое излучение оказывается низким, а зависимость выходной мощности от температуры нагревателя носит экстремальный характер. Сделан вывод о пути повышения эффективности двигателя в этом случае.*

**Ключевые слова:** двигатель Стирлинга, тепловое излучение, КПД, мощность.

### ANALYSIS OF THE EFFICIENCY FACTOR AND EFFECTIVE OUTPUT OF STERLING'S ENGINE, POWERED BY THE ENERGY OF THE SUN

**D.R. Abdukaharova, V.O. Neugodova, A.Y. Sokolov**

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov. Candidate of Physics  
and Mathematics Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The report describes analysis of the efficiency factor and the effective output of Sterling's engine ( $\gamma$  configuration), powered by the energy of the sun. The research shows that the efficiency coefficient of this specific configuration turns out to be low due to losses on heat emanation, and dependence of output power on the temperature of the heater is extreme in its nature. A conclusion was drawn on how to increase the efficiency of the engine in this case.*

**Keywords:** Sterling's engine, heat emanation, efficiency coefficient, power.

Самая актуальная проблема на планете сегодня - энергетическая. По мере истощения природных источников энергии стремление к всеобщей экономии в энергетике становится неизбежным. С другой стороны глобальное потепление вместе с основной его причиной – парниковым эффектом – заставляют все больше обращать внимание и ученых и бизнесменов на возобновляемые источники энергии. Идея преобразовать солнечную энергию в полезную работу на пути ее превращения в теплоту служит благородной цели сохранения климата на Земле. Двигатели Стирлинга как тепловые двигатели внешнего сгорания известны уже более двух веков и в 19 веке служили альтернативой паровым двигателям. И несмотря на имеющиеся недостатки и появление и мощное развитие двигателей внутреннего сгорания сохраняют свою актуальность и по сей день благодаря целому набору своих достоинств, каждое из которых может быть с успехом использовано в той или иной ситуации. К таким достоинствам несомненно относятся:

✓ «Всеядность» двигателя – он может работать от почти любого перепада температур.

✓ Простота конструкции.

✓ Экономичность в тех случаях, когда в полезную работу преобразуется утилизируемая тепловая энергия или энергия Солнца.

✓ Экологичность, которая в основном определяется экологичностью источника тепла.

Принцип работы двигателя, различные его модификации и практические реализации подробно рассмотрены в литературе. Мы решили остановиться на той ситуации, когда простота конструкции, всеядность и экономичность позволяют практически любому человеку изготовить двигатель Стирлинга в качестве, например, лекционной демонстрации, игрушки или устройства, которое можно взять с собой в поход. Самым простым, для этих целей нам представляется двигатель, реализованный по схеме «гамма», в которой эффективность и равномерность теплообмена рабочего тела с нагревателем и холодильником обеспечивается сравнительно большой площадью этих поверхностей. В качестве источника тепла мы решили использовать экологичный и «бесплатный» солнечный свет. Заманчивым кажется повернуть нагреваемую поверхность самого двигателя в схеме «гамма» к солнцу, а охлаждаемую спрятать в тень, или того лучше ввести в соприкосновение с водой как с тепловым резервуаром очень большой теплоемкости. И тут у нас возникла идея! Берем надувную лодку, корпус которой одновременно служит основой для двигателя Стирлинга, а воздух в ней рабочим телом, на вал мощности надеваем гребной винт и уже можно плыть. Но мы изучаем физику, поэтому сначала посчитаем.

Солнечная постоянная, как известно, равна 1367 Вт/м<sup>2</sup>. Это

значит, что если бы не было атмосферы, то на каждый квадратный метр поверхности на Земле, расположенной перпендикулярно солнечным лучам, каждую секунду подала бы лучистая энергия величиной 1367 Дж. Известно из источников, что атмосфера отражает 23% падающего излучения. Остается примерно  $W = 1000\text{Вт}$  в полдень на каждый квадратный метр. Это почти 1,5 лошадиные силы! Считаем дальше. Изучение литературы позволяет нам оценивать КПД двигателя как для идеального цикла Карно, который как известно определяется температурой нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} . \quad (1)$$

Это значит, что в полезную мощность мы сможем превратить только  $N = W\eta$ . Чем выше температура  $T_1$ , тем больше полезной мощности мы получим. Но тут мы сталкиваемся с проблемой. Предположим, что вся лучистая энергия Солнца превращается во внутреннюю т.е. наша поверхность нагревается. Но это означает, что возрастает и интенсивность теплового излучения с этой поверхности. Если пренебречь потерями тепла за счет теплопроводности и конвекции во внешнюю среду, то количество энергии, поступающей в двигатель в 1 секунду, будет равно:

$$\frac{Q_1}{t} = W - \sigma T_1^4 . \quad (2)$$

Здесь  $Q_1$  – количество тепловой энергии поступающей в двигатель за время  $t$ ;  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана равная  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}^4$ ;  $T_1$  – абсолютная температура горячей части двигателя. Формула (2) соответствует случаю, когда поглощающая солнечный свет поверхность является абсолютно черным телом. Но, как известно, реальные поверхности всегда «серые». Учесть такое обстоятельство можно введением понижающего коэффициента. Для целей данной статьи, как будет понятно ниже, учет коэффициента излучения не имеет принципиального значения. Следует отметить и то обстоятельство, что положив левую часть уравнения (2) равной нулю мы получаем выражение для максимальной температуры поверхности, освещаемой Солнцем.

С учетом (1) полезная мощность будет определяться выражением

$$N = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) (W - \sigma T_1^4) . \quad (3)$$

Эта функция имеет экстремум. Так для заданных параметров и  $T_2 = 290\text{К}$  максимум достигается вблизи 330К, термодинамический КПД при этом близок к 12%, а полезная работа не достигает и 40 Вт. Тогда КПД всей

схемы составляет всего 4% максимум. Повысить его можно, уменьшив температуру холодильника, но здесь мы ограничены. Другой вариант, можно увеличить значение второй скобки. При этом максимум смещается в сторону более высокой температуры, возрастает КПД всей схемы и растет термодинамический КПД. На практике этого добиться можно, увеличивая соотношение между поступающей энергией и переизлучаемой обратно. Фактически, необходимо с помощью параболических зеркал собирать солнечное излучение и фокусировать его на сравнительно небольшую поверхность. Так при увеличении энергии  $W_b$  в 10 раз по сравнению с энергией теряемой за счет теплового излучения (см. формулу (3)) КПД всей схемы приближается к 30%, а рабочая температура приближается к 470 К. Таким образом, добиться высокого КПД двигателя Стирлинга, работающего на солнечной энергии в промышленных масштабах без применения сложной оптической системы не удастся. Наша надувная лодка в предложенном варианте вряд ли сможет справиться даже с легким ветерком, но изготовить двигатель, способный служить великому делу просвещения под силу каждому.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ридер Г.* Двигатели Стирлинга: пер. с англ. / Г. Ридер, Ч. Хупер. М.: Мир, 1986. 464 с.
2. Двигатели Стирлинга / под ред. М. Г. Круглова. М. : Машиностроение, 1977. 150 с.
3. *Савельев И.В.* Курс физики. В 3 т: Учебник. М.: Наука. Гл. Ред. физ.-мат. лит-ры, 1989.
4. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Тепловой\\_баланс\\_Земли](https://ru.wikipedia.org/wiki/Тепловой_баланс_Земли)
5. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная\\_постоянная](https://ru.wikipedia.org/wiki/Солнечная_постоянная)

## ГЛАЗ КАК ОПТИЧЕСКИЙ ПРИБОР

**Н.С. Булыгина, К.Д. Пономарева, П.А. Иванов**

Научный руководитель - П.А. Иванов, канд. физ.-мат. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются особенности строения глаза человека и млекопитающих как оптического прибора. Показывается принцип его работы с точки зрения геометрической оптики*

**Ключевые слова:** *глаз, линза, иллюзия.*

## THE EYE AS AN OPTICAL INSTRUMENT

**N.S. Bulygina, K.D. Ponomareva, P.A. Ivanov**

Scientific Supervisor - P.A. Ivanov, Candidate of Physics  
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

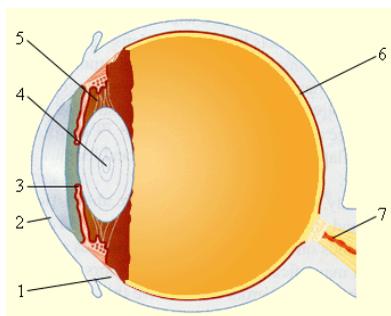
*Features of human and mammalian eye as an optical instrument are investigated. The principles of its work from the geometrical optics point of view are shown.*

**Keywords:** *eye, lens, illusion.*

Зрение имеет важнейшее значение для живых организмов: оно является источником знаний о предметах и явлении окружающей среды. Эти знания отображаются в получении сведений о форме, текстуре, размере, расстоянии, яркости, освещенности, свете и движении. Для человека зрение является важнейшей системой. На биологическом уровне это подтверждается тем, что в обработке визуальной информации участвует примерно половина коры головного мозга.

Глаз человека представляет собой сложную оптическую систему, которая по своему действию аналогична оптической системе фотоаппарата. Схематическое устройство глаза представлено на рис. 1.

Глаз имеет почти шарообразную форму и диаметр около 2,5 см. Снаружи он покрыт защитной оболочкой 1 белого цвета – склерой. Передняя прозрачная часть 2 склеры называется роговицей. На некотором расстоянии от нее расположена радужная оболочка 3, окрашенная пигментом. Отверстие в радужной оболочке представляет собой зрачок.



**Рис. 1. Глаз человека**

В зависимости от интенсивности падающего света зрачок рефлекторно изменяет свой диаметр приблизительно от 2 до 8 мм, т.е. действует подобно диафрагме фотоаппарата. Между роговицей и радужной оболочкой находится прозрачная жидкость. За зрачком находится хрусталик 4 – эластичное линзоподобное тело. Особая мышца 5 может изменять в некоторых пределах форму хрусталика, изменяя тем самым его оптическую силу. Остальная часть глаза заполнена стекловидным телом. Задняя часть глаза – глазное дно, оно покрыто сетчатой оболочкой 6, представляющей собой сложное разветвление зрительного нерва 7 с нервными окончаниями – палочками и колбочками, которые являются светочувствительными элементами.

Лучи света от предмета, преломляясь на границе воздух–роговица, проходят далее через хрусталик (линзу с изменяющейся оптической силой) и создают изображение на сетчатке. Роговица, прозрачная жидкость, хрусталик и стекловидное тело образуют оптическую систему, оптический центр которой расположен на расстоянии около 5 мм от роговицы. При расслабленной глазной мышце оптическая сила глаза приблизительно равна 59 дптр, при максимальном напряжении мышцы – 70 дптр.

Физическим раздражителем для зрительной системы является свет. Свет это форма излучения электромагнитной энергии, передающейся в виде бесконечного потока волн. Под длиной волны понимают физическое расстояние между двумя пиками, измеренными в единичном волновом цикле. Психологический эффект оказываемый волнами разной длины, заключается в восприятии разных цветов и оттенков. Так же свет обладает интенсивностью, под которой понимают количество энергии излучения содержащийся в источнике света. От интенсивности зависит яркость восприятия мира.

Основной элемент оптической системы глаза, хрусталик - это двояковыпуклая линза. Кривизна поверхности хрусталика может меняться, поэтому всегда имеется возможность привести изображение предмета

на поверхность сетчатки. Этот процесс называется аккомодацией глаза. Это механизм изменения формы хрусталика при переходе через него световых лучей, благодаря которым изображение четко фокусируется на сетчатке. Чем хрусталик плосче, тем меньше степень преломления световых лучей; чем он выпуклей, тем выше степень преломления. Для фокусирования объектов хрусталик изменяет свою кривизну, благодаря чему падающие на него световые лучи сходятся точно на сетчатке, и появляется четкое изображение. Область аккомодации глаза можно определить положением двух точек:

- дальняя точка аккомодации определяется положением предмета, изображение которого получается на сетчатке при расслабленной глазной мышце. У нормального глаза дальняя точка аккомодации находится в бесконечности.

- ближняя точка аккомодации – расстояние от рассматриваемого предмета до глаза при максимальном напряжении глазной мышцы. Ближняя точка нормального глаза располагается на расстоянии 10–20 см от глаза. С возрастом это расстояние увеличивается.

Кроме этих двух точек, определяющих границы области аккомодации, у глаза существует расстояние наилучшего зрения, т. е. расстояние от предмета до глаза, при котором удобнее всего (без чрезмерного напряжения) рассматривать детали предмета (например, читать мелкий текст). Это расстояние у нормального глаза условно полагают равным 25 см.

Расстояние наилучшего зрения у близорукого глаза меньше, поэтому он не способен отчетливо видеть отдаленные предметы. А у дальнозоркого глаза это расстояние больше, чем у нормального глаза. Для исправления дефекта зрения служат очки. Для дальнозоркого глаза необходимы очки с положительной оптической силой (собирающие линзы), для близорукого – с отрицательной оптической силой (рассеивающие линзы).

Существует два типа линз:

- Собирающие линзы ( $f > 0$ ): если их толщина в центральной части больше, чем по краям, они называются собирающими. Имеют положительное фокусное расстояние. Различают следующие виды собирающих линз: плоско-выпуклые, двояковыпуклые, вогнуто-выпуклые (мениск). Их еще называют «положительными».

- Рассеивающие ( $f < 0$ ) линзы: если их толщина в центре тоньше, чем по краям, то они носят название рассеивающих. Имеют отрицательное фокусное расстояние. Существуют такие виды рассеивающих линз: плоско-вогнутые, двояковогнутые, выпукло-вогнутые (мениск). Их еще называют «отрицательными».

Если  $f = \infty$ , то это частный случай телескопического зрения

Точечный источник света называется действительным объектом, а точка сходимости пучка лучей, выходящего из линзы, является его действительным изображением. Важное значение имеет массив точечных источников, распределенных на, как правило, плоской поверхности. Примером может служить рисунок на матовом стекле, подсвеченный сзади. Другим примером является диафильм, освещенный сзади так, чтобы свет от него проходил через линзу, многократно увеличивающую изображение на плоском экране. В этих случаях говорят о плоскости. Точки на плоскости изображения 1:1 соответствуют точкам на плоскости объекта. То же относится и к геометрическим фигурам, хотя полученная картинка может быть перевернутой по отношению к объекту сверху вниз или слева направо. Схождение лучей в одной точке создает действительное изображение, а расхождение – мнимое. Когда оно четко очерчено на экране – оно действительное. Если же изображение можно наблюдать, только посмотрев через линзу в сторону источника света, то оно называется мнимым. Отражение в зеркале – мнимое. Картину, которую можно увидеть через телескоп – тоже. Но проекция объектива камеры на пленку дает действительное изображение.

Очень часто в результате наблюдения возникают так называемые оптические иллюзии. Так человеческий мозг обрабатывает видимый отраженный свет. Необычные формы и сочетания этих картинок позволяют добиться обманчивого восприятия, в результате кажется, что предмет движется, меняет цвет или возникает дополнительная картинка. Все изображения сопровождаются пояснениями: как и сколько нужно смотреть на картинку, чтобы увидеть то, чего нет на самом деле.

#### СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Шифман Х.Р.* Ощущение и восприятие. СПб.: Питер, 2003. 928 с.
2. *Савельев И.В.* Курс общей физики. Т. III. Оптика, атомная физика, физика атомного ядра и элементарных частиц. М.: Изд-во Наука, Гл. редакция физ.-мат. лит-ры, 1970. 528 с.

## **К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ ТЕЛА ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ**

**В.С. Иванов, Н.А. Седьмов**

Научный руководитель - Н.А. Седьмов, канд. физ.- мат. наук,  
доцент

Ярославский государственный технический университет

*Предлагается весьма интересный, нетрадиционный способ определения плотности материала в случае недостатка информации о объекте. Показано преимущество "коллективной" работы по достижению поставленной цели по сравнению с индивидуальным подходом.*

**Ключевые слова:** цилиндр, плотность

## **TO THE QUESTION OF GRAVITY TEST OF THE BODY OF THE CYLINDRICAL FORM**

**V.S. Ivanov, N.A. Sedmov**

Scientific Supervisor – N.A. Sedmov, Candidate of Physics  
and Mathematical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Very interesting, nonconventional way of gravity test of material in case of a lack of information on an object is offered. Advantage of "collective" work on achievement of a goal in comparison with individual approach is shown.*

**Keywords:** cylinder, density.

Большинству студентов технических вузов знакома лабораторная работа "Определение плотности материала". Объект изучения - цилиндр, материал - различный: металл, дерево, пластик.

Данная работа фронтальная, ее выполняют на первом занятии лабораторного практикума по физике. Цель - научить будущих бакалавров и магистров правильно проводить измерения и убедить их, что абсолютно точных измерений не бывает. Полученный результат всегда определяется с некоторой ошибкой, которая зависит от многих факторов.

Процедура выполнения работы стандартная и достаточно рутинная, методику ее проведения можно найти в любом описании лабораторного практикума по физике. Но, оказывается, эта лабораторная работа приобретает новый смысл и весьма интересное методическое применение, если в цилиндрическом образце просверлить отверстие, и тем самым изъять часть массы исходного образца.

В таком варианте она интересна не только студентам-первокурсникам в курсе физики. Ее можно использовать при проведении занятий по другим дисциплинам. Например, в курсе "Основы физических измерений" при подготовке бакалавров по специальности "Стандартизация и сертификация".

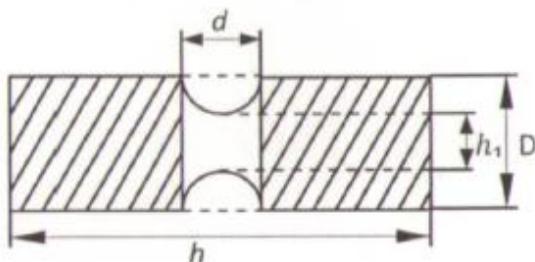


Рис. 1

Отверстие сверлится перпендикулярно оси цилиндра. С точки зрения начертательной геометрии мы имеем сечение цилиндра цилиндром. Часть массы, как уже отмечалось, из рассмотрения исключается. А вот как найти ее величину? В этом-то суть проблемы. Какую высоту исключенной массы использовать для дальнейших расчетов,  $h_1$  или  $D$ ? Приходится усреднять  $h_{\text{ср}} = \frac{h_1 + D}{2}$ , тем самым при использовании известной формулы для расчета объема цилиндра  $v = \frac{\pi d^2}{4}$ , приходится мириться с методической ошибкой  $\Delta h = \frac{D - h_1}{2}$ , которую невозможно исключить. Ее величина будет зависеть от соотношения  $D$  и  $h$ , но никак не от применяемых инструментов, которые обычно используются при выполнении лабораторной работы по определению плотности материала тела цилиндрической формы.

Тем самым, студент должен понять, что помимо случайных и систематических (приборных), имеются ошибки, которые при использовании существующей методики, нельзя уменьшить ни заменой прибора на более точный, ни увеличением числа замеров.

Но изменив методику выполнения работы, можно получить достоверный результат и ответить на вопрос: какая часть объема удалена, даже не проводя расчетов, о которых мы говорили ранее. Предмет лабораторной работы: набор цилиндров из одного и того же материала, с одинаковыми отверстиями, но разной высоты. Имеется также сплошной цилиндр из того же материала. Диаметр всех цилиндров один и тот же.

Выполнение работы:

1 этап: Используя сплошной цилиндр, студенты определяют плотность материала по известной методике.

2 этап: Доходит очередь до цилиндров с "дыркой", как их называют студенты. Для этих цилиндров определяется масса и высота, которая у представленных объектов различная. Затем строится зависимость массы от высоты:  $m = f(h)$ . Затем учитываем, что масса цилиндра равна:  $m = m_c + \Delta m$ , где  $m_c$  - масса цилиндра, которая "удаляется", при сверлении отверстия.

Тогда

$$\rho v = \rho v_c - \rho \Delta v,$$

где  $v$  - объем цилиндра с отверстием;

$v_c$  - объем, если бы цилиндр был сплошным;

$\Delta v$  - объем удаленной части;

$\rho$  - плотность материала цилиндра.

С учетом обозначений на (рис.1)

$$\rho v = \rho \frac{\pi D^2}{4} h - \rho \frac{\pi d^2}{4} h_1.$$

Так как для всех объектов  $D$  и  $d$  одинаковы, то можно считать, что и  $h_1$  одна и та же. Т.е.  $h_1 = \text{const}$ ,  $\Delta m = \text{const}$ .

$$\text{Тогда } m = \rho \frac{\pi D^2}{4} h - \Delta m.$$

Зависимость измеренных массы цилиндров от высоты функции вида:  $y = kx + b$ , т.е. линейной (рис.2).

$$\text{Тогда } \text{tg} \alpha = \rho \frac{\pi D^2}{4},$$

$$\text{где } \rho = \frac{4 \text{tg} \alpha}{\pi D^2}.$$

$$\text{При } h = 0, m = \Delta m,$$

$$\Delta m = \rho \frac{\pi d^2}{4} h.$$

$$\text{Отсюда } h_1 = \frac{4 \Delta m}{\rho \pi d^2}.$$

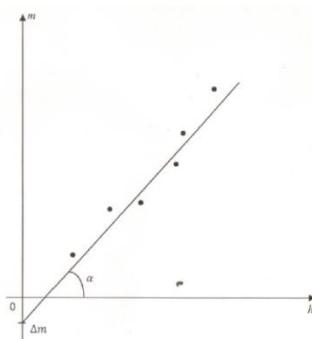


Рис. 2

## ПРИРОДА И ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПАРАДОКС ЧЕРНЫХ ДЫР

**М.-А. И. Идилов, А.Ю. Соколов**

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Данная статья повествует о природе и информационном парадоксе черных дыр, описывает пути решения его.*

**Ключевые слова:** информационный парадокс, парадокс потери информации, квантовая механика, черная дыра.

## THE NATURE AND INFORMATION PARADOX OF BLACK HOLES

**M.-A.I. Idilov, A.Y. Sokolov**

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov, Candidate of Physics  
and Mathematical Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*This article tells about the nature and information paradox of black holes and describes the ways to solve it.*

**Keywords:** information paradox, the paradox of information loss, quantum mechanics, black holes.

Физика – одно слово, которым можно описать весь наш мир. Наука, которая стремится познать все сферы нашего с вами существования. Однако, чем больше мы узнаем, тем меньше знаем, ведь на каждое правило есть исключение. В физике такие исключения называются парадоксами – Колесо Аристотеля, демон Лапласа, Больцмановский мозг, или парадокс путешественника во времени. Список физических загадок безграничен. Все они по-своему интересны и важны, однако, на мой взгляд, наиболее значимым и перспективным является информационный парадокс черных дыр и именно о нем пойдет дальнейшая речь. Ученые из

NASA доступным языком объяснили, что такое гравитационное притяжение. Они натянули материал и закрепили его по окружности, в центре которой поместили массивный предмет, затем опустили на полотно шарики разной массы, которые стали скатываться к центру фигуры. Таким образом нам показали, что гравитация - это искривление пространства-времени объектами, обладающими массой. Черная дыра же, в свою очередь, это область пространства-времени, гравитационное притяжение которой настолько велико, что покинуть ее не могут даже тела, движущиеся со скоростью света, в том числе и сам свет. Черные дыры не появляются из ниоткуда, чаще всего они рождаются вследствие смерти звезд. Дело в том, что звезда – это шар из раскаленного газа в котором действуют силы гравитации, что пытаются сжать его, однако, им противостоят силы внутреннего давления, которые возникают из-за огромной температуры термоядерных реакций. Звезда умирает, когда запасы топлива в ней заканчиваются, тогда силы внутреннего давления исчезают и звезду начинает сжимать, при этом ее плотность возрастает и, следовательно, гравитация вблизи нее также увеличивается. Однако этот процесс не может быть бесконечен. Существует так называемый радиус Шварцшильда или гравитационный радиус – это определенная степень сжатия, при которой плотность и масса объекта настолько велики, что он становится черной дырой. Например, если вы хотите в центре нашей солнечной системы создать черную дыру, то вам необходимо сжать солнце всего-то в 236 тысяч раз. Только представьте, что масса нашей звезды будет сконцентрирована в точке радиусом 3 км. Нониллионы килограмм ( $1,98892 \cdot 10^{30}$  кг – масса Солнца) в маленькой точке. Это означает, что ее плотность будет практически бесконечна. Данная точка у физиков получила название сингулярности и о ней мы знаем лишь одно: любое тело, приблизившись к сингулярности на определенное расстояние, не сможет совладать с ее гравитацией и неизбежно упадет на нее, следовательно, вокруг сингулярности есть некоторая граница – черта невозврата и называется она горизонтом событий. Таким образом, черная дыра представляет собой искривление пространства-времени, которое невозможно покинуть, на границе которого, расположен горизонт событий, а внутри сингулярность с бесконечной плотностью. Прежде чем говорить о информационном парадоксе, необходимо знать, что такое информация. Самым главным в вопросе информации является то, что она, как и масса, и энергия неуничтожима. В физике данное понятие описывает конкретное состояние какой-либо частицы: массу, положение, спин, температуру и т.д. По своей сути информация – это «отпечаток пальца», который уникальным образом идентифицирует каждую частицу во Вселенной. Мы можем взять атомы, раздавить их или растянуть, сделать с ними что угодно, но квантово-волновую функцию, описывающую их мы уничтожить не сможем. До

появления квантовой физики считалось, что черная дыра неуничтожима: все, что попало в нее, определенно потеряло свою первоначальную физическую форму, но информация об этих предметах сохранилась бы внутри самой черной дыры. Однако, на сегодняшний день существующая квантовая теория гравитации, гласит, что черные дыры уничтожимы. Благодаря излучению Хокинга – процессу испускания разнообразных элементарных частиц, преимущественно фотонов, черная дыра испаряется, то есть логично предположить, что спустя некоторое количество времени она совершенно исчезнет и информация, о поглощенных ею объектах, также будет потеряна. Данное явление – потеря информации напрямую противоречит квантовой физике и именно в этом заключается информационный парадокс черных дыр.

Существует несколько точек зрения относительно данной проблемы, например, некоторые ученые считают, что исчезновение информации – это способ увеличения энтропии во вселенной, то есть информация становится частью ее хаоса, откуда может быть изъята, однако данная теория не была окончательно доказана, вследствие чего вопрос о потери информации по-прежнему остается открытым. Другие ученые считают, что раз проблема состоит в том, что две физические теории противоречат друг другу, то достаточно сказать, что в черной дыре, в связи с сверхсильными гравитационными полями одна из этих теорий перестает работать, но данное утверждение не доказуемо, поэтому существует третья точка зрения, изложенная знаменитым физиком Стивеном Хокингом.

В квантовой механике, для полного описания явлений необходимо применять два взаимоисключающих набора классических понятий, совокупность которых дает информацию об этих явлениях, как о целостных. В нашем случае необходимо рассмотреть черную дыру с точки зрения пространственно-временной и энергетически-импульсной картины. Стивен Хокинг предположил, что информация, посредством супертрансляции (параллельного переноса), содержится не внутри черной дыры, а отражается на ее горизонте событий, однако при этом благодаря излучению Хокинга также проходит сквозь него. Дело в том, что испарение черной дыры – квантовый процесс. В квантовой механике благодаря туннелированию появляется возможность преодолевать потенциальные барьеры, непреодолимые для неквантовой системы. В квантовой теории поля физический вакуум наполнен постоянно рождающимися и исчезающими флуктуациями различных полей (можно сказать и «виртуальными частицами»). В поле внешних сил динамика этих флуктуаций меняется, и если силы достаточно велики, прямо из вакуума могут рождаться пары частица-античастица. Такие процессы происходят и вблизи (но всё же снаружи) горизонта событий чёрной дыры. Доказательство С. Хокинга заключается в том, что образовавшиеся частицы и античастицы соединя-

ются в пару на границе черной дыры, горизонт событий при этом, как нож разрезает данную пару, что приводит к засасыванию одной части в черную дыру, в то время как другая становится излучением Хокинга, избегающим силу притяжения черной дыры и выходит за ее пределы, таким образом сохраняя информацию о поглощенном объекте, разрешая информационный парадокс черных дыр. Однако для доказательства данной теории и любой другой теории, решающей парадокс потери информации, нам необходимо заглянуть внутрь черной дыры, но, к сожалению, сегодняшние технологии не позволяют нам это сделать. В начале своего повествования я сказал, что данная загадка и область физики, работающая над ней очень важна для современного мира. Дело в том, что вместе с информацией о поглощенном объекте мы получим данные о гравитационном взаимодействии, то есть практически путем мы получим квантовое описание гравитации, тем самым построив новый отдел физики – квантовая гравитация, объединяющий гравитацию с тремя фундаментальными взаимодействиями, иными словами мы сможем сформулировать теорию всего.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пенроуз Р.* Триста лет гравитации. Кембридж Университи Пресс, 1989. С. 17
2. *Susskind L.* The Black Hole War: My Battle with Stephen Hawking to Make the World Safe for Quantum Mechanics. Little, Brown., 2008. P. 10.
3. Magazine, Davide Castelvecchi, Nature. "Hawking's Latest Black Hole Paper Splits Physicists, 2016.
4. Памяти Владимира Наумовича Грибова / А.А. Ансельм, В.Л. Гинзбург, Ю.Л. Докшицер, И.Т. Дятлов, В.Е. Захаров, Б.Л. Иоффе, Л.Н. Липатов, Н.Н. Николаев, И.М. Халатников // Успехи физ.х наук. 1998. Т. 168, вып. 4. С. 471-472.

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПНЕВМОТРАНСПОРТА

**Ю.В. Канина, А.В. Филатов, Н.Н. Симаков**

Научный руководитель – Н.Н. Симаков, д-р физ.-мат. наук,  
профессор

Ярославский государственный технический университет

*В данной работе рассмотрены физические принципы контейнерного пневмотранспорта сыпучих материалов. Получены и решены уравнения движения газа и контейнера в вертикальной трубе. Получены оценки физических параметров процесса транспортировки.*

***Ключевые слова:** сыпучий материал, контейнер, пневмотранспорт, физические принципы.*

## PHYSICAL PRINCIPLES OF PNEUMATIC CONVEYING

**Y.V. Kanina, A.V. Filatov, N.N. Simakov**

Scientific Supervisor – N.N. Simakov, Doctor of Physics  
and Mathematics Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*This paper discusses the physical principles container pneumatic transport of bulk materials. The equations for motions of air and container in the vertical tube were obtained and resolved. The physical parameters of the transport process were estimated.*

***Keywords:** bulk material, container, pneumatic transport, physical principles.*

Цель работы - исследование свойств пневмоконтейнерной установки для транспортировки сыпучего груза.

В качестве формы контейнера можно выбрать шар или цилиндр. В данной работе предлагается математическая модель движения контейнера в цилиндрической трубе с узким зазором между контейнером и внутренней поверхностью трубы. Для тестовых оценок приняты размеры: диаметр контейнера  $D \approx 500$  мм, ширина зазора  $d \sim 10$  мм.

Для практических целей необходимы решения задач обтекания контейнера потоком газа в вертикальном и горизонтальном участках.

Упрощения задачи следующие.

1. Рассматривать только вертикальное движение контейнера с грузом. Если контейнер в виде шара, то его горизонтальное перемещение возможно *самокатом* по наклонному желобу или в трубе.

2. При вертикальной транспортировке описывать проще не шаровой, а цилиндрический контейнер диаметром  $D = 2R$  и высотой  $H \approx D$ . Его движение подобно движению пули в стволе ружья (рис. 1).

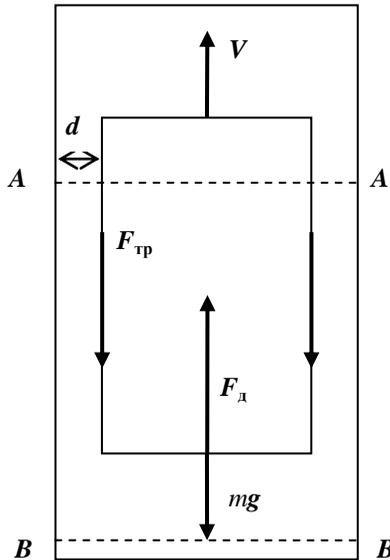


Рис. 1

На движущийся в вертикальной трубе со скоростью  $V$  контейнер действуют: вниз сила тяжести  $mg$  и вязкого трения воздуха  $F_{тр}$ , приложенная к боковой поверхности цилиндра, а вверх - сила  $F_д$  из-за перепада давления  $\Delta P$  воздуха по высоте контейнера от его нижнего торца к верхнему.

При стационарном движении для модулей этих сил можно написать уравнение 2-го закона Ньютона:  $F_д = F_{тр} + mg$ . Или подробнее так:

$$\pi R^2 \Delta P = -\mu dv/dr \cdot 2\pi R H + mg, \quad (1)$$

где  $\mu$  – коэффициент вязкости воздуха;  $dv/dr$  – производная от скорости жидкости по радиусу  $r$  в зазоре малой ширины ( $d = 0,01 \text{ м} \ll R = 0,25 \text{ м}$ ) между боковой поверхностью контейнера и стенкой трубы.

Кроме движения контейнера необходимо описать движение воздуха в указанном зазоре и в трубе на удалении от контейнера.

Воздух в зазоре движется под действием того же перепада давления  $\Delta P$  и сил вязкого трения на боковой поверхности контейнера, где скорость воздуха  $v(R) = V$  и стенке трубы, где его скорость  $v(R + d) = 0$ . Для воздуха в зазоре уравнение 2-го закона Ньютона имеет вид

$$\pi((R + d)^2 - R^2)\Delta P = -\mu((dv/dr + d^2v/dr^2d) \cdot 2\pi(R + d) - dv/dr \cdot 2\pi R)H. \quad (2)$$

В правой части (2) учтено изменение по  $r$  производной  $dv/dr$  и разница площадей боковых поверхностей контейнера и участка трубы той же высоты  $H$ .

Из (2) после отбрасывания малых членов и с учетом (1) следует дифференциальное уравнение

$$d^2v/dr^2 = 1/R \cdot dv/dr - b/R. \quad (3)$$

$$b = \text{const} = mg/(\mu\pi RH).$$

Заменой  $x = r - R$  уравнение (3) приводится к виду

$$d^2v/dx^2 = 1/R \cdot dv/dx - b/R \quad (4)$$

с граничными условиями  $v(0) = V$ ,  $v(d) = 0$ .

Затем можно получить его решение, которое после упрощения с учетом условия  $d \ll R$  окончательно примет вид

$$v(x) = V \cdot (1 - x/d). \quad (5)$$

Заметим, что согласно (5) средняя скорость воздуха в узком зазоре  $\langle v \rangle = V/2$ .

Из уравнения расхода воздуха через сечения  $AA$  и  $BB$  трубы

$$V_a \cdot \pi(R + d)^2 - V/2 \cdot 2\pi \cdot Rd = V \cdot \pi(R + d)^2 - V \cdot \pi 2Rd \quad (6)$$

получим значение средней по сечению трубы скорости воздуха вдали от контейнера

$$V_a = V \cdot (1 - d/R). \quad (7)$$

Из (7) очевидно, что средняя скорость  $V_a$  воздуха почти такая же, как скорость  $V$  контейнера (“ $a$ ” – индекс воздуха).

Если предположить, что требуемое значение скорости  $V$  контейнера порядка 1 м/с, то для течения воздуха в зазоре число Рейнольдса

$$\text{Re}_1 = V/2 \cdot d \cdot \rho_a / \mu = 0,5 \cdot 0,01 \cdot 1,5 / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 420 < \text{Re}_{cr} = 2300 \quad (8)$$

– меньше критического, и течение ламинарное. А для течения воздуха по трубе

$$Re = V \cdot D \cdot \rho_a / \mu = 1 \cdot 0,5 \cdot 1,5 / (1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,2 \cdot 10^4 > Re_{cr} = 2300 \quad (9)$$

– больше критического, и течение турбулентное.

Исходя из этих оценок и знания длины трубы, можно рассчитать требуемый перепад давления воздуха на всей длине трубы. Перепад давления на высоте контейнера можно найти из формул (1) и (5) так:

$$\Delta P = (\mu V / d \cdot 2\pi R H + mg) / \pi R^2 \approx mg / \pi R^2. \quad (10)$$

В случае контейнера шаровой формы результаты (5) и (7) – главные из полученных выше – в основном сохраняются. Остальное можно уточнить в эксперименте. На первом этапе эксперимента шар можно подвесить в вертикальной трубе на одной или двух нитях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1974. 520 с.

**РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ  
НА ВОЗМЕЩЕНИЕ ПОТЕРЬ РАБОЧЕГО ТЕЛА  
ДВИГАТЕЛЯ СТИРЛИНГА, РАБОТАЮЩЕГО  
ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

**В.О. Неугодова, Д.Р. Абдукахарова, А.Ю. Соколов**

Научный руководитель – А.Ю. Соколов, канд. физ.-мат. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*При работе двигателя Стирлинга с давлением выше атмосферного возможны потери рабочего тела через дефекты уплотнений. Проведен энергетический расчет компенсации таких потерь однопоршневым компрессором в зависимости от размера дефекта уплотнений и рабочего давления, позволяющий принять обоснованное решение использования такой схемы при известных параметрах двигателя.*

**Ключевые слова:** двигатель Стирлинга, давление, мощность, КПД, насос подкачки.

**COMPUTATION OF ENERGY CONSUMPTION USED  
TO COMPENSATE THE LOSS OF A WORKING PART  
OF STERLING'S ENGINE?  
WORKING UNDER HIGH PRESSURE**

**V.O. Neugodova, D.R. Abdukaharova, A.Y. Sokolov**

Scientific Supervisor – A.Y. Sokolov, Candidate of Physics  
and Mathematics Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*There is a possibility that Sterling's engine, working under a pressure higher than atmosphere pressure can be vulnerable to the loss of the working part through the defects of compression. Computation of energy compensation of a single piston compressor depending on the size of the compression and the working pressure was conducted. It allowed to make a well-founded decision regarding the usage of this specific model considering the known parameters of the engine.*

**Keywords:** Sterling's engine, pressure, efficiency coefficient, power.

Известно, что двигатели Стирлига, обладают целым рядом достоинств, которые позволяют использовать их в тех или иных областях науки и техники. Тому есть не мало примеров, которые известны и описаны в литературе. Поэтому останавливаться на этом подробно не будем, как и на расчетах характеристик самого двигателя. Обратим лишь внимание на тот факт, что мощность двигателя Стирлинга практически прямо пропорциональна его рабочему давлению. Это легко объяснимо тем, что при прочих равных условиях практически пропорционально давлению возрастает теплоемкость рабочего тела. Но увеличение рабочего давления повышает требования к уплотнительным соединениям, через которые могут происходить потери рабочего тела. Рассмотрим ситуацию, когда технологическое несовершенство не позволяет полностью исключить потери рабочего тела. Сделаем разумное допущение, что потери рабочего тела за цикл через уплотнительные соединения достаточно малы и практически не изменяют параметры двигателя за этот интервал времени. Будем компенсировать эти потери насосом подкачки, приводимым от рабочего вала самого двигателя. Обратим внимание, что такая схема позволяет также регулировать мощность двигателя и/или выводить его на рабочий режим.

Для начала оценим массовые потери рабочего тела. В качестве рабочего тела выберем воздух. Среднее давление в рабочем объеме двигателя обозначим  $P_1$ , давление снаружи (атмосферное)  $P_2$ . Пусть скорость истечения газа из отверстий  $v$ . Если площадь всех отверстий  $S$ , то величина  $Q_m$ , определяющая массовые потери рабочего тела в единицу времени равна

$$Q_m = v S \rho \quad , \quad (1)$$

где  $\rho$  плотность газа в рабочем объеме. Для скорости истечения газа через отверстие для ламинарного потока выражение известно:

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_p T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} \quad , \quad (2)$$

где  $C_p$  — молярная теплоемкость газа при постоянном давлении;  $T_1$  — температура газа в рабочем объеме;  $\mu$  — молярная масса газа;  $P_2$  и  $P_1$  давления газа на выходе из отверстия и на входе соответственно. Однако эта формула оказывается справедливой, только до определенного отношения  $P_2/P_1$  называемого критическим, при котором скорость истечения достигает своего максимального значения и в дальнейшем не изменяется. Критическое отношение давлений зависит от показателя адиабаты и для воздуха близко к 0,528 [2], а максимальная скорость истечения определяется по формуле

$$v_{max} = \sqrt{2 \frac{\gamma}{\gamma+1} \frac{R}{\mu} T_1} \quad (3)$$

и для воздуха при температуре 300 К равна 317 м/с. Отметим, что эта скорость пропорциональна корню квадратному от абсолютной температуры газа. Критическое отношение для воздуха достигается уже при  $P_1=1,9$  атм. ( $P_2=1$  атм.) Примем для наших целей что рабочее давление в двигателе не ниже 2 атм. Массовые потери в единицу времени в соответствии с учетом выше обозначенного обстоятельства в этом случае определяются:

$$Q_m = S \sqrt{2 \frac{\gamma}{\gamma+1} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{2}{\gamma-1}} \frac{P_1^2 \mu}{RT_1}} \quad (4)$$

Тогда потери рабочего тела в граммах за 1 сек. через каждый квадратный миллиметр отверстий для воздуха составит:

$$Q_m \left( \frac{г}{мм^2 \text{ сек}} \right) = 4,045 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{P_1^2}{T_1}} \quad (5)$$

и это значение при изменении давления от 2 до 3 атм при температуре 300 К изменяется от 0,47 г/с до 0,71 г, а для температуры 400 К от 0,41 г до 0,61 г. Определим теперь затраты энергии на работу одного цикла однопоршневого компрессора. Очевидно, что за один цикл компрессор должен подать в рабочий объем двигателя массу газа, равную потерянной массе рабочего тела за цикл, в противном случае давление в двигателе будет отличаться от расчетного. Будем считать, что у нас есть регулировка производительности компрессора, чтобы выполнить выше обозначенное равенство.

Если выпускной клапан компрессора открывается в момент, когда давление газа в цилиндре сравнялось с рабочим давлением двигателя, а впускной когда давление в цилиндре опустилось до наружного, то работа газа за цикл идеального компрессора при политропическом процессе в этом случае определяется выражением:

$$A = \frac{n}{n-1} P_2 (V - V_0) \left( \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right), \quad (6)$$

где  $P_1$  – давление в двигателе;  $P_2$  – в нашем случае атмосферное давление;  $V$  – полный объем цилиндра компрессора;  $V_0$  – вредный (мертвый) объем цилиндра компрессора;  $n$  – показатель политропы, который зависит от внешних и внутренних условий и может принимать значения от

1,15 до 1,8. С помощью уравнения Менделеева-Клапейрона перепишем это выражение:

$$A = \frac{n}{n-1} \frac{m}{\mu} RT_2 \left( \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right),$$

где  $m$  – масса газа подаваемая компрессором в рабочий объем за цикл. Поделив  $A$  на время цикла найдем потребляемую мощность компрессора, которой придется заплатить за потерю рабочего тела в 1 с:

$$N = \frac{A}{t_{\text{ц}}} = \frac{n}{n-1} \frac{Q_m}{\mu} RT_2 \left( \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right),$$

где  $Q_m$  определяется выражением (4).

Расчеты по последней формуле показывают, что на каждый квадратный миллиметр площади отверстия, через которое теряется рабочее тело потребуется на восстановление этих потерь затратить от 30 до 76 Вт для рабочих давлений 2 и 3 атм соответственно, причем затраты мощности растут тем больше, чем больше рабочее давление двигателя.

Вывод: Представленные расчеты позволяют принять обоснованное решение применения насоса подкачки для заданных параметров двигателя как для регулирования мощности, так и для компенсации потерь рабочего тела.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савельев И.В.* Курс физики. В 3 т: Учебник. М.: Наука. Гл. Ред. Физ.-мат. лит-ры, 1989.
2. *Уокер Г.* Машины, работающие по циклу Стирлинга. М.: Энергия, 1978. 151 с.
3. *Веригин И.С.* Основы теории, устройство, компоновка оборудования, эксплуатация энерготехнологических насосных и компрессорных установок: Учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2004. 375 с.

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В МЕДИЦИНЕ.  
МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ ИНФЕКЦИОННОГО ЗАБОЛЕВАНИЯ**

**Е.С. Самсонова, С.Д. Глызин**

Научный руководитель – С.Д. Глызин, д-р физ.-мат. наук,  
профессор

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

*В данной работе рассматривается математическая модель развития инфекционного заболевания с иммунным ответом организма. Анализируются устойчивые состояния равновесия систем. Строятся фазовые траектории исследуемой системы с применением численных методов.*

**Ключевые слова:** математические модели в медицине, системы дифференциальных уравнений, состояния равновесия.

**MATHEMATICAL MODELS IN MEDICINE.  
MODEL OF INFECTIOUS DISEASES**

**E.S. Samsonova, S.D. Glyzin**

Scientific Supervisor – S.D. Glyzin, Doctor of Physics  
and Mathematics Sciences, Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

*In this article we study the mathematical model of infection with the immune response of the organism. Stable equilibrium systems are analyzed. Phase trajectories of studied systems are built using numerical methods.*

**Keywords:** mathematical models in medicine, a system of differential equations, the equilibrium state

В данной работе рассматривается модель развития инфекционного заболевания, которая впервые была построена в книге "Математические модели в медицине" Марчуком Г.И. [2]. В этой модели анализируется ситуация, когда в организм попадает какой-либо инфекционный возбудитель и то, как на этот возбудитель реагирует иммунитет организма. Иммунная реакция организма будет примерно одинаковой в случае вирус-

ной, бактериальной, вирусно-бактериальной инфекции, а также при интоксикации продуктами их жизнедеятельности.

Рассмотрим систему:

$$\begin{cases} \frac{dV}{dt} = (\beta - \gamma F)V, \\ \frac{dC}{dt} = \xi(m)\alpha FV - \mu_\varepsilon(C - C^*), \\ \frac{dF}{dt} = \rho C - (\mu_j + \eta\gamma V)F, \\ \frac{dm}{dt} = \sigma V - \mu_m m. \end{cases} \quad (1)$$

В систему (1) приняты следующие обозначения:

$V$  – количество размножающихся антигенов,

$F$  – количество антител,

$C$  – количество плазматических клеток,

$M$  – относительная характеристика пораженного органа.

В качестве параметров рассмотрим:

$\beta$  – коэффициент размножения антигенов,

$\gamma$  – вероятность нейтрализации антигена антителами при встрече с ним,

$C^{**}$  – постоянное число плазматических клеток в здоровом организме,

$\alpha\xi(m)$  – вероятность встречи антигена с антителом, с учетом поражения органа мишени,

$\mu_\varepsilon$  – коэффициент, пропорциональный времени старения плазматической клетки,

$\rho$  – скорость производства антител одной плазматической клеткой,

$\eta$  – количество антител, необходимых для нейтрализации одного антигена,

$\mu_j$  – коэффициент, обратно пропорциональный времени гибели антитела от старости,

$\sigma$  – константа, для каждого заболевания своя,

$\mu_m$  – период восстановления органа в е раз.

Для системы (1) поставим начальную задачу Коши т.е. в момент времени  $t^0$  будем считать, что инфекции в организме не было.

Т.е.  $V(t^0) = V^0$ ;  $m(t^0) = m^0$ ;  $F(t^0) = F^0$ ;  $C(t^0) = C^0$ ;

Далее, перейдем к исследованию данной модели.

### **Стационарные решения системы**

По условиям задачи  $V \geq 0$ ,  $C \geq 0$ ,  $m \geq 0$ ,  $F \geq 0$ . Найдем стационарные решения системы (1). Для этого приравняем правые части к нулю, и решим полученную систему уравнений. В результате получим два случая:

Первый случай:

$$\begin{cases} V = 0, \\ C = C^*, \\ F = \rho / \mu_j C^* = F^*, \\ m = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Данное стационарное решение (2) соответствует иммунологическому статусу здорового человека, пораженная масса органа равна нулю, также как и количество антигенов

Второй случай:

Примем  $\xi(m) = 1$  и из (1) получим:

$$\begin{cases} F = \beta / \gamma = F^*, \\ C = \frac{\alpha \mu_j \beta - \eta \gamma \mu_\epsilon C^*}{\gamma(\alpha \rho + \eta \gamma \mu_\epsilon)} = C^{**}, \\ V = \mu \frac{\epsilon(\mu_j \beta - C^* \rho \gamma)}{(\alpha \rho + \eta \gamma \mu_\epsilon) \beta} = V^*, \\ m = \rho V^* / (\mu_m). \end{cases} \quad (3)$$

Данное решение системы (1) соответствует хроническому течению заболевания.

Таким образом мы имеем два стационарных решения. Далее исследуем их на устойчивость.

### ***Исследование стационарных решений на устойчивость***

Исследуем на устойчивость стационарные решения системы (1) с помощью построения Якобиана матрицы системы. Сначала рассмотрим случай, представленный в (2). Анализируя матрицу системы (1) линеаризованную на соответствующих состояниях равновесия получим следующие условия устойчивости: для системы (2):  $\beta < \gamma F^*$ ,  $\mu_\epsilon > 0$ ,  $\mu_j > 0$ ,  $\mu_m > 0$ , для состояния равновесия (3):  $\mu_m > 0$ ,  $\mu_\epsilon > \alpha \rho / \eta \gamma$ ,  $\mu_\epsilon + \mu_j - \eta \gamma V^* > 0$ ,  $\mu_\epsilon \mu_j + \eta \gamma V^* (\mu_\epsilon - \mu_j) > \rho \alpha V^* + (\eta \gamma V^*)^2$ .

### ***Численный анализ двумерного случая***

В этом разделе рассмотрим двумерное упрощение задачи (1), для которой численными методами можно построить с определенной точностью почти все траектории исследуемой системы.

Проанализируем систему, для которой зададим определенные коэффициенты, и которую в дальнейшем будем решать при помощи программы. Так как рисунок выполняется в двухмерном пространстве, рассмотрим два наиболее важных уравнения системы (1):

$$\begin{cases} \frac{dV}{dt} = (\beta - \gamma F)V, \\ \frac{dF}{dt} = \rho C - (\mu_j + \eta \gamma V)F. \end{cases} \quad (4)$$

В качестве параметров возьмем:  $\beta = -1$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\eta = -1$ ,  $\rho = 0$ ,  $\mu_j = 1$ . Исследуем систему на устойчивость, и сравним свои результаты, с результатами, получившимися с помощью программы.

Построим матрицу Якоби для системы (4) и найдем ее собственные значения.

Возможны два случая:

1)  $V = 0$ ,  $F = 0$ ;

Собственные значения для него  $\lambda = -1$  кратности 2, меньше нуля. Значит решение  $(0,0)$  будет асимптотически устойчиво, и его фазовый портрет представляет собой узел.

2)  $V = -1, F = -1$ ; Найдем собственные значения для второго случая:  $\lambda = -1$  и  $\lambda = 1$ . Значит решение  $(-1,-1)$  будет не устойчиво, и его фазовый портрет представляет собой седло. Эти результаты соответствуют результатам, полученным с помощью программы (рис 1).

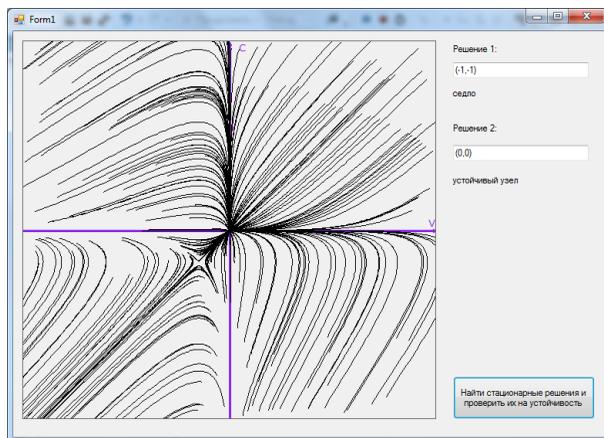


Рис. 1

Как мы видим на рисунке, одни траектории сходятся к состоянию  $(0,0)$ , а траектории, находящиеся по другую сторону от состояния равновесия  $(1,1)$  уходят на бесконечность. Неограниченность решений во втором случае обусловлено упрощенной постановкой задачи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зиборов В.В.* Visual C# 2012 на примерах. СПб: "БХВ - Питер-бург 2013. 480 с.
2. *Марчук Г.И.* Математические модели в иммунологии. М.: Наука, 1991. 304 с.
3. *Петров Р.В.* Иммунология. М.: Медицина, 1987. 416 с.

## КОНУСНОЕ РАЗБИЕНИЕ ДЛЯ ЗАДАЧИ О МАКСИМАЛЬНОМ ПОЛНОМ ДВУДОЛЬНОМ ПОДГРАФЕ

Д.А. Шовгенов, А.В. Николаев, В.А. Бондаренко

Научный руководитель – В.А. Бондаренко, д-р физ.-мат. наук,  
профессор

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

*Исследуются комбинаторно-геометрические характеристики задачи о максимальном полном двудольном подграфе. Устанавливаются NP-трудность задачи и сверхполиномиальность кликового числа графа конусного разбиения.*

*Ключевые слова:* полный двудольный граф; конусное разбиение; кликовое число; NP-трудная задача.

## CONE DECOMPOSITION OF THE MAXIMUM WEIGHTED COMPLETE BIPARTITE SUBGRAPH PROBLEM

D.A. Shovgenov, A.V. Nikolaev, V.A. Bondarenko

Scientific Supervisor – V.A. Bondarenko, Doctor of Physics  
and Mathematics Sciences, Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University

*We study combinatorial and geometric properties of the maximum weighted complete bipartite subgraph problem. We establish a superpolynomial of the cone decomposition clique number and the NP-hardness of the problem.*

*Keywords:* Biclique; cone decomposition; clique number; NP-hard problem.

Рассматривается задача о максимальном полном двудольном подграфе.

**Максимальный взвешенный полный двудольный подграф (maximum weighted complete bipartite subgraph, maxWCBS).** Заданы полный двудольный граф  $G = (U, V, E)$ ,  $|U| = |V| = n$ , функция весов:  $C : E \rightarrow R_+$  и положительное целое  $k \leq 2n$ . Найти полный двудольный подграф  $G_x = (U_x, V_x, E_x)$  с максимальным суммарным весом ребер при условии, что  $|U_x| + |V_x| = k$ .

Также рассмотрим задачу о взвешенном сбалансированном полном двудольном подграфе.

**Взвешенный сбалансированный полный двудольный подграф (weighted balanced complete bipartite subgraph, WBCBS).** Заданы полный двудольный граф  $G = (U, V, E)$ ,  $|U| = |V| = n$ , функция весов:  $C : E \rightarrow R$  и положительное целое  $k \leq n$ . Найти сбалансированный полный двудольный подграф  $G_x = (U_x, V_x, E_x)$  с максимальным (минимальным) суммарным весом ребер при условии, что  $|U_x| = |V_x| = k$ .

Исследуем конструкцию конусного разбиения. Пусть  $X$  – некоторое конечное множество точек  $R^d$ . Рассмотрим задачу максимизации линейной целевой функции  $\langle c, x \rangle$  на множестве  $X$ .

Обозначим  $K(x) = \{c \in R^d : \langle c, x \rangle > \langle c, y \rangle, \forall y \in X\}$ ,  $K(x)$  – множество решений конечной системы линейных однородных неравенств и представляет собой многогранный выпуклый конус. Учитывая, что

$$\bigcup_{x \in X} K(x) = R^d.$$

Совокупность всех конусов называется конусным разбиением множества  $R^d$  по множеству  $X$ . Конусное разбиение является аналогом диаграммы Вороного, если евклидовы нормы всех точек множества  $X$  равны между собой.

Рассмотрим граф конусного разбиения. Его вершинами служат конусы разбиения, а два конуса  $K(x)$  и  $K(y)$  являются смежными тогда и только тогда, когда они имеют общую гипергрань:

$$\dim(K(x) \cap K(y)) = d - 1.$$

Обозначим через  $P(x)$  плотность, т.е. число вершин в наибольшей клике графа конусного разбиения  $K$  пространства  $R^d$  по множеству  $X$ . Известно [1], что трудоемкость алгоритмов прямого типа, использующих только линейные сравнения, по поиску максимума (или минимума, если поменять знак неравенства в определении конуса) линейной целевой функции  $\langle c, x \rangle$  на множестве  $X$ , или, что то же самое, нахождении конуса  $K(x)$ , которому принадлежит целевой вектор  $c$ , не может быть меньше значения  $P(X) - 1$ . Таким образом,  $P(X)$  является некоторой условной характеристикой сложности задач комбинаторной оптимизации в широком классе алгоритмов.

Определим через  $M(X)$  выпуклую оболочку  $X$ :  $M(X) = \text{conv}(X)$ . Выпуклой оболочкой конечного множества точек служит выпуклый многогранник, который называется многогранником задачи. Для конусного разбиения над всем пространством  $R^d$  имеет место следующее утверждение [1].

**Лемма 1.** Две вершины  $x$  и  $y$  многогранника  $M(X)$  смежны тогда и только тогда, когда конусы  $K(x)$  и  $K(y)$  имеют общую гипергрань.

Таким образом, для конусного разбиения пространства  $R^d$  по множеству  $X$  граф совпадает с полиэдральным графом многогранника  $M(X)$ , множеством вершин которого служит множество геометрических вершин (в данном случае это  $X$ ), а множеством ребер – совокупность геометрических ребер, т.е. множество одномерных граней.

Аналогично строятся конусные разбиения положительного ортанта  $R_+^d$  для задач на максимум и минимум

$$K_{\max}^+(x) = \{c \in R_+^d : \langle c, x \rangle \geq \langle c, y \rangle, \forall y \in X\}$$

$$K_{\min}^+(x) = \{c \in R_+^d : \langle c, x \rangle \leq \langle c, y \rangle, \forall y \in X\}.$$

Эта конструкция, в свою очередь, является двойственной к полиэдру задачи, который определяется как доминанта выпуклой оболочки множества  $X$ :

$$dmt(X) = conv(X) + R_+^d$$

и применяется при анализе задач с неотрицательными исходными данными [4]. В нашем случае это неотрицательные веса ребер.

**Лемма 2.** Для того, чтобы две вершины  $x$  и  $y$  многогранника  $WBCBS(n, k)$  были смежны, необходимо и достаточно, чтобы либо соответствующие двудольные подграфы  $U(x)$  и  $V(x)$  не имели одинаковых долей, либо имели по одной одинаковой доле, а их вторые доли отличались не более чем на одну вершину.

**Теорема 1.** Плотность полиэдрального графа многогранника  $WBCBS(n, k)$  задачи о взвешенном сбалансированном полном двудольном подграфе сверхполиномиальна по параметрам  $n$  и  $k$ :

$$WBCBS(n, k) \geq \binom{n}{k}.$$

Доказательства леммы 2 и теоремы 1 приведены в работе [3].

**Теорема 2.** Задача  $\max WBCBS$  является NP-трудной.

*Доказательство.* Рассмотрим двудольный граф  $G$ , всем ребрам назначим вес 1 и дополним его до полного взвешенного графа  $G^*$  ребрами нулевого веса. В графе  $G^*$  найдется полный двудольный подграф  $x$  веса  $k^2$  тогда и только тогда, когда  $x$  является  $k$ -сбалансированным двудольным подграфом в графе  $G$ . Задача  $BCBS$ [ссылка Шовгенов] полиномиально сводится к задаче  $\max WBCBS$ .

Каждому решению задачи  $\max \text{WCBS}$  поставим в соответствие характеристический вектор  $x \in R_+^{n^2}$ . Обозначим через  $X_{n,k}^u$  множество характеристических векторов всех допустимых решений и рассмотрим неотрицательное конусное разбиение  $K_{n,k}^{\max}$  положительного ортанта  $R_+^{n^2}$  по множеству  $X_{n,k}^u$  для задачи на максимум.

**Теорема 3.** Плотность графа конусного разбиения  $K_{n,k}^{\max}$  задачи о взвешенном полном двудольном подграфе свёрхполиномиальна по параметрам  $n$  и  $k$ :

$$P(K_{n,k}^{\max}) \geq \binom{n}{s}, \text{ для } k = 2s,$$

$$P(K_{n,k}^{\max}) \geq \binom{n-1}{s}, \text{ для } k = 2s + 1.$$

Для доказательства теоремы 3 достаточно воспользоваться леммой 2 и нижней оценкой плотности графа многогранника задачи WBCBS, полученной в теореме 1.

Таким образом, для рассматриваемой задачи о полном двудольном подграфе максимального веса установлена её NP-трудность и свёрхполиномиальные плотности графов многогранников и конусных разбиений. Аналогичные результаты для задачи на минимум получены в работе [2]

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-01-00333 и гранта Президента Российской Федерации МК-5400.2015.1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко В.А. Геометрические конструкции и сложность в комбинаторной оптимизации / В. А. Бондаренко, А. Н. Максименко. М.: ЛКИ, 2008. 184 с.
2. Бондаренко В. А. Конусное разбиение для задачи о минимальном полном двудольном подграфе / В. А. Бондаренко, А. В. Николаев, Д. А. Шовгенов // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «НАУКА СЕГОДНЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА». Вологда: Науч. центр «Диспут». С. 6-8.
3. Шовгенов Д.А. Комбинаторно-геометрические характеристики задачи о сбалансированном полном двудольном подграфе // Вестник Адыгейского гос. ун-та. Сер. «Естественно-математические и технические науки». Майкоп: Изд-во АГУ, 2016. Вып. 3 (186). С. 17-20.
4. Grötschel M. Geometric Algorithms and Combinatorial Optimization. / M. Grötschel, L. Lovasz, A. Schrijver. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. 362 p.

## **АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК АНТЕННЫ НА ОСНОВЕ ДИФРАКЦИОННОГО ФОКУСИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА**

**С.А. Ядрова, Т.К. Артемова**

Научный руководитель – Т.К. Артемова, канд. физ.-мат. наук,  
доцент

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

*Рассматривается антенная установка, состоящая из конической рупорной антенны и амплитудной зонной пластинки Френеля. Проводится анализ характеристик антенной установки и анализ местонахождения истинного фокуса конической рупорной антенны.*

**Ключевые слова:** коническая рупорная антенна, дифракционный фокусирующий элемент, амплитудная зонная пластинка Френеля, фокус конической рупорной антенны.

## **ANTENNA CHARACTERISTICS BASED ON THE DIFFRACTION FOCUSING ELEMENT ANALYSIS**

**S.A. Yadrova, T.K. Artemova**

Scientific Supervisor – T.K. Artemova, Candidate of Physics  
and Mathematics Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State University

*Consider installing an antenna, consisting of a conical horn antenna and amplitude Fresnel's zone plate. Conduct analysis of the characteristics of the antenna installation location and analysis of the true focus of the conical horn antenna.*

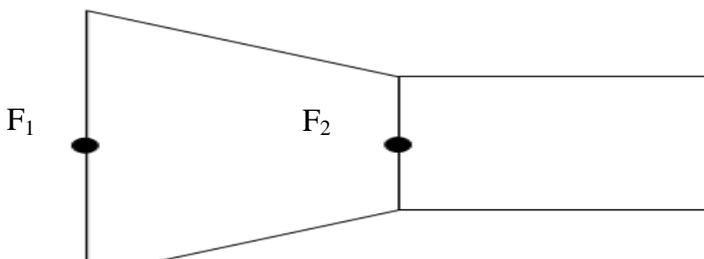
**Keywords:** conical horn antenna, diffractive focusing element, the amplitude of the Fresnel's zone plate, the focus of the conical horn antenna.

Сейчас, в эпоху стремительного развития телекоммуникаций, остро стоит проблема создания мощных антенн, в том числе путём усовершенствования уже существующих конструкций. Одно из решений - использование фокусирующих элементов, однако, его эффективность надо оценивать в каждом конкретном случае.

Цель работы – анализ модели антенны на основе амплитудной зонной пластинки Френеля (АЗПФ) и базового конического рупорного

излучателя в системе электродинамического моделирования CST MicrowaveStudio. Длина питающего волновода: 0,9 см; длина раскрытия рупора: 0,9 см; внутренний радиус раскрытия: 4,68 см; внешний радиус раскрытия: 4,932 см; внутренний радиус питающего волновода: 1,0 см; внешний радиус питающего волновода: 1,648 см; материал считается идеальным проводником. Конический рупор работает в одномодовом режиме. Четные кольца зонной пластинки сделаны из графита, а нечётные кольца – из стекла, радиусы зон Френеля: 4,739 см; 8,412 см; 11,116 см; 13,449 см. Толщина колец 0,05 см. Расчёт выполнен частотным методом на частоте 10 ГГц.

В литературных источниках по-разному трактуется местоположение фокуса рупора, от которого начинается отсчёт фокусного расстояния антенны (рис. 1). В первом случае [1] фокус находится в центре раскрытия рупора (на рисунке F<sub>1</sub>), а во втором случае [2] фокус лежит в центре волновода (на рисунке F<sub>2</sub>). Фокусное расстояние АЗПФ равно дальней зоне рупора 14,6 см.



**Рис. 1. Фокусы конического рупора**

Получены диаграммы направленности (ДН) для базовой конической рупорной антенны (рис. 2) и двух случаев составной антенны (рис. 3 и рис. 4). Коэффициент усиления базового конического рупора равен 8,62 дБи, а ширина главного лепестка по уровню -3 дБ равна 56,5 градусам. Для 1 случая коэффициент усиления равен 17,9 дБи, ширина главного лепестка по уровню -3 дБ равна 6,5 градусам, а уровень боковых лепестков равен 6,1 дБи.

Для 2 случая коэффициент усиления равен 18,4 дБи, ширина главного лепестка равна 6,2 градусам, а уровень боковых лепестков равен 6,4 дБи. Характеристики смоделированной антенны во втором случае лучше. Следовательно, истинный фокус конической рупорной антенны лежит в центре волновода.

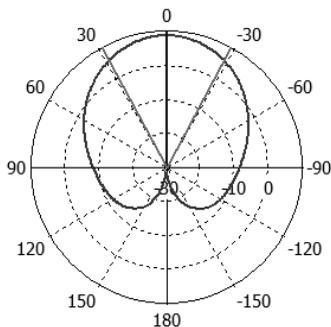


Рис. 2. ДН конического рупора

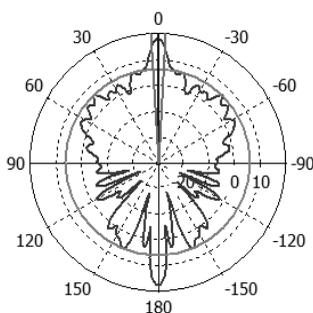


Рис. 3. ДН антенны на основе дифракционного фокусирующего элемента для 1 случая

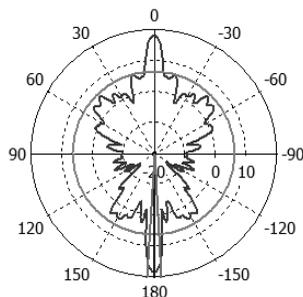


Рис. 4. ДН антенны на основе дифракционного фокусирующего элемента для 2 случая

**Вывод:** истинный фокус конической рупорной антенны лежит в центре волновода, антенна с дифракционным фокусирующим элементом обладает лучшей направленностью действия, чем обычная антенна: максимальный коэффициент усиления больше, а ширина главного лепестка меньше. Однако величина эффекта определяется и свойствами излучения рупора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расчёт дифракционного фокусирующего элемента / Г.И. Грейсух, Е.Г. Ежов, И.В. Минин, О.В. Минин, С.А. Степанов; гос. архитек.-строит. акад., Самарский гос. аэрокосм. ун-т, Ин-т приклад. физ. проблем // Компьютерная оптика. 2001. Вып. №21.
2. Сазонов Д. М. Антенны и устройства СВЧ: Учеб. для радиотехнич. специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1988.

## ТУРБОНАДУВ

**Е.А. Александров, Н.И. Воронина**

Научный руководитель – Н.И. Воронина, ст. преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается принцип работы турбонаддува на ДВС, устройство турбокомпаунда.*

**Ключевые слова:** турбонаддув, компрессор, турбокомпаунд, турбина.

## TURBONADUV

**E.A. Alexandrov, N.I. Voronina**

Scientific Supervisor – N.I. Voronina, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The principle of operation of turbo-supercharging on the, Turbocompound device.*

**Keywords:** turbo, compressor, turbine.

Создание двигателя внутреннего сгорания (ДВС), обладающего большой мощностью, высоким крутящим моментом в широком диапазоне оборотов при малом расходе топлива и минимальной массе - задача не тривиальная.

Для достижения высоких значений внешних скоростных характеристик ДВС (рис.1) идут как на усложнение его конструкции путем введения адаптивного регулирования системы газораспределения, переменного объема камер сгорания, так и применение наддува – подачу в цилиндры воздуха под повышенным давлением. Если усложнение конструкции ДВС встречается не так часто, то наддув широко используется в массово изготавливаемых двигателях. Наддув осуществляется как установкой на двигатель механического компрессора (**механический наддув**), так и **турбокомпрессора (турбонаддув)**. Механический компрессор приводится непосредственно от коленвала двигателя забирая часть мощности на наддув, что снижает КПД наддувного ДВС.

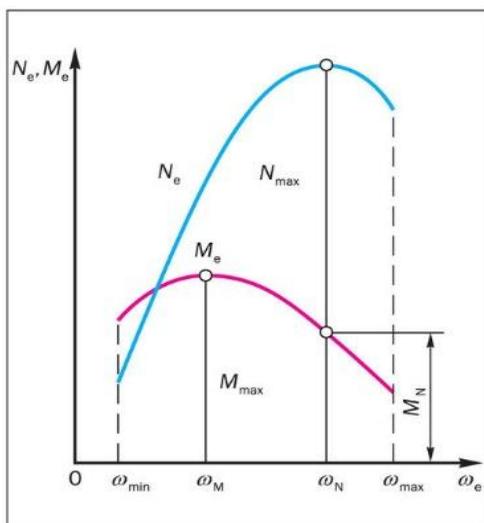


Рис 1

Внешняя скоростная характеристика ДВС:  
 $N_e$  – эффективная мощность;  
 $M_e$  – эффективный крутящий момент;  
 $M_{max}$  – максимальный крутящий момент;  
 $N_{max}$  – максимальная мощность;  
 $M_N$  – крутящий момент, соответствующий максимальной мощности;  
 $\omega$  – угловая скорость вала двигателя

Принцип работы турбонаддува основан на использовании энергии отработавших газов. Поток выхлопных газов попадает на крыльчатку турбины раскручивая её и находящуюся на одном валу с нею турбину компрессора, нагнетающего воздух в цилиндры двигателя. В целом турбонаддув, в отличие от механического компрессора, повышает КПД и экономичность двигателя автомобиля. Причина этого в том, что система приводится в действие за счет энергии отработавших газов, не отнимая мощность у мотора.

Наддув в ДВС стали применять на границе XIX- XX веков. Первоначально использовался **механический наддув**. По мере появления сплавов, работающих при высоких температурах, основным стал турбонаддув. На холостом ходу при небольших оборотах как механический, так и турбокомпрессор имеют малую производительность, и вследствие этого подаваемый воздух имеет низкое давление и прибавки мощности с крутящим моментом незначительны. В данной системе сложно координировать подачу воздуха. Основным элементом управления является регулятор давления наддува, который представляет собой перепускной клапан. Клапан не позволяет использовать всю энергию наддува что не дает возможности иметь максимальный КПД ДВС.

Так же нужно упомянуть лучшую экологичность «наддутых» двигателей, за счет более полного сгорания горючего. Значительным минусом является ограниченный диапазон эффективной работы турбоком-

прессора и турбояма (замедленный отклик турбины на нажатие педали газа), которая приводит к несоответствию между потребной мощностью и производительностью компрессора. Крутящий момент наиболее важен для тяжелых внедорожников, тягачей, грузовиков. Независимо от мощности двигателя, разгонная динамика автомобиля, необходимая для того, чтобы быстро вставать в общий поток машин и преодолевать подъемы в гору, зависит от величины максимального крутящего момента. Чем больший крутящий момент передается на ведущие колеса и чем шире диапазон оборотов двигателя, в котором он достигается, тем увереннее авто ускоряется и преодолевает сложные участки дороги.

Существует несколько способов решения данной проблемы: Турбина с изменяемой геометрией (VNT – турбина) обеспечивает оптимизацию потока отработавших газов за счет изменения площади входного канала. Турбины с изменяемой геометрией нашли широкое применение в турбонаддуве дизельных двигателей. Система с двумя параллельными турбокомпрессорами применяется в основном на мощных V-образных двигателях (по одному на каждый ряд цилиндров).

Принцип работы системы основан на том, что две маленькие турбины обладают меньшей инерцией, чем одна большая. Комбинированный наддув объединяет механический и турбонаддув. На низких оборотах коленчатого вала двигателя сжатие воздуха обеспечивает механический нагнетатель. С ростом оборотов подхватывает турбокомпрессор, а механический нагнетатель отключается.

Относительно новым решением является использование электронаддува. Электронаддув – его отличительной особенностью является то, что привод осуществляется электрическим мотором. Электрический (автомобильный) компрессор – это нагнетатель, приводимый в действие электрическим мотором. В чистом виде (имеется виду привод) его можно встретить довольно редко, потому что обычно используются комбинированные (гибридные) системы. Где электрический и турбо привод работают в паре и дополняют друг друга. Позволяют избежать такого функционального недостатка, как турбояма во время низких оборотов двигателя. Однако данное решение не в полной мере позволяет достичь высокий КПД ДВС.

Предлагается схема реализации электронаддува позволяет более гибко управлять наддувом и более полно использовать энергию отработанных газодвигателя (рис.2). Выхлопные газы, поступающие из выпускного коллектора, используются только для привода лопаток турбины к которой присоединен электрогенератор. Компрессор вращает электродвигатель, питаемый от бортовой сети. При низких оборотах электродвигатель компрессора питается от аккумуляторной батареи и частично от генератора на турбине. Батарея обеспечивает необходимую энергию для

работы компрессора с заданной подачей воздуха даже на малых оборотах. На больших оборотах генератор турбины обеспечивает не только питание электродвигателя наддува, но и заряд аккумуляторной батареи и питание электрооборудование автомобиля. Работа электродвигателя регулируется блоком управления. Данная схема имеет более простую реализацию устройства наддува, гибкое управление процессом наддува и более полное использование энергии выхлопных газов.



Рис. 2

При выборе генератора, предпочтительнее генератор с высоким КПД, который совместим с бортовой электросетью автомобиля. Конструкция генератора должна обеспечивать работу при частоте оборотов 10-30 тыс. мин<sup>-1</sup> и более. По таким показателям подходят генераторы применяемые на малых газотурбинных электростанциях и в авиации. Возможно применение бесщеточных (бесконтактных) индукторных генераторов переменного тока, выполненных по типу, используемых в ДВС.

Рабочая частота вращения нагнетателей составляет около 40...90 тыс. мин<sup>-1</sup>. На пример турбонагнетатель ТРК 10, устанавливаемый на двигатели ЯМЗ-238, работает в диапазоне оборотов ротора 35000...90000 мин<sup>-1</sup>. Электродвигатель нагнетателя должен работать в широком диапазоне оборотов. Широко используются в промышленности высокоскоростные шпиндели имеют скорость вращения шпинделя — от 20000 до 120000 мин<sup>-1</sup>; мощность — от 0,10 до 19 кВт. Большинство электрошпинделей реализованы на основе асинхронных двигателей переменного тока. Частота вращения таких двигателей определяется по формуле:

$$n = \frac{60 \cdot f}{p},$$

где  $n$  - число оборотов в мин<sup>-1</sup>;  $f$  - частота питающей электросети, Гц;  $p$  - число пар полюсов статора.

При числе пар полюсов равном 1 частота напряжения питающего электродвигатель должно меняться в пределах от 300 до 2000 Гц.

Величина питающего напряжения электродвигателя так же может быть выбрана исходя из экономических и технологических ограничений в диапазоне от напряжения бортовой сети автомобиля до нескольких сот вольт. Реализация инвертора с частотным регулированием на современной элементной базе является тривиальной задачей.

Предлагаемый вариант электронаддува позволяет реализовать оптимальную характеристику работы нагнетателя и двигателя в каждом конкретном случае применения, в целом повысить КПД двигателя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. <http://znanieavto.ru>.
2. <http://autotopik.ru>.
3. <http://systemsauto.ru> .
4. <http://turbokom.ru/teh-centr/141-istoriya-nadduva-i-nagnetatelej-kompressorov>.
5. [http://remserv.ru/cgi/download/5\\_1999\\_44-50.pdf](http://remserv.ru/cgi/download/5_1999_44-50.pdf).

# СЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАШИНЫ И НАЗЕМНЫЙ ТРАНСПОРТ»

УДК 629.331

## АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ПРОГРЕВА ДИЗЕЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ АВТОМОБИЛЯ В УСЛОВИИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

**С.Е. Багров, И. С. Басалов**

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются показатели работоспособности дизельного агрегата в условиях низких температур, диагностируется динамика данных показателей на примере реального двигателя и на их основании формируется заключение.*

***Ключевые слова:** Ресурс, двигатель, температура, турбокомпрессор, цилиндропоршневая группа.*

## THE ANALYSIS AND DEFINITION OF THE OPTIMUM MODE OF WARMING UP OF THE DIESEL ENGINE OF THE CAR IN THE CONDITION OF LOW TEMPERATURES

**S.E. Bagrov, I.S. Basalov**

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Teacher

Yaroslavl State Technical University

*Indicators of operability of the diesel unit in the conditions of low temperatures are considered, dynamics of these indicators on the example of the real engine is diagnosed and on their basis the conclusion is formed.*

***Keywords:** Resource, engine, temperature, turbocompressor, tsilindroporshnevyy group.*

Забота об экологии во многих странах привела к тому, что прогревать дизельный автомобиль запрещено на законодательном уровне. Более того, в руководстве по эксплуатации сами производители автомобилей рекомендуют сразу начинать движение и греть мотор на

ходу. Вполне очевидно, что ресурс агрегатов был попросту отодвинут на задний план, так как в развитых странах обновление модельного ряда происходит приблизительно 3-4 года, а этот срок (100-150 тыс. км) двигатели вполне выхаживают.

Что касается увеличения ресурса дизельного мотора, его особенности топливопередачи и принципа воспламенения рабочей смеси от сжатия определенно требуют прогрева силовой установки перед поездкой.

Как утверждают производители, системы топливного впрыска современного дизеля позволяют двигаться сразу после запуска двигателя, распыл топлива в цилиндрах реализован так, что солярка не смывает масляную пленку с поверхности гильз. Предпусковые подогреватели, свечи накала и другие решения созданы для облегчения запуска, но эффективность распыла топлива дизельными форсунками все равно зависит от выхода ДВС на рабочие температуры.

Стоит учитывать, что прогрев дизельного двигателя не отличается равномерностью. Элементы ДВС выполнены из металла и сплавов алюминия (КШМ, цилиндры, поршни, валы и т.д.). Как известно, при нагреве тело расширяется, а от материала изготовления зависит время нагрева и коэффициент расширения. Получается, только после выхода мотора на рабочие температуры устанавливаются оптимальные тепловые зазоры, трущиеся пары смазываются должным образом. По этой причине немедленное начало движения и дополнительные нагрузки на холодный двигатель сокращает его ресурс.

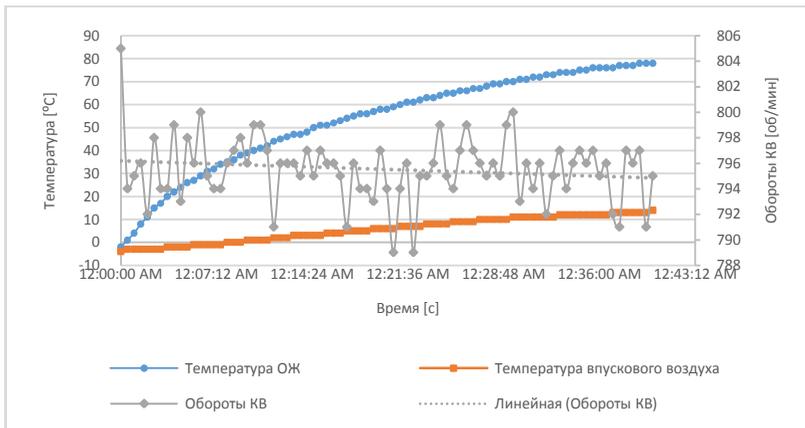
Конструктивные особенности дизелей сравнительно с бензиновыми моторами предполагают уменьшенные зазоры, которые присутствуют между стенкой цилиндра и поршнем. ДВС на солярке имеют высокую степень сжатия, что также означает серьезные нагрузки на цилиндропоршневую группу при «холодном старте».

Интенсивность изнашивания деталей минимизирует моторное масло. После холодного запуска эффективная работа системы смазки начинается с момента создания необходимого давления в системе, а этот процесс занимает чуть менее минуты.

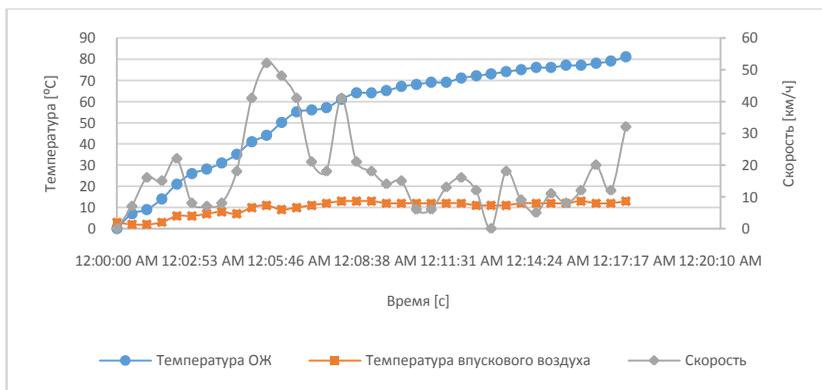
Для того, чтобы ответить на вопрос, каким будет оптимальный вариант прогрева дизельного двигателя была отслежена динамика прогрева двигателя TD4 SE, объемом 2.0 л с турбонадувом (без работы систем предварительного прогрева) автомобиля Land Rover Freelander II (2009 г. выпуска) при температуре воздуха  $-5^{\circ}\text{C}$  в двух вариантах: на холостом ходу до полного прогрева (рис. 1) и в режиме немедленного начала движения (рис. 2).

На графике (см. рис. 1) видно, что вследствие высокого КПД двигатель при пуске не обладает повышенными оборотами и соответственно

расходом топлива (0,79 л), это делает прогрев весьма долгим. Минимальные обороты холостого хода означают низкое давление масла в системе смазки двигателя, что может привести со временем долгого простоя к частичному масляному голоданию.



**Рис. 1. График зависимости динамики изменения показателей двигателя TD4 SE от времени на холостом ходу**



**Рис. 2. График зависимости динамики изменения показателей двигателя TD4 SE от времени в режиме немедленного начала движения**

В данном случае автомобиль двигался со средней скоростью 17,46 км/ч (при средних оборотах в 1236 об/мин) и прошел путь до пол-

ного прогрева равный 5 км, при этом было затрачено 1,1 л дизельного топлива. Хотя двигатель достиг рабочей температуры всего за 17 минут данный метод прогрева является губительным для турбокомпрессора. Ресурс работы «турбины» дизельного двигателя напрямую связан с качественной подачи разогретого моторного масла.

В итоге, по полученным данным при температуре воздуха до минус 10 °С оптимальным вариантом для дизельного двигателя будет прогрев ОЖ до 5-10 °С что в данном случае составляет 1,5-2 мин на холостых оборотах и последующее движение на низких оборотах КВ до 2000 об/мин. Данный способ способствует установлению равномерного и полноценного сгорания топлива в камере сгорания, среднего показателя расхода топлива, стабилизации нагрузок в цилиндропоршневой группе и промасливания всех необходимых механизмов в подкапотном пространстве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Land Rover: Руководство по эксплуатации / Опубликовано отделом Technical Communications компании Land Rover. 2009. 303 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ПЕРЕВОЗОК МЕЖДУ РОССИЕЙ И КИТАЕМ**

**А.Н. Белов, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматривается целесообразность автомобильных перевозок между Россией и Китаем, приводятся примеры и строится приблизительный маршрут.*

*Ключевые слова:* трасса, внутренний валовый продукт

## **A STUDY OF THE APPROPRIATENESS OF ROAD TRANSPORT BETWEEN RUSSIA AND CHINA**

**A.N. Belov, A.E. Lebedev**

Scientific Supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article discusses the feasibility of road transport between Russia and China, provides examples and construct the approximate route.*

*Keywords:* trail, gross domestic product

Наша страна кроме обладания огромными природными ресурсами имеет еще одно абсолютно неосвоенное природное богатство. Кроме нефти, газа, алмазов, золота и других полезных ископаемых, Россия обладает огромной территорией с уникальным географическим положением. Протянувшись поперек глобуса, Россия единственная страна, пересекающая весь Евразийский континент с востока на запад, от Тихого океана до морей Атлантического океана (Черное, Балтийское) и до всех морей Северного Ледовитого океана. Таким образом, Российская Федерация имеет самое лучшее в мире географическое положение для торговых и экономических связей.

Посмотрите на карту- вот крошечная Панама с внутренним валовым продуктом всего 34,5 млрд долларов, но какое высокое место она занимает в международном рейтинге! И все благодаря каналу, соединившему два океана. Благодаря ему она стала великой транспортной державой. Разумеется, этот канал построен за счет иностранных концессионеров и львиную долю прибыли получают они, но даже при всем при этом этот канал кормит и одевает всю страну.

Вот Египет - владелец Суэцкого канала, благодаря ему он стал мощной средиземноморской державой. Теперь все пароходы идут не вокруг Африки, а через Суэцкий канал, принося Египту немалые доходы. Другие страны тоже стараются использовать свое географическое положение- Польша, Литва, Белоруссия. Имеют стабильные валютные доходы от транзита автотранспорта через свои территории. В результате Польша занимает 37 место по уровню жизни населения, Россия лишь 67.

Россия тоже могла бы стать ведущей транспортной державой мира, мостом между двумя самыми развитыми индустриальными регионами мира Азией и Европой. Восточные границы РФ соприкасаются с КНР, КНДР, Японией, совсем близко Южная Корея. Западные границы – это Финляндия, Норвегия. Польша (Калининградская обл.), Грузия.

Но для этого надо построить трансконтинентальную автомагистраль от границ Китая до Бреста и Мурманска. Конечно, морской транспорт считается более дешевым, чем автомобильный, но давайте не будем забывать, что мы живем в 21 веке, когда почти все решает время, скорость, мобильность. Сколько идет один контейнер из центрального Китая до центра Франции. Сначала его везут до порта Гуанчжоу, там он ждет своей очереди, наконец его грузят на корабль и около месяца он плывет на пароходе до Гавра и все это время его жарит солнце, болтают шторма и волны. Потом его разгружают в порту, где его еще раз перегружают на железнодорожную платформу, и он едет до парижского терминала и уж там его грузят на трейлер и везут потребителю. Итого четыре перегрузки, около месяца в пути. Автотранспортом можно доставить товар от заводского конвейера прямо к дверям потребителя, без всяких хлопот и за несколько дней! Железнодорожный «шелковый путь» вообще бесперспективен и не выгоден для РФ. Кроме того, строительство такой трансконтинентальной магистрали будет очень выгодно РФ, не только по экономическим, но и политическим аспектам. Разумеется, осуществление такого проекта потребует привлечение капитала всех заинтересованных стран. Связать экономики КНР и РФ конечно нельзя и не получится, но объединить их потенциалы, удастся безусловно. Китай из страны соперника,

потенциального противника, станет союзником и партнером России. А у России появится возможность стать одной из первых экономик мира.

Итак, наше отставание понятно даже без привычного сравнения показателей на душу населения. И вот теперь становится понятным вся насущная необходимость и первоочередность строительства этой магистрали. Очевидно, после ввода в эксплуатацию этой дороги, прекратится падение наших экономических показателей, и мы получим их рост или даже скачок. Россия может разбогатеть без особых напряжений и затрат. Наступит долгожданное улучшение инвестиционного климата. Появятся надежные и крепкие предпосылки для развития промышленности в ранее недоступных, но богатых полезными ископаемыми районах. Некогда забытые и брошенные, депрессивные области расцветут и разбогатеют.

Вне зависимости от всяких биржевых и рыночных изменений, эксплуатация дороги будет приносить стабильную или даже все возрастающую прибыль. Экономика страны уже не будет зависеть от колебаний на цены нефти и газа. Мы слезем с этой проклятой нефтяной иглы окончательно и навсегда.

Дорога - это неиссякаемый источник доходов и неснижаемый фактор развития. Кроме всего прочего, строительство дороги поможет решить проблемы занятости населения. Возникнут десятки тысяч рабочих мест на АЗС, СТО, кемпингах, снегоуборочных и мусороуборочных компаниях. Будут построены и оснащены всем необходимым- мастерские, гостиницы, медпункты и т.д.

Магистраль будет построена в обход населенных пунктов, но иметь съезды во все крупные и мелкие города, чтобы при необходимости контейнеры с грузом могли быть доставлены прямо к порогам потребителей, непосредственно адресату, а не куда-нибудь в загородный терминал.

Разумеется, Российской Федерации, такую транснациональную трассу построить будет сложно, да и нецелесообразно. Поэтому для ее строительства, должна быть создана концессия, куда войдут в разных долях госпредприятия КНР, КНДР, Японии, Южной Кореи. При взаимовыгодных условиях сюда могут войти Монголия и Киргизия, Казахстан.

По сути дела, эта концессия должна стать государством в государстве. Эта транснациональная корпорация должна иметь свои банки, таможни, службу охраны, аварийные бригады, службу спасения, медицинские учреждения и даже ДПС.

Концессия должна ориентироваться на самые кратчайшие сроки строительства. Поэтому она должна вестись одновременно на всем протяжении трассы и круглосуточно.

Предположительно эту трассу надо проложить севернее транссибирской магистрали. Примерно так: Владивосток, Хабаровск, Амурская область, Улан-Удэ, Чита, Иркутск, Красноярск, Барнаул, Новосибирск, Омск, Тюмень, Екатеринбург, Пермь, Татария, Ярославль, Московская область, Смоленск, Брест. С ответвлениями на Мурманск и на Ленинградскую область- Выборг, Торфяновка.

После ввода дороги в эксплуатацию, именно здесь следует применить самые передовые технологии: компьютерный контроль скорости и ПДД на всей протяженности пути. Беспилотный транспорт должен стать приоритетным направлением развития этой супермагистрали. Надо предусмотреть организацию терминалов для создания беспилотных автопоездов. Мы должны в этом направлении опередить и Америку, и Европу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ELHOW [Электронный ресурс]. URL: <https://elhow.ru/ucება/opredelenija/m/chto-takoe-magistral>  
Дата обращения: 19.01.2017
2. Freeppt4u [Электронный ресурс]. URL: <http://freeppt4u.com/documents/7843/rossiya-v-atr-perspektivy-integratsii-melamed-igor-ilich.ppt?!=ru> Дата обращения: 18.01.2017
3. INFOUROK. [Электронный ресурс]. URL: [https://infourok.ru/prezentaciya\\_gosudarstvennaya\\_territoriya\\_rossii-113616.htm](https://infourok.ru/prezentaciya_gosudarstvennaya_territoriya_rossii-113616.htm) Дата обращения: 18.01.2017

## **СПОСОБЫ ЭКСПРЕСС МЕТОДОВ ЗАМЕРОВ ОБЪЕМА СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ**

**А.А. Ватагин, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются распространенные способы замера объема (массы) сыпучих материалов, используемых в настоящее время в различных отраслях промышленности. Произведен сравнительный анализ изложенных в статье методов оценки.*

**Ключевые слова:** сыпучие материалы, объем, масса, экспресс-метод, плотность, взвешивание

## **METHODS EXPRESS METHOD MEASURING THE VOLUME LOOSE MATERIALS**

**A.A. Vatagin, A.E. Lebedev**

Scientific Supervisor - A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses methods common measurement volume (mass) bulk materials currently used in various industries. A comparative analysis set out in Article valuation techniques.*

**Keywords:** bulk materials, volume, mass, rapid method, density, weighing

Оценка количества сыпучих сред, находящихся в емкости, таре или на некоторой поверхности является одной из наиболее необходимых и востребованных операций во многих отраслях промышленности. Однако, несмотря на кажущуюся простоту замера, данная задача чрезвычайно сложна и во многих случаях неосуществима. Причинами этого является то, что зачастую емкости или тара с сыпучими компонентами, поставляемые заказчику, содержат меньшее количество материала, чем заявлено.

В случае дорогостоящих материалов это приводит к существенным потерям. Наибольшие трудности возникают, когда сыпучий компонент находится в кузове самосвала, а еще хуже, когда уже высыпан на землю, поверхность которой практически всегда неровная. Очень часто недобросовестные поставщики завышают объем поставляемого материала засыпкой с «горкой», размер которой трудноопределим, наращиванием или срезанием бортов кузовов и т.д. Взвешивание автомобиля или груза также не решает проблемы, так как известны случаи добавления воды или других веществ в кузов, крепления к его днищу различных предметов, повышающих массу, и т.д. В связи с этим разработка экспресс методики оценки количества сыпучих сред является актуальной.

Рассмотрим основные методы оценки количества сыпучих сред. Одним из наиболее простых способов является геодезическая съемка при помощи электронного тахеометра — устройства для измерения расстояний и угловых координат. Основным недостатком данного вида замера является невысокая точность и скорость измерений.

Кроме геодезической съемки достаточно часто применяется лазерное сканирование. Этот метод является бесконтактной технологией 3D-измерения поверхностей. Достоинства этого метода состоят в высокой детальности, скорости и точности измерений.

Достаточно часто в качестве приборов для измерения количества сыпучих сред используют датчики уровня, которые делятся на сигнализаторы и уровнемеры. Первые предназначены для получения сигнала при достижении материалом заданного уровня. Уровнемеры выдают сведения об уровне сыпучего компонента непрерывно или периодически. Уровнемеры также бывают контактного и бесконтактного типа.

Визуальный метод определения количества сыпучих сред является самым быстрым, но неточным. В этом случае приборы и специальные устройства не применяются, от замерщика требуются только определённые навыки, а значит влияние человеческого фактора очень существенно. Такой способ подходит для любого производства, где точность не является главным критерием.

Теоретический расчет состоит в вычислении разницы количества, поступающего и вывозимого сыпучего. Данный метод является достаточно точным практически для любого производства.

Существуют также способы, основанные на использовании рентгеновского излучения. В данном способе первичное рентгеновское излучение формируют при помощи панорамного генератора, позволяющего получать мощное излучение.

В таблице 1 представлено сравнение существующих методов (максимальное значение 10 баллов).

**Таблица 1. Сравнение существующих методов измерения объема сыпучих материалов**

	Геодезическая съёмка	Наземное лазерное сканирование	Датчики уровня сыпучих материа- лов	Теоретический расчет	Рентген
Периодичность	5	5	6	9	6
Точность	7	10	8	5	7
Оперативность	8	7	6	9	3
Трудозатратность	8	9	3	10	4
Стоимость	7	10	10	3	3

Проведенный обзор существующих способов замера объема сыпучих материалов показал, что в настоящее время имеется много разнообразных способов, как контактных, так и бесконтактных. Каждый из способов по-своему имеет свои достоинства, хоть и не лишен недостатков. Использование того или иного способа обусловлено критериями, указанными в таблице 1, а также объемами сыпучих материалов. Существующие изобретения в большей степени относятся к стационарному, поэтому целью будет являться создание устройства и метода по экспресс оценке объема (массы) сыпучих материалов, которые можно использовать для оценки объемов или масс сыпучих грузов в кузове автомобиля или в других емкостях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев А.Е.* Метод оценки коэффициента неоднородности смесей сыпучих сред / А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев, А.А. Петров [Электронный ресурс] // Инженерный вестник Дона. 2014. №3. Режим доступа: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2556](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2556).
2. Пат. 2529648 РФ, МПК G01N9/00. Способ и устройство для радиационного измерения плотности твердых тел / М.В. Глебов. Опубл. 27.09.2014.
3. *Перфилов В.Ф.* Геодезия / В.Ф. Перфилов, Р.Н. Скогорева, Н.В. Усова. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2006. 350 с.
4. Наземное лазерное сканирование / В. А. Середович [и др.]. Новосибирск: СГГА, 2009. 261 с.

## **ИЗУЧЕНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ И АНАЛИЗ НЕИСПРАВНОСТЕЙ АКПП AW 60-40LE**

**М.Ф. Воронин, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский Государственный Технический Университет

*В статье рассматриваются особенности конструкции АКПП AW 60-40LE, приводятся основные неисправности и методы их устранения.*

***Ключевые слова:** коробка передач, гидротрансформатор, соленоид, муфты, шестерни.*

## **STUDY DESIGN FEATURES AND AUTOMATIC FAULT ANALYSIS AW 60-40LE**

**M.F. Voronin, A.E. Lebedev**

Scientific Supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*This article discusses the design features automatic AW 60-40LE, are the main problem and ways to address them.*

***Keywords:** gearbox, torque converter, solenoid, coupling, gears.*

Коробка передач в автомобиле предназначена для изменения крутящего момента, для передачи мощности от двигателя к колесам, позволяет работать двигателю в наиболее эффективном диапазоне мощности. При автоматической трансмиссии водителю не нужно выбирать передачи и переключать их, компьютер сам с помощью датчиков, определяет необходимую передачу и передаёт соответствующий сигнал на включение или переключение.

Для изучения конструктивных особенностей АКПП был разработан и изготовлен стенд, в основе которого используется АКПП AW 60-40LE.



**Рис.1**

Проведя разборку и изучив документацию, на данном агрегате было установлено, что АКПП AW 60-40LE состоит из шестерен и рычагов, которые передают мощность от двигателя к колесам автомобиля, устанавливая ту передачу, которая наиболее подходит для данной скорости движения.

Картер АКПП изготавливают из алюминиевого сплава. В центре трансмиссии три набора шестерен планетарной передачи. Внутри большей шестерни вращаются меньшие шестерни. Первый набор шестерен называется главной передачей, он согласует скорость двигателя и скорость вращения колес автомобиля. Набор шестерен главной передачи соединен с дифференциалом, который позволяет колесам вращаться с разной скоростью, и позволяет машине поворачивать. Затем в коробке установлена опора муфты переднего хода с выступающей частью, называемой упором блокиратора. Тяга привода соединяет рычаг блокиратора с упором блокиратора, который включает передачу, останавливающую машину.

Далее идут пять муфт. Муфты позволяют либо шестерням вращаться, либо блокируют их.

Благодаря муфте переднего хода машина движется вперед, при включении передней скорости, с помощью остальных двух наборов планетарных шестерен, которые называют входным и обратным редуктором. Далее следует две муфты, которые устанавливаются одновременно. Муфта наката управляет входным и обратным редукторами, которая позволяет автомобилю двигаться накатом на низкой передаче, и постепенно тормозит машину на более высокой передаче, когда водитель снимает ногу с педали акселератора. Вторая муфта, которая блокирует оба редуктора, в результате чего - снижение скорости не происходит, называется прямой.

Следующей в коробке устанавливается реверсивная муфта, при включении заднего хода она вращает шестерни заднего хода, позволяя машине ехать назад. Последняя же муфта в наборе называется второй муфтой, она использует входной и обратный редукторы, чтобы переключать трансмиссию на вторую, третью четвертую передачи. Далее идет набор электроники, управляющей АКПП, подключаемый к системам автомобиля при помощи электропроводки.

Приводная цепь, соединяет две звездочки, что создает связь с шестернями АКПП и гидротрансформатором. Гидротрансформатор - устройство, которое передает мощность от двигателя на трансмиссию. Звездочки и главная передача превращают скорость двигателя в соответствующую передачу.

Компьютер управления автомобилем приказывает гидравлической системе управления, переключать передачи по мере необходимости.

Компьютер заставляет соленоид открыть нужный распределительный клапан. Гидравлическое давление приводит в действие муфту соответствующих планетарных шестерен. Система сбрасывает гидравлическое давление, чтобы отключить муфту и заблокировать шестерни.

Механизм переключения: распределитель с ручным управлением подключается к рычагу блокиратора. Рычаг переключения скоростей перемещает рычаг блокиратора, который заставляет клапан направлять гидравлическое давление соответствующим образом.

Выходной вал или привод – это стальная штанга, она передает мощность трансмиссии от главной передачи на одном конце АКПП к переднему колесу со стороны водителя на другом конце.

Пружины исполнительного механизма и часть гидравлической системы управления, которые помогают плавно включать и отключать муфты.

Система трубок – распределительный клапан направляет жидкость по этим трубкам к разным муфтам. Гидротрансформатор вращает стержень, который поворачивает звездочку и приводную цепь.

Короткий вал – стальной стержень, который передаёт мощность трансмиссии от главной передачи и дифференциала на переднее колесо со стороны пассажира.

**Таблица 1. Неисправности АКПП AW 60-40LE и их устранение**

Признак неисправности	Причина неисправности	Способ устранения неисправности
Движение автомобиля при положении рычага выбора диапазона в положении «Р»	Нарушение регулировок механизма переключения передач, неисправность компонентов механизма переключения передач	Выявить и заменить неисправные детали, произвести регулировку в соответствии с инструкцией по эксплуатации автомобиля
Индикатор передачи на приборной панели не соответствует положению рычага выбора диапазона		
Запуск двигателя происходит при установке рычага выбора диапазона в положения, отличные от «N» и «P»	Описанные выше проблемы с механизмом переключения передач	
	Нарушение регулировки установленного на коробке включателя пуска	Произвести правильную регулировку включателя пуска
Утечка масла из коробки	Самопроизвольное отворачивание болтов крепления КПП к картеру сцепления, поддона к КПП и т.д.	Подтянуть болтовые соединения
	Износ или повреждение масляных уплотнительных колец (на выходе валов, в месте подключения спидометра и т.д.)	Установить новые уплотнительные кольца
Шум во время работы коробки передач	Пониженный уровень масла в коробке передач	Измерить уровень масла и в случае его нехватки долить его
Самопроизвольное переключение передач		
Затрудненное переключение передач		
Автомобиль не движется при любых положениях рычага выбора диапазона		
Не происходит переключение на пониженную передачу при отпуске педали газа	Нарушение регулировок или повреждение элементов (тяг, рычагов, тросов) привода дроссельной заслонки	Произвести визуальный осмотр, выявить и заменить поврежденные детали, правильно отрегулировать

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Автоблог [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
<http://avtoblogpro.com/poleznye-sovety/princip-raboty-akpp.html>  
Дата обращения: 02.03.2017
2. Авто Альянс [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
<http://www.autoopt.ru/articles/products/5523572/>  
Дата обращения: 02.03.2017

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОДЪЕМНИК С БОЛЬШИМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ

**И.Н. Гончаров, Д.В. Фурманов**

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*В статье представлен функциональный анализ требований, предъявляемых к универсальным подъемникам и опыт проектирования подъемника небольшой грузоподъемности, предназначенного для решения задач малоэтажного строительства, ремонта зданий и выполнения широкой группы монтажных и демонтажных работ.*

**Ключевые слова:** *подъемник, груз, грузоподъемность, высота подъема, подъемное оборудование*

## UNIVERSAL LIFT WITH GREAT FEATURES

**I.N. Goncharov, D.V. Furmanov**

Scientific Supervisor - D.V. Furmanov, Candidate of Technical  
Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The article presents a functional analysis of the requirements for the universal lifts and design experience of lift small capacity, designed for solving problems of low-rise construction, renovation of buildings and execution of a well-rounded group of assembly and disassembly operations.*

**Keywords:** *lift, weight, load capacity, lifting height, lifting equipment*

Лестничные и мачтовые подъемники нашли широкое применение в строительных работах, ремонтных работах и при выполнении монтажных работ различной сложности. При этом, существует большое конструктивное многообразие решений, применяемых для задач обеспечения безопасности, грузоподъемности, высоты подъема и других функциональных показателей, обеспечивающих эксплуатацию оборудования.

Тем не менее, подавляющее большинство мачтовых подъемников спроектированы для обеспечения высокой грузоподъемности, имеют большие затраты времени на монтаж и стоят дорого. Что касается подъемников лестничного типа, то они вообще не производятся в России и ввиду высокой стоимости, используются редко.

Учитывая выше сказанное, можно сделать вывод, что рынок, в лице небольших строительных организаций и частных лиц, испытывает определенные потребности, которые в настоящее время не удовлетворены. В рамках этих потребностей требуется создать грузоподъемное оборудование, соответствующее следующим функциональным параметрам:

- грузоподъемность данного оборудования не должна быть высокой. Учитывая, что поднятый груз на определенной высоте необходимо еще разгрузить, грузоподъемность подъемника должна ограничиваться двумя, тремя сотнями килограммов;

- высота подъема так же не должна быть очень высокой, но должна удовлетворять потребностям при строительстве малоэтажных зданий, доставки мебели и строительных материалов через оконные проемы, находящиеся на относительно небольшой высоте;

- время монтажа и демонтажа должно быть минимальным и занимать не более 20...30 минут. Это обстоятельство связано с удорожанием стоимости рабочей силы, а так же с обеспечением минимизации времени производства работа, так как подъемник может создавать дополнительные помехи для других людей;

- тип поднимаемого груза не должен ограничиваться несколькими наименованиями. Для того, чтобы оборудование было действительно универсальным, на нем должны быть трансформирующиеся платформы, возможность дополнительной установки ковшевого оборудования;

- энергообеспечение оборудования должно быть простым. Для удобства эксплуатации питание должно осуществляться от однофазной сети переменного тока, напряжением 220 В;

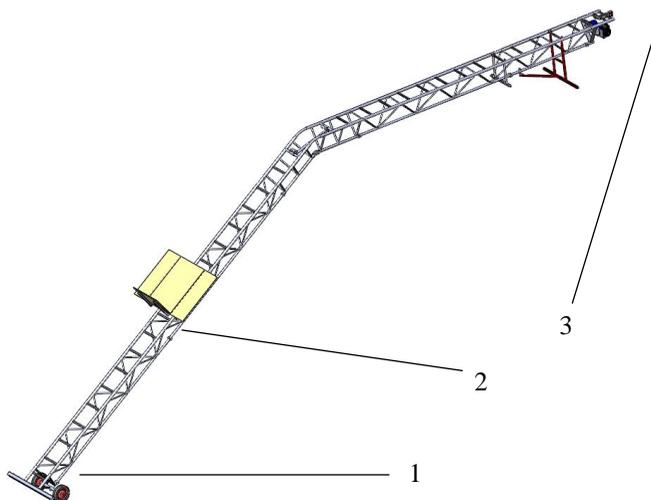
- перебазировка подъемника так же не должна вызывать затруднений. Все разборные конструкции не должны весить более 40 кг и не превышать трех метров в габаритных размерах.

Решение этой группы задач возможно, тем более, что некоторыми зарубежными производителями они были почти решены. На основании анализа спроектирован универсальный подъемник (рис. 1).

Сварная сборная рама 1, состоящая из трех главных, одной вспомогательной и одной гибкой секций способна работать в нескольких положениях. При этом решетчатая конструкция обеспечивает требуемую прочность и жесткость. Вместе с тем, она является достаточно легкой. Трансформируемая платформа 2 способна менять угол наклона и размеры, а легкий механизм подъема 3, который представляет собой промыш-

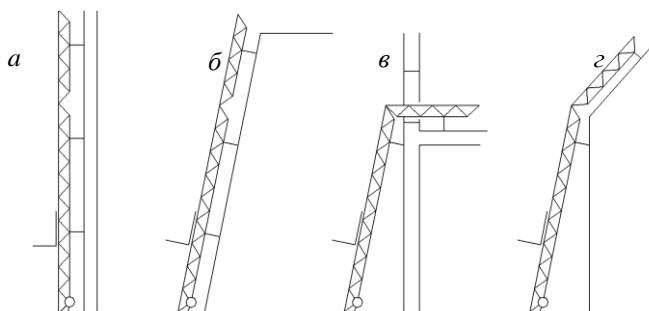
ленную электроталь, грузоподъемностью 250 кг, позволяет устанавливать его на верхней секции без использования лишнего стального каната.

Варианты использования подъемника (рис. 2) также являются широкими. Оборудование может использоваться в строительстве и для бытовых нужд.



**Рис. 1. Наклонный строительный подъемник:**

1- сборная рама; 2 – подвижная платформа; 3 – механизм подъема



**Рис. 2. Возможные схемы использования подъемника:**

*а* – использование как подъемник мачтового типа; *б* – наклонный подъемник;  
*в* – наклонно-горизонтальный подъемник для использования в оконном проеме;  
*г* – наклонный подъемник с переменными углами секций, используемый при работах с кровлей

Не исключены варианты использования в промышленности (например, для монтажа вентиляций и освещения) и в ландшафтном дизайне (при озеленении крутых откосов, для работы с деревьями).

Таким образом, разработано оборудование для решения широкой группы задач, обладающее высокой потребительской ценностью. В настоящее время ведутся работы по изготовлению оборудования. Испытания и опытная эксплуатация покажут, каким будет его будущее.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белецкий Б.Ф.* Строительные машины и оборудование: Учебное пособие / Б.Ф. Белецкий, И.Г. Булгакова. Ростов-на-Дону: Феникс, 2005. 608 с.
2. *Александров М. П.* Подъемно-транспортные машины: Учебное пособие для машиностроителя спец. вузов. М.: Высшая школа, 1985.
3. *Додонов Б.П.* Грузоподъемные и транспортные устройства / Б.П. Додонов, В.А. Лифанов. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1990.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПОДВЕСКИ РАЗЛИЧНЫХ АВТОМОБИЛЕЙ

**Е.В. Горьковой, И.С. Басалов**

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Исследуется жёсткость подвески различных типов автомобилей, с помощью датчика ускорения. Этот датчик показывает ускорения кузова в различных направлениях, которым подвергаются водитель и пассажиры.*

**Ключевые слова:** автомобиль, ускорения, подвеска, конструкция.

## INVESTIGATION OF HARDNESS SUSPENSION OF DIFFERENT CARS

**E.V. Gorkovoy, I.S. Basalov**

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The rigidity of the suspension of different types of cars is investigated using an acceleration sensor. This sensor shows the acceleration of the body in different directions, to which the driver and passengers are exposed.*

**Keywords:** car, acceleration, suspension, construction.

В современном мире каждый человек в большей или меньшей степени пользуется колесным автомобильным транспортом. Общественный транспорт, личные и служебные автомобили - все они должны обеспечивать комфортное и безопасное перемещение людей.

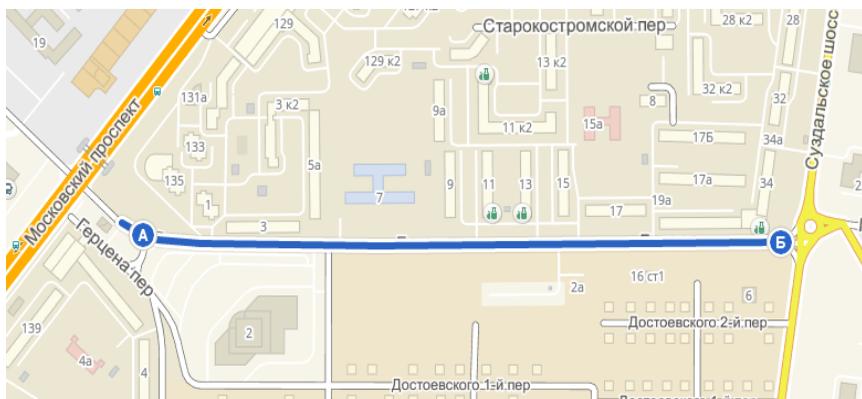
Данная статья отражает первые результаты работы в рамках выпускной квалификационной работы бакалавра по исследованию влияния жесткости и конструкции автомобильной подвески на комфорт водителя и пассажиров.

При движении автомобиля на него действуют множество сил, вызывающих ускорение кузова в различных направлениях. Большая часть этих сил передаются через ходовую часть автомобиля. Существует мало

исследований, которые бы показали величины ускорений, которым подвергаются водитель и пассажиры, на автомобилях с различными типами подвесок, с различными настройками подвески. Тема представляется важной, поскольку даже очень ровные дороги на самом деле имеют изгиб по многим направлениям, да и сама Земля мало похожа на бесконечную плоскость.

Для исследования использовался видеорегистратор с датчиком ускорения (G-Sensor) и автомобиль. Эксперимент проводился на улице Гоголя, на участке дороги от перекрестка с ул. Московский пр-т, до пересечения с Суздальским шоссе (рис.1). Этот участок дороги выбран из-за большого изобилия различного типа рельефа (ямы, «лежачие полицейские», углубления).

В эксперименте участвовал автомобиль Volkswagen Polo седан 2013 года выпуска. У данного автомобиля передняя независимая подвеска типа МакФерсон, а задняя полузависимая с торсионной балкой. Величины ускорений снимались при помощи видеорегистратора Mio MiVue 518. У данного регистратора есть встроенный gps приемник и датчик ускорения по трем взаимоперпендикулярным осям. Показания записываются с периодичностью в 1 секунду. Для сокращения возможной ошибки, маршрут проезжали 3 раза со скоростью 35-40 км/ч.



**Рис. 1. Маршрут испытания**

Обработав данные с видеорегистратора, получены продольные ускорения по оси X, поперечные по оси Y, и вертикальные по оси Z. Вычислив средние значения по результатам трех заездов, построены графики зависимости ускорения от времени.

Графики представлены на рис. 2-4.



**Рис. 2. Продольные ускорения по оси X**



**Рис. 3. Поперечные ускорения по оси Y**



**Рис. 4. Вертикальные ускорения по оси Z**

По данным графиков можно определить по модулю средние и максимальные значения ускорений по осям:  $X_{\text{cp}} = 0,63 \text{ м/с}^2$ ;  $Y_{\text{cp}} = 1,50 \text{ м/с}^2$ ;  $Z_{\text{cp}} = 1,12 \text{ м/с}^2$ ;  $X_{\text{max}} = 3,63 \text{ м/с}^2$ ;  $Y_{\text{max}} = 5,49 \text{ м/с}^2$ ;  $Z_{\text{max}} = 4,91 \text{ м/с}^2$ .

Лишь проведя исследования на других автомобилях с разными типами подвесок, можно будет сравнить ускорения, и сделать четкие выводы о том, какая конструкция подвески более энергоемкая и где лучше всего эксплуатировать данный автомобиль. В дальнейшем исследовании будут участвовать автомобили Лада Ларгус (по типу подвеска аналогична Polo Sedan, но с другими настройками) и Renault Duster (независимая подвеска).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Раймтель Й. Шасси автомобиля конструкции подвесок. М.: Машиностроение, 1983. 328 с.

## **АНАЛИЗ ДОРОЖНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОИСШЕСТВИЙ В ЯРОСЛАВСКОЙ ОБЛАСТИ**

**Т.А. Денисова, В.А. Зюзин, С.Г. Кондаков**

Научный руководитель – С.Г. Кондаков, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассмотрена динамика количества дорожно-транспортных происшествий в Ярославской области, количество ДТП по вине молодых водителей.*

**Ключевые слова:** дорожно-транспортные происшествия, Ярославская область, количество погибших в ДТП, автошкола, аварийность на дорогах.

## **THE ANALYSIS OF THE ROAD ACCIDENTS IN THE YAROSLAVL REGION**

**T.A. Denisova, V.A. Zyuzin, S.G. Kondakov**

Scientific Supervisor – S.G. Kondakov, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article describes the dynamics of the number of road accidents in the Yaroslavl region, the number of accidents caused by young drivers.*

**Keywords:** traffic accident, Yaroslavl region, number killed in traffic accident, driving school, accidents on the roads.

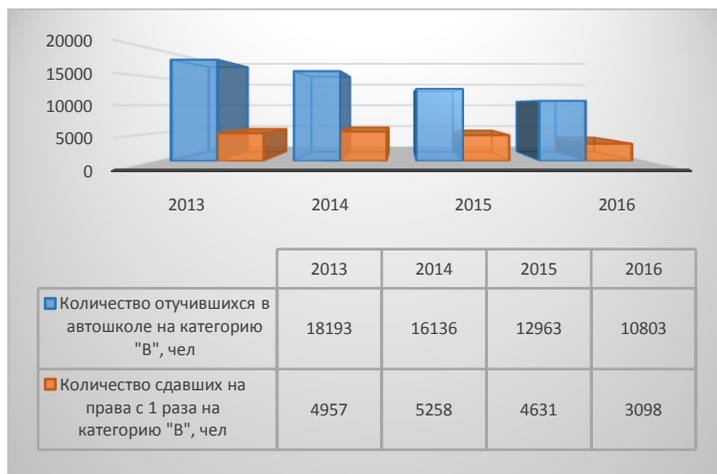
С каждым годом растёт количество автомобилей, что ведет к увеличению интенсивности движения. В связи с этим фактом встает вопрос: как сделать уменьшить количество аварийных ситуаций на дороге?

Подходя к этому вопросу Правительство РФ каждый год вводит поправки в правила дорожного движения и в работу автошкол. Например, 5 ноября 2013 года вступил в силу закон о запрете самоподготовки водителей или так называемой сдачи на права экстерном. Но за отказ от самоподготовки водителей велась нешуточная борьба. Одно время сдачу экстерном на права отстаивало ГАИ, что, по мнению экспертов, было связано с коррупцией. С другой стороны, был резкий рост аварийности со стажем до 3 лет (в 2012 году было зарегистрировано на 11% ДТП по вине

молодых водителей больше чем в 2011). Но это были не все проблемы того времени. В это время вели свою деятельность так называемые «серые» автошколы, которые обещали за небольшую плату, по сравнению с официальными автошколами, научить начинающего водителя необходимым навыкам вождения и теоретическим знаниям для сдачи на права. В новом законе автошколы должны были выдавать свидетельство об ее окончании, так как без данного свидетельства запрещено сдавать в ГАИ, а все «серые» автошколы не имели лицензии (до 2013 года она не требовалась автошколам). Вследствие этого они ушли в прошлое.

Так же с 1 сентября 2016 года в правилах дорожного движения появился новый термин «опасное вождение». Оно включает в себя: невыполнение требования уступить дорогу при перестроении; перестроение при интенсивном движении; несоблюдение безопасной дистанции и бокового интервала; резкое торможение; препятствие обгону. С 1 сентября 2016 года вступило в силу еще одно интересное нововведение изменение в правилах сдачи экзаменов в ГАИ.

На рис. 1 мы видим, что количество отучившихся в автошколе на категорию «В» с каждым годом уменьшается, а процент сдавших с первого раза от общего числа отучившихся составляет: в 2013 году – 27%; в 2014 году – 33%; в 2015 году -36 %; в 2016 году – 28%. Как мы видим в 2014 и 2015 году наблюдается рост получивших права с 1 раза, а в 2016 году наоборот уменьшение. Это может быть связано с ужесточением правил сдачи экзаменов с 1 сентября 2016 г.



**Рис. 1. Количество отучившихся в автошколе и сдавших на права с первого раза за последние 4 года в Ярославской области**

На рис. 2 видно, что в период с 2013 по 2014 год количество ДТП с участием молодых водителей и общее количество ДТП уменьшается.

Из рис. 3 видно, что количество дорожно-транспортных происшествий в период с 2009 по 2014 год постепенно уменьшается. За данный период оно уменьшилось примерно на 11%, количество погибших за этот же период уменьшилось на 9%, но если мы сравним 2010 и 2014, то количество погибших увеличилось на 8%. Количество раненых в ДТП также уменьшается в период с 2009 по 2014 года оно уменьшилось на 10%.

2000		
	2013	2014
■ Количество ДТП по вине водителей сдавших на права экстерном со стажем до 3 лет, чел	40	20
■ Количество ДТП по вине водителей со стажем до 3 лет	252	158
■ Общее количество ДТП в Ярославской области	1987	1982

**Рис. 2. Общее количество ДТП и количество ДТП с участием молодых водителей в Ярославской области в период за 2013-2014 года**

	2009	2010	2011	2012	2013	2014
■ Количество ДТП в Ярославской области	2224	2147	2084	2078	1987	1982
■ Погибло человек	303	254	285	284	262	276
■ Ранено человек	2690	2632	2588	2659	2410	2444

**Рис. 3. Общее количество ДТП в Ярославской области с числом раненых и погибших**

Каждый день на дорогах из-за человеческой невнимательности, несоблюдения правил дорожного движения, порой и просто из-за того, что мы куда-то торопимся, погибают люди. Каждый год принимаются поправки в правила дорожного движения. Приведут ли они к снижению дорожно-транспортных происшествий покажет время.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Госавтоинспекция МВД России [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gibdd.ru/> (дата обращения: 27.02.2017).

## **ИЗМЕРЕНИЕ РОВНОСТИ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАТЧИКА УСКОРЕНИЯ**

**М.Г. Дратцев, И.С. Басалов**

Научный руководитель – И.С. Басалов, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Исследуются значения трех взаимно перпендикулярных ускорений, воздействующих на автомобиль в движении, для определения ровности дорожного покрытия.*

***Ключевые слова:** датчик ускорения, автомобиль, ровность дорожного покрытия, методы измерения*

## **MEASUREMENT OF RELIABILITY OF ROAD COVERAGE USING THE ACCELERATION SENSOR**

**M.G. Drattsev, I.S. Basalov**

Scientific Supervisor – I.S. Basalov, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The values of three mutually perpendicular accelerations influencing the car in motion are studied to determine the smoothness of the road surface.*

***Keywords:** acceleration sensor, car, the smoothness of the road surface, methods of measurement*

Ровность дорожного покрытия оказывает значительное влияние на безопасность движения автомобилей. Плавность хода и минимальные затраты мощности достигаются на ровной и гладкой дороге.

Под воздействием различных факторов дорогам свойственно разрушаться, возникают впадины, колеи, трещины, ямы и так далее.

В Российской Федерации существуют требования к дорожному покрытию по ГОСТ 50597-93 «Автомобильные дороги и улицы. Требования к эксплуатационному состоянию, допустимому по условиям обеспечения безопасности дорожного движения», а также методы измерения ровности покрытия ГОСТ 33101-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Покрытия дорожные. Методы измерения ровности». Мето-

ды являются достаточно дорогостоящими (дорогое оборудование), а некоторые еще и недостаточно точными (простейшие рейки и клины).

В данной работе будет представлен новый метод измерения ровности дорожного покрытия, а именно с помощью датчика ускорения - **G-sensor**, имеющий множество преимуществ, а также перспективных возможностей развития данной технологии измерения.

Для начала хотелось бы немного уделить внимания существующим, подтвержденным ГОСТом методам измерения ровности дорожного покрытия.

Первый метод заключается в измерении дорожного покрытия рейкой, длиной 3 метра, с клиновым померником высоты просвета. Данный метод самый простой. Он дает возможность представить визуальный микропрофиль дороги, но не дает достаточной точности, плюс он довольно трудоемкий и затратный по времени.

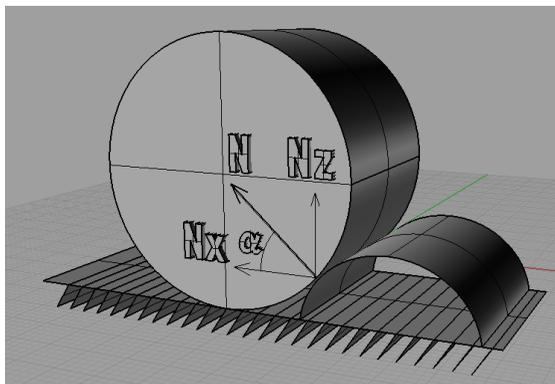
Следующий метод - измерение нивелиром. Нивелир, особенно лазерный исключает человеческий фактор и дает достаточную точность измерений. Однако у него есть большой недостаток - стоимость.

Последний стандартизованный метод - измерение с применением автомобильной установки ПКРС. Установка определяет интенсивность колебаний кузова. На данный момент - это наиболее точный и удобный в хранении данных и построения микропрофиля дорожного покрытия метод. Главный недостаток - цена.

Стоит также упомянуть, что перечисленные инструменты должны проходить обслуживание для обеспечения необходимой точности.

Предлагаемая методика характеристики неровностей заключается в сопоставлении направления и величины вектора ускорения кузова автомобиля при проезде неровностей с величиной этих неровностей. Исследуемый маршрут проезжается на автомобиле, для которого найдена математическая модель поведения кузова на неровностях различной высоты и формы, с фиксацией параметров. Таким образом может быть определен количественный показатель степени неровности дороги, который может характеризовать как весь маршрут (средневзвешенное значение), так и отдельные неровности (мгновенные значения показателя). В общем виде предлагаемый показатель является функцией от скорости и ускорения автомобиля, геометрических параметров неровностей, величины и направления вектора ускорения.

В случае наезда колеса на препятствие, возникает ускорение направленное против хода движения, вызванное силой реакции препятствия на колесо (рис. 1). Если пренебречь упругостью шины, то вектор будет направлен перпендикулярно касательной в точке контакта колеса с препятствием. Соответственно данный вектор можно разложить на два - в продольном направлении  $N_x$  и в вертикальном  $N_z$ .

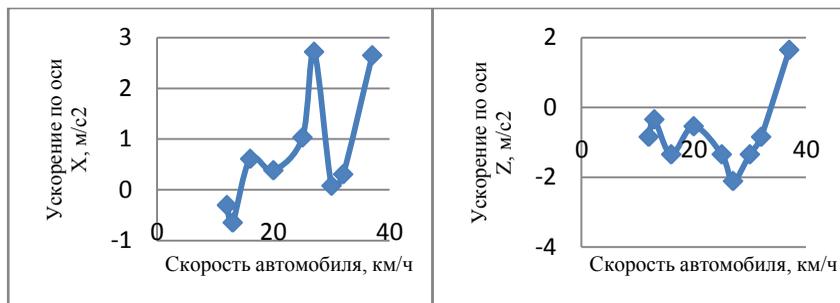


**Рис. 1. Воздействие препятствия на колесо**

Данные силы вызовут соответственно ускорения автомобиля в направлениях их работы, которые будут выражаться в данном случае в замедлении автомобиля  $a_x$  и "подпрыгивании"  $a_z$ . Последняя составляющая в общем векторе ускорения кузова, действующая в поперечном направлении  $a_y$ , будет характеризовать неровности, в которые автомобиль попадает одним колесом. Угол, между вектором силы реакции препятствия и горизонталью, будет определяться величиной неровности и диаметром колеса. Количественно его можно посчитать как  $\text{tg } \alpha = N_z / N_x$ .

В случае работы с ускорениями, необходимо учитывать скорость движения и ускорение автомобиля в момент контакта с препятствием, поскольку данные параметры вносят свой вклад в величину и направление вектора ускорения кузова. Кроме того, необходимо учесть индивидуальные особенности ходовой части автомобиля. Поэтому на первом этапе проведен эксперимент, заключающийся в проезде одинаковой неровности на разной скорости и фиксации ускорения и скорости при помощи видеорегистратора MIO Mivue 518.

У данного регистратора есть встроенный GPS приемник и датчик ускорения по трем взаимно перпендикулярным осям. Прямое назначение датчика ускорения: хранение видео с сильными толчками, возможными при ДТП; а также G-sensor способствует автоэкспертам в определении ускорений и положения автомобиля. Показания записываются с периодичностью в 1 секунду. На рис. 2 представлены графики зависимости ускорений в осях «x» и «z» от скорости автомобиля при наезде на препятствие.



**Рис. 2. Графики зависимости ускорений от скорости автомобиля при наезде на препятствие**

Разрабатываемый метод измерения ровности дорожного покрытия обладает такими важными преимуществами как: цена (видеорегиистратор ~5000 рублей); габариты и масса; скорость измерения и достаточная точность датчика ускорения; перспективное развитие.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 50597-93 Автомобильные дороги и улицы. Требования к эксплуатационному состоянию, допустимому по условиям обеспечения безопасности дорожного движения. М.: Изд-во стандартов, 1993.
2. ГОСТ 33101-2014 Дороги автомобильные общего пользования. Покрытия дорожные. Методы измерения ровности. М.: Изд-во стандартов, 2014.

## **СИСТЕМА ПОДОГРЕВА МАСЛА В АГРЕГАТАХ И УЗЛАХ ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА В УСЛОВИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР**

**С.А. Жишко, Д.В. Лебедев, Б.С. Антропов**

Научный руководитель – Б.С. Антропов, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматривается проблема эксплуатации автомобильного транспорта в регионах с преобладающими низкими температурами. Рассмотрены способы обеспечения рабочих температур масла в узлах и агрегатах. Выделены ключевые проблемы существующих методов.*

**Ключевые слова:** тепловая подготовка, рабочие температуры, редуктор главной передачи.

## **SYSTEM FOR OIL HEATING IN UNITS OF THE VEHICLE IN THE CONDITIONS OF NEGATIVE TEMPERATURES**

**S.A. Zhishko, D.V. Lebedev, B.S. Antropov**

Scientific Supervisor – B.S. Antropov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article discusses the issue of exploitation of automobile transport in the regions with prevailing low temperatures. The methods of providing operating temperatures of the oil in parts and components are analyzed. Key problems of existing methods are identified.*

**Keywords:** thermal preparation, operating temperature, axle gearbox.

В России более 80% территории располагается в зонах с суровыми климатическими условиями. При этом транспортная сеть регионов, в которых преобладают низкие температуры, обеспечивается автомобильным транспортом с конструктивными решениями, аналогичными автомобилям центральных и южных регионов. Несмотря на использование автомобильных жидкостей, адаптированных под данные климатические условия, ряд проведённым исследований показал, что температура масла в

картере коробки переменных передач (КПП) и картере двигателя внутреннего сгорания (ДВС), при эксплуатации автомобилей в зимний период, снижается до уровня плюс 10-15 градусов и более низких значений. В картере моста температура масла может принимать отрицательные значения. Особенно негативный эффект дает сочетание низкой температуры окружающего воздуха, влажности и ветра.

Для эффективной эксплуатации транспортных средств, в регионах с суровыми климатическими условиями довольно сложно обеспечить оптимальный тепловой режим работы большинства узлов и агрегатов, поэтому поддержание необходимой температуры масел в агрегатах в процессе эксплуатации транспортных средств в условиях сурового климата является актуальным.

В настоящее время существуют системы, которые используются для обеспечения подогрева масла в картере двигателя и коробке переменных передач. Однако нет систем, обеспечивающих необходимую температуру масла в редукторе главной передачи.

Также остаётся открытым вопрос о выборе принципа подогрева и конструктивного исполнения оборудования. Существующее в настоящее время, а также предлагаемое в патентах оборудование для подогрева масла в картере двигателя и коробке переменных передач имеют ряд недостатков, из которых можно выделить:

- недостаточную эффективность подогрева;
- пожароопасность;
- трудоёмкость операций подогрева;
- большие размеры оборудования;

На основе проведённого анализа технических изданий и научной литературы, а также поиска в патентных источниках был сделан вывод об актуальности проблемы тепловой подготовки и поддержания теплового режима агрегатов автомобиля.

Авторами настоящей статьи ведётся разработка системы комплексной тепловой подготовки для узлов и агрегатов автомобиля, установка которой возможна на любом типе автомобильного транспорта.

Принципом поддержания рабочих температур масла является нагрев масла посредством теплоэлектрического нагревателя. Подогрев обеспечивается как в картере двигателя внутреннего сгорания и коробке переменных передач, так и в масляном картере редуктора главной передачи.

Применение данной системы позволит снизить затраты на горючие и смазочные материалы за счет увеличения коэффициента полезного действия агрегатов при эксплуатации в условиях низких температур. Создание оптимальных условий для работы агрегата позволяет так же увеличить его ресурс и всей системы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов Е.С.* Техническая эксплуатация автомобиля: Учебник для вузов / Е.С. Кузнецов, В.П. Воронов, А.П. Болдин [и др.]. М.: Транспорт, 1991. 413 с.
2. *Синельников А. Ф.* Автомобильные топлива, масла и эксплуатационные жидкости: Крат. справ. / А. Ф. Синельников, В. И. Балабанов. М.: За рулем, 2003. 174 с.
3. *Кузнецов А.В.* Топливо и смазочные материалы: учеб. пособия для высш. уч. заведений. М.: КолосС, 2007. 199 с.

## О ПРОЕКТИРОВАНИИ ЛЮЛЬКИ ДЛЯ АВТОКРАНА

**М.С. Иващенко, И.С. Тюремнов**

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается проектирование и расчёт элементов люльки для автокрана и её элементов.*

**Ключевые слова:** кран автомобильный, люлька монтажная, проектирование, расчёт.

## ON THE DESIGN OF THE CRADLE FOR THE CRANE

**M.S. Ivashchenko, I.S. Tyuremnov**

Scientific Supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The design and calculation of elements of the cradle for auto crane and its elements are discusses.*

**Keywords:** crane car, cradle assembly, design, calculation.

При выполнении строительных работ часто возникает необходимость выполнения каких-либо действий на фасадах зданий: отделка фасада, установка разнообразных приборов: освещения, охраны и т.д. Для этих целей человек должен присутствовать на определённой высоте снаружи здания. Обеспечить такую возможность может вызов на объект промышленных альпинистов или автовышки. Первый вариант нецелесообразно использовать при небольшой высоте здания, второй же может быть слишком дорог в использовании, так как даже ради простейшей операции придётся оплачивать аренду отдельной машины.

Выходом в данной ситуации может служить повышение интенсивности использования автокранов, которые, как правило, всегда присутствуют на строительных объектах. Данные машины используются не постоянно, а периодически, соответственно, они имеют время простаива-

ния, в которое их и можно использовать для различных высотных работ. Для этих целей можно разработать люльку, которая навешивается на оголовки стрелы автокрана без необходимости демонтажа крюковой подвески.

Для разработки такой конструкции необходимо оценить оптимальную зону её работы, проанализировать нормативные документы по регламентации работ на высоте, требования к данному виду оборудования и выполнить прочностной анализ. Так же необходимо провести анализ конструкций подобного оборудования для того, чтобы оценить необходимый функционал, который будет использован: возможность вращения люльки в плане, возможность изменения и фиксации угла её вертикальной плоскости, возможность дистанционного управления краном с люльки, её необходимые размеры и т.д.

В результате предварительного анализа было принято решение оснастить люльку следующими элементами:

- поворотным механизмом для обеспечения возможности вращения на  $360^\circ$  в плане за счёт червячной пары (рис. 1);



**Рис. 1. Поворотный механизм [1]**

- гидрозамком для обеспечения возможности фиксации угла наклона в вертикальной плоскости (рис. 2);

- узлом крепления с возможностью быстрого монтажа-демонтажа люльки (рис. 3);

Общая грузоподъёмность люльки будет составлять 250 кг из расчёта на двух человек и инструмент.



**Рис. 2. Гидрозамок для обеспечения возможности фиксации угла наклона в вертикальной плоскости [1]**



**Рис. 3. Узел крепления для быстрого монтажа-демонтажа люльки [1]**

При проектировании люльки необходимо учитывать требования ГОСТ 27372-87 «Люльки для строительно-монтажных работ. Технические условия».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. АвтоДок – производство монтажных корзин для кранов и кранов манипуляторов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://avtodok02.ru/> (Дата обращения: 05.03.2017)

## РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ РАСХОДА ТОПЛИВА ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ АТС

**И.Г. Киорогло, В.А. Бодров**

Научный руководитель – В.А. Бодров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается возможность повышения эффективности использования АТС путем создания систематизированной оценки комплексных показателей внутренних воздействующих факторов на эксплуатационный расход топлива автомобилей, имеющей количественное выражение, полученное расчетными методами.*

**Ключевые слова:** систематизированная оценка, комплексные показатели внутренних факторов.

## THE CALCULATION METHOD OF CONSUMPTION EVALUTION AT THE STAGE OF VEHICLE DESGN

**I.G. Kioroglo, V.A. Bodrov**

Scientific Supervisor – V.A. Bodrov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

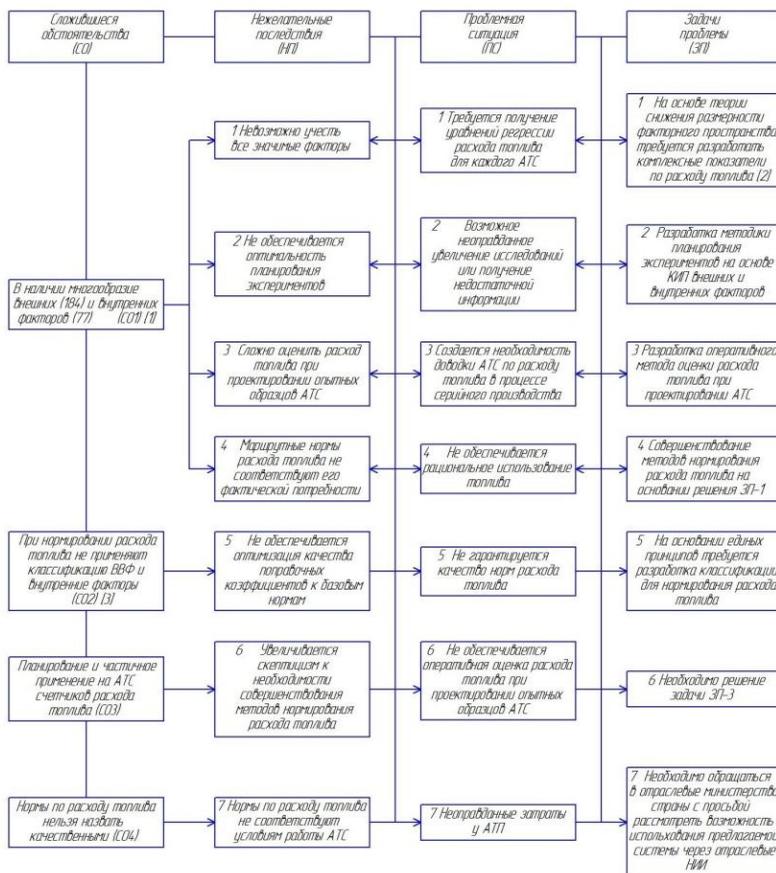
Yaroslavl State Technical University

Is considered the possibility of more efficient use of vehicles by creation the systematic evaluation of complex internal influence indicators of operating fuel consumption which has quantitative expression obtained by calculation.

**Keywords:** systematic evaluation, complex internal influence indicators.

Эффективность использования автомобилей в значительной степени зависит от количества расходуемого ими топлива на единицу совершаемой работы. Ибо свойства автотранспортных средств (АТС), влияющие на потенциальный расход топлива (РТ) закладываются при проектировании. Потенциальный РТ, установленный для базовых условий, предопределяет норму РТ в прочих условиях работы АТС, что говорит о необходимости его снижения на основе детального учета внутренних факторов по теме при достаточно большом их многообразии.

Приведенный обстоятельный обзор работ позволил развернуть проблему, сформулировать задачи проблемы и установить узловой вопрос, без решения которого невозможно решение других задач, формирующих проблему и сформулировать рабочую гипотезу. Все это показано в паспорте проблемы разработки метода оценки расхода топлива при проектировании АТС, представленном на рис. 1.



**Рис. 1. Паспорт проблемы разработки метода оценки расхода топлива при проектировании АТС**

Рабочей гипотезой является то, что в существующих методиках нормирования расхода топлива не учитывается множество значимых факторов. Если для внешних факторов вопрос решен, то для внутренних пока нет.

Узловым вопросом является создание шкалы комплексных интегральных показателей (КИП) внутренних факторов по расходу топлива.

Для решения узлового вопроса проблемы использована теория снижения размерности факторного пространства [4], которая позволила разработать комплексные показатели сложности характерных групп ВВФ дорожных, транспортных и климатических. На её основе разработаны показатели внутренних факторов. При этом комплексный характер воздействия ВВФ на автомобиль предопределил и соответствующую их комплексную количественную оценку.

Таким образом, любое сочетание ВВФ-й характерной группы, может быть оценено комплексным количественным измерителем сложности, место которого определено на соответствующей шкале, при этом учитывается степень влияния каждого фактора.

Комплексные показатели сложности или количественные интегральные показатели (КИП) позволяют адекватно представить исходное многомерное пространство ВВФ тремя шкалами КИП. Разрабатываются эти КИП ВВФ согласно блок-схеме, представленной на рис. 2 [5]. Этот же алгоритм пригоден и для разработки КИП для внутренних факторов.



Рис. 2. Блок-схема алгоритма разработки КИП ВВФ

Установлены внутренние факторы, влияющие на эксплуатационный расход топлива: характеристика двигателя, аэродинамика, сопротивление качению колес, характеристики трансмиссии, нагрузка на генератор, возраст автомобиля (пробег с начала эксплуатации), наличие дополнительного оборудования.

Сущность типологического анализа заключается в выборе и разработке типов измерителей каждого значимого фактора с конкретным средним значением измерителя, пригодного для учета реальных условий эксплуатации АТС. Другими словами, типизация нужна для уменьшения сочетаний факторов до нескольких типов. Систематизация типов характерных внутренних факторов применяется для исключения сложного математического анализа взаимных и компенсирующих влияний значимых внутренних факторов. Она способствует представлению всей области определения характерных внутренних факторов в виде системных звеньев, состоящих из последовательно расположенных типов факторов, каждое из которых имеет конкретные значения измерителя.

Комплексная количественная оценка обеспечивает предельное снижение размерности факторного пространства на стадии его описания и возможность математического планирования экспериментальных исследований. Она осуществляется на основе нормализации измерителей системных звеньев характерных внутренних факторов относительно значений, принятых за базовые. Требуется выделение комплексного показателя путём перемножения коэффициентов приведения, являющихся отношением серединки каждого типа к эталонному значению, принятому за максимум:

$$Q = \frac{Q_i}{Q_{\text{эт}}},$$

где  $Q_i$  – среднее значение расхода топлива отдельного типа;

$Q_{\text{эт}}$  – эталонное (максимальное) значение расхода топлива.

Такое решение узлового вопроса проблемы позволило решить все задачи проблемы определения расхода топлива АТС на этапе его проектирования. Остановлюсь только на расчетном методе оценки РТ при проектировании АТС.

Использование статистической информации о РТ различными АТС позволило выразить РТ в виде уравнения регрессии  $Q = a_0 + a_1 \cdot K_{\text{вн}}$ , где  $Q$  - расход топлива;  $a_0$  - свободный элемент;  $a_1$  - коэффициент регрессии;  $K_{\text{вн}}$  - комплексный показатель внутренних факторов. Данное уравнение только для базовых сочетаний ВВФ.

Уровень РТ приведен -  $Q$  в проектном задании. При проектировании АТС (а точнее опытного образца АТС) величины измерителей внут-

ренных факторов становятся известными и могут быть использованы для нахождения в таблице  $K_{вн}$ . Решение уравнения для найденного  $K_{вн}$  позволит оценить РТ и, в случае несоответствия его заданному уровню, подобрать приемлемое для изготовления АТС системное звено, которое обеспечит заданный уровень РТ. Это исключит необходимость доводки конструкции АТС по снижению РТ в процессе серийного производства [5]. Аналогичным образом могут быть решены задачи оценки износостойкости пар трения или износа шин.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хайдер Х., Штанге В.* Критерии оценки прочности конструкции, организация технического обслуживания и совершенства конструкций грузовых автомобилей: Пер. с нем. ст. № А7166. ВЦП, 1977. 26 с.
2. *Бодров В. А.* Система комплексной количественной оценки внешних факторов и ее применение при создании и использовании автомобилей: Депонированная рукопись / В.А. Бодров, А.В. Перцев, С.Г. Шкарин. Ярославль, 1967. 200 с. Деп. в НИИНавтопроме.
3. Нормирование расхода топлива / В. Бодров, Ю. Баранов, Г. Крамаренко, А. Хоменко, В. Травкин // Автомобильный транспорт. 1983. 10. С. 31-33.
4. *Бодров В. А.* Методологические основы комплексной оценки внешних воздействующих факторов при испытаниях автомобилей: Учеб. пособие / В.А. Бодров А.В. Перцев, С.Г. Шкарин; Ярослав. политехн. ин-т. Ярославль, 1989. 82 с.
5. *Бодров В. А.* Теоретические основы обеспечения надежности при создании и использовании автомобилей: Учебное пособие / В.А. Бодров, Б.С. Антропов. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2014. 87 с.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМ  
ЭКОНОМИЧЕСКИХ СРОКОВ СЛУЖБЫ АГРЕГАТОВ  
АТС НА ОСНОВЕ РЕГЛАМЕНТИРОВАНИЯ ИХ ТР  
(НА ПРИМЕРЕ ДЕТАЛЕЙ ВЕДУЩЕГО МОСТА  
АВТОМОБИЛЕЙ МАЗ)**

**Н.А. Козлов, В.А. Бодров**

Научный руководитель – В. А. Бодров, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается разработка метода определения норм экономических сроков службы агрегатов АТС на основе регламентирования их ТР. Метод позволит определить экономические сроки службы к началу серийного производства АТС и в километрах пробега.*

**Ключевые слова:** экономические сроки службы, агрегаты, эксплуатационный ресурс.

**DEVELOPMENT OF A METHOD OF DETERMINING  
THE RULES THE ECONOMIC SERVICE LIFE  
OF UNITS ATS ON THE REGULATION OF THEIR TR  
(FOR EXAMPLE, PARTS OF A DRIVING AXLE MAZ)**

**N.A. Kozlov, V.A. Bodrov**

Scientific supervisor – V. A. Bodrov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the development of a method of determining the rules of economic life of the ATS units on the basis of regulation of their TR. The method will determine the economic terms of service to start serial production of ATS and in kilometers.*

**Keywords:** economic service life, units, operational resource.

**Актуальность работы.** Эффективность использования автомобилей в значительной степени зависит от определения норм экономических

сроков службы агрегатов АТС. На данный момент сроки полезного использования автомобиля измеряются в годах, но это не может позволить рационально использовать автомобиль так как автомобили могут использоваться в разных условиях. В данной работе срок службы агрегата будет определяться по пробегу агрегата. Что в значительной мере позволит эффективно оценивать экономические сроки службы агрегатов АТС.

Приведенный обстоятельный обзор работ по теме позволил развернуть проблему, сформулировать задачи проблемы и установить узловой вопрос, без решения которого невозможно решение других задач, формирующих проблему, и сформулировать рабочую гипотезу т. е. высказать мнение о причинах, по которым проблема не решается. Кроме того, обзор позволил составить паспорт проблемы (рисунок 1) в котором рассмотрены сложившиеся обстоятельства, нежелательные последствия, проблемы ситуации и задачи проблемы.

В теоретическом разделе работы решен узловой вопрос проблемы, т. е. использована система детального учета внешних воздействующих факторов (ВВФ), которая выступает в качестве единой методологической основой учета, оценки и классификации ВВФ, обеспечивающее решение всех задач проблемы.

В данной работе остановлюсь на экспериментально-расчетном методе прогнозирования ресурса деталей АТС, который позволяет регламентировать текущие ремонты.

Для прогнозирования ресурсов деталей можно использовать выражение [1, с. 51], позволяющее определить эксплуатационный ресурс детали:

$$T_{\Sigma ji} = \frac{A_{PCTj}}{a_{ycp.i}} \cdot C_{ji}, \quad (1)$$

где  $T_{\Sigma ji}$  – эксплуатационный ресурс  $j$ -й детали моста при  $i$ -м сочетании  $K_{\partial}$ ,  $K_{mp}$  и  $K_{кл}$ ;

$C_{ji}$  – коэффициент приведения интенсивности изнашивания.

Для реализации формулы (1) имеется полная информация на заводах изготовителях АТС при этом используются результаты испытаний (стендовых, режимометрических и усеченных дорожных), а также рекомендации стандартов на испытания.

Далее ресурс располагается на параллельных линиях до капитального ремонта КР и выделяются варианты сочетаний деталей в ресурсные группы дающие минимальные затраты, это и будет определение плановых замен (ПЗ). Определение минимальных затрат определяется по выражению [1, с. 70].

$$C_{\Sigma i} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{gj} + C_{zj} + C_{yj}) * K_{nj}}{T_{o.max i}} \Rightarrow \min, \quad (2)$$

где  $C_{oi}$  – суммарные удельные затраты на замену деталей при  $i$ -м варианте РГ, руб./км;

$C_{gj}$  – стоимость заменяемых деталей по  $j$ -й РГ, руб.;

$C_{зj}$  – стоимость работ по замене деталей по  $j$ -й РГ, руб.;

$C_{yj}$  – убытки от простоя АТС, связанные с заменой детали  $j$ -й группы, руб.;

$K_{nj}$  – коэффициент повторяемости замен деталей по  $j$ -й РГ в пределах наработки равной  $T_{o.\max i}$ ;

$T_{o.\max i}$  – ресурс детали, определяющий  $n$ -ю (конечную) ситуацию замен в  $i$ -м варианте количества РГ, тыс. км.

Данная работа позволит прогнозировать техническое состояние АТС в зависимости от условий эксплуатации, все это создает основу для определения экономических сроков службы. Задаваясь вариантами наработки агрегата, ориентируясь преимущественно на моменты повторного проведения ПЗ деталей, выполняемой с максимальной периодичностью, в выражении (3) [1, с. 71] имеется значение  $T_i$ , которому соответствует минимальные удельные суммарные затраты  $S_i$ . Это величина  $T_i$  и будет экономическим сроком службы агрегата для базовых условий эксплуатации АТС.

$$S_i = \frac{C_U + C_{\text{Э}} + C_P}{T_i} \Rightarrow \min, \quad (3)$$

где  $S_i$  – суммарные удельные затраты при  $i$ -й наработке агрегата, руб./км.;

$C_U$  – затраты на изготовление агрегат, руб.;

$C_{\text{Э}}$  – затраты на технический осмотр при  $i$ -й наработке, руб.;

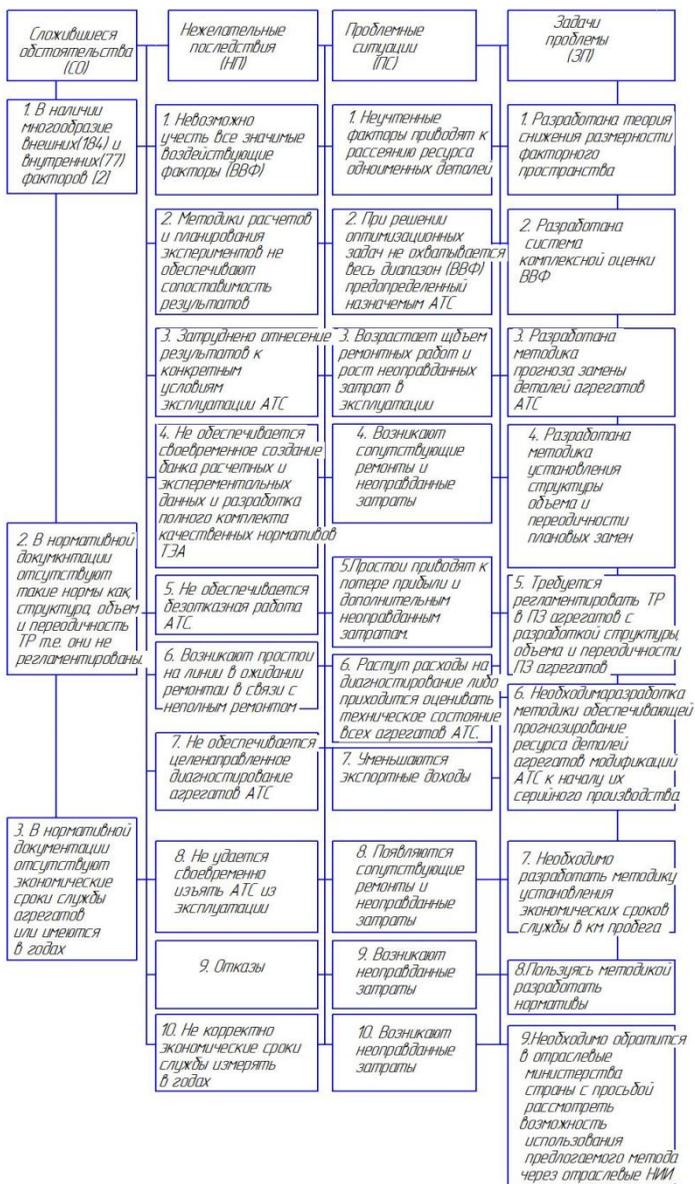
$C_P$  – затраты на все случаи плановых замен деталей при  $i$ -й наработке агрегата, руб.;

$T_i$  – наработка агрегата в рассматриваемом  $i$ -м варианте, тыс. км.

**Цель работы** – разработать нормативы на экономические сроки службы (на примере деталей ведущего моста автомобилей МАЗ).

**Объектом исследования** являются закономерности влияния (ВВФ) и внутренних факторов на реализацию показателей свойств (функциональных, свойств надежности и технико-экономических) на примере деталей ведущего моста автомобилей МАЗ, необходимые для оценки приемлемости решений узлового вопроса и частных задач проблемы.

**Научная новизна** работы заключается в том, что эксплуатационный срок использования ведущего моста автомобилей МАЗ будет исчисляться не в годах, а в километрах пробега. Новизна узлового вопроса проблемы предопределила возможность разработки и реализации новых принципов решения задач проблемы.



**Рис. 1. Паспорт проблемы разработки метода определения норм экономических сроков службы агрегатов АТС на основе регламентирования их ТР (на примере деталей ведущего моста автомобилей МАЗ)**

**Практическая ценность.** Внедрение результатов исследований обеспечивает повышение эффективности использования и конкурентоспособности АТС в целом.

Используя данный метод, мы будем иметь экономические сроки службы к началу серийного производства АТС. Также это позволит ликвидировать недостатки действующей системы. Кривая экономического срока службы может быть использована для разработки базовых нормативов и поправочных коэффициентов к ним.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бодров В. А.* Теоретические основы обеспечения надежности при создании и использовании автомобилей: Учебное пособие / В.А. Бодров, Б.С. Антропов. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2014. 87 с.
2. *Хайдер Х., Штанге В.* Критерии оценки процесса эксплуатации, организации технического осмотра и совершенства конструкций грузовых автомобилей: Пер. с нем. ст. №А7166. ВЦП, 1997. 24 с.

## **ПРЕИМУЩЕСТВА И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМОБИЛЕЙ В УСЛОВИЯХ СОВРЕМЕННОЙ РОССИЙСКОЙ ЭКОНОМИКИ**

**Д.С. Коровкина, А.С. Колоскова, Е.В. Ломанова**

Научный руководитель - Е.В. Ломанова, канд. экон. наук, доцент

Рыбинский государственный авиационный технический университет  
им. П. А. Соловьева

*Рассматривается влияние электромобилей на загрязнение окружающей среды, недостатки и преимущества их производства.*

*Ключевые слова: электромобиль, экологичность, проблемы производства и эксплуатации техники.*

## **ADVANTAGES AND PROBLEMS OF USES ELECTRIC CARS IN MODERN RUSSIAN ECONOMY**

**D.S. Korovkina, A.S. Koloskova, E.V. Lomanova**

Scientific Supervisor – E.V. Lomanova, Candidate of Economics  
Sciences, Associate Professor

P. A. Solovyov Rybinsk State Aviation Technical University

*The effect of electric vehicles on a pollution, the advantages and disadvantages of their production.*

*Keywords: electric car, environmental friendliness, production problems and equipment maintenance.*

Люди давно поняли, что шутки с природой могут привести к печальным последствиям, в городах и промышленных центрах доля загрязнения автотранспортом доходит до 70% и более.

Электрический транспорт в России широко распространен. Каждый день мы видим трамваи, троллейбусы, электропоезда. Также, нередко мы наблюдаем электропоезда в магазинах или электрокары на заводах. Рассмотрим, как обстоит дело с электромобилями в России.

Электромобиль – автомобиль, приводимый в движение одним или несколькими электрическими двигателями, питаемыми от

аккумуляторных батарей или топливных элементов, установленных на этом же автомобиле.

Электромобиль появился раньше, чем двигатель внутреннего сгорания. В 1841 году появился первый электромобиль, который представлял собой тележку с электромотором. В 1899 году был создан первый русский электрический омнибус, который изменял скорость движения от 1,6 до 37,4 км/ч. Массовый интерес к электромобилям возник в 1960-е годы из-за экологических проблем автотранспорта, а в 1970-е годы и из-за резкого роста стоимости топлива в результате энергетических кризисов. Однако после 1982 года популярность электромобилей резко снизилась. Это было вызвано резким улучшением положения на нефтяном рынке и налаживанием Генри Фордом массового выпуска «дешевых бензиновых машин». Тема электромобилей была забыта до 1960-х годов XX века, и только в последующие десятилетия она вновь получила развитие.

Рассмотрим преимущества электромобилей перед автомобилями с двигателями внутреннего сгорания (ДВС).

1) Сокращение расходов. Например, заправка автомобиля с ДВС, имеющего бак объемом 50 л стоит в среднем 1800 рублей и позволяет проехать около 500 км, один полный заряд электромобиля с емкостью батареи 16 кВт·ч стоит от 95 копеек (в ночное время) до 3,8 рубля (днем) за киловатт. Следует отметить, что зарядка электромобиля Tesla на официальных заправках Tesla Motors бесплатна.

2) Снижение загрязнения окружающей среды. Работающий двигатель электромобиля не выделяет никаких вредных газов. Тем не менее, вредные вещества выделяются в процессе производства электроэнергии. Экологичность электродвигателя зависит от типа электростанции. Если для преодоления 64 км автомобилью с ДВС требуется 3,785 литров бензина, а для электромобиля 10 кВт·ч. 3,784 литра (Галлон) бензина выделяет 8,887 граммов CO<sub>2</sub>. Производство эквивалентных 10 кВт·ч электричества угольными электростанциями выделяет около 9,750 граммов CO<sub>2</sub>. Следовательно, при таком способе добычи электроэнергии загрязнение окружающей среды больше, чем от ДВС.

3) Уменьшение шума. Электрический двигатель работает практически бесшумно, тогда как двигатель внутреннего сгорания дает в среднем 80-84 дБ.

4) Повышение безопасности. При столкновении датчики отключат аккумуляторы и автомобиль останавливается. Это снижает вероятность получения тяжелых травм как у водителя и пассажиров электромобиля, так и у пассажиров транспортного средства, с которым произошло столкновение.

Несмотря на наличие большого количества преимуществ перед автомобилями с ДВС, электромобили не имеют большого распространения в России. Это обуславливается рядом причин.

Например, серьезной проблемой в эксплуатации автомобиля является отсутствие большого количества станций для подзарядки и ее продолжительное время. Если в Европе заправочные станции для электромобилей постепенно появляются, то в России их количество очень мало. Зарядить электромобиль (например, Tesla) можно тремя способами: от специализированного зарядного устройства, тогда до полной зарядки пройдет 5-8 часов, дома - для зарядки авто от электросети через розетку понадобится около 15 часов, и с помощью зарядки на профильной станции или, как альтернатива — замена АКБ. И то, и другое займет максимум 20 минут. В то время как, заправка автомобиля с ДВС займет в среднем около 3 минут.

Для России существенным минусом внедрения электромобилей на рынок является удешевление нефти. Ведь российская экономика основана на добыче нефти, и переход на альтернативные виды топлива неизбежно приведет к снижению потребления нефтепродуктов и, следовательно, падению экономики.

Еще одним из существенных минусов эксплуатации автомобилей с электродвигателем в условиях нашего климата является то, что пробег без длительной дозаправки ограничен. Например, для Mitsubishi i-MiEV в условиях отрицательных температур это 60-90 км. Включение автономного отопителя уменьшает остаточный пробег на треть.

Также препятствием для внедрения электромобилей на российский рынок становится их высокая стоимость. Для примера рассмотрим автомобиль Volkswagen Golf и Volkswagen e-Golf. Стоимость второй модели, имеющей электродвигатель, почти в два раза превышает стоимость первой, с двигателем внутреннего сгорания. Стоимость Tesla Model S начинается от 5 млн. рублей.

Несомненно, электромобиль проделал огромный путь от салонных концептов до потребителя. В мире производится и продаются сотни тысяч электрических машин (например, в 2013 году было изготовлено 242 тыс.шт.). Объемы производства данного вида техники выросли за последние 4 года на 44%.

Одной из основных причин отставания нашей страны в этом процессе является дефицит содействия правительства во внедрении электромобилей. Поддержка могла бы подразумевать:

- 1) освобождение владельца электромобиля от части налогов;
- 2) разработку и внедрение выгодных программ кредитования или лизинга;
- 3) возврат части средств, от покупки электромобиля.

Российской компанией АвтоВАЗ с 2012 года выпускается отечественный электромобиль Lada Ellada. Российский электромобиль пока не имеет большого запаса хода (всего 140 км) и является дорогостоящим (его стоимость составляет около 1,25 миллиона рублей). Отчасти это стало следствием использования шведского электродвигателя и китайских аккумуляторов. Альтернативой китайским могут стать наши аккумуляторы производства новосибирской компании «Лиотех». Также, в Рязани появилось производство российских электрорядных станций.

Очевидно, общество, в том числе российское, не готово сейчас отказаться от использования автомобилей с ДВС. В то же время начало к широкому внедрению электромобилей в повседневную жизнь уже положено и постепенно их будет появляться на дорогах все больше и больше. Распространение в России также можно прогнозировать, но только с поправкой на местные условия эксплуатации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трескова Ю. В.* Электромобили и экология. Перспективы использования электромобилей // Молодой ученый. 2016. №12. С. 563-565.

## РАЗРАБОТКА МЕРЗЛЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ

**Ж.В. Кречетова, Д.В. Фурманов**

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Рассмотрены проблемы, возникающие при разгрузке полувагонов в зимнее время. Описаны пути решения задачи разработки и разгрузки нерудных материалов механическим способом.*

***Ключевые слова:** рыхлитель, мерзлый грунт, виброударный метод разрушения, полувагон, обмерзание составов.*

## DESINTEGRATION FROZEN MATERIALS IN THE RAIL SECTOR

**ZH.V. Krechetova, D.V. Furmanov**

Scientific Supervisor – D.V. Furmanov, Candidate of Technical  
Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*Considered problems arising at unloading gondolas in the winter time. Described a line of attack on the problem remolding and unloading nonmetalliferous materials mechanical method.*

***Keywords:** ripper, frozen soil, vibro-impact method of destruction, open-top wagon, frosting trains.*

В настоящий момент разгрузка полувагонов в зимнее время оборачивается большой проблемой для разгрузочных площадок по всей территории Российской Федерации, ведь значительная часть страны расположена в зонах с продолжительной и суровой зимой. При транспортировке, когда материал (песок, щебень, песчано-гравийная смесь и т. д.) пропитался влагой под воздействием осадков и низкой температуры окружающей среды, он представляет собой целостный монолит, занимающий

весь объем полувагона (рис. 1). Особенность разрушения таких монолитов заключается в том, что при замерзании материала механическая прочность его возрастает, а разработка затрудняется. В таких ситуациях значительно возрастает трудоемкость разработки образовавшихся глыб: ручных работ в 4-7 раз, механизированных в 3-5 раз. Время, которое дается на разгрузку полувагона лимитировано минутами. Не улучшает ситуацию и неполная загрузка полувагона. Что делать с таким грузом? Как его разгрузить?

Следует отметить, что разнообразие средств, которые могут использовать железнодорожники, не велико. Как правило, разгрузка осуществляется либо путем открывания люков, расположенных в нижних частях полувагонов, либо осуществляется верхняя разгрузка грейферным захватом.



**Рис. 1. Смёрзшийся груз в железнодорожных полувагонах:**  
*а* – смёрзшийся щебень при разгрузке через нижние люки;  
*б* – замёрзшая песчаная смесь, которую невозможно разгрузить  
грейферным захватом

Казалось бы, рыхлением мерзлых грунтов в области строительного и дорожного машиностроения занимались достаточно давно известные ученые (например, работа [1]). Накоплен богатый практический опыт и теоретические знания. В настоящее время эти машины продолжают совершенствоваться [2]. Непосредственная разработка мерзлого материала (без предварительного рыхления) ведется двумя методами: блочным и механическим. При блочном методе монолит мерзлого грунта разрезается на блоки баровыми машинами (по взаимно перпендикулярным направлениям), после чего блоки удаляют. Механический метод основан на силовом (иногда в сочетании с ударным или вибрационным) воздействии на массив мерзлого материала

Вместе с тем, для текущей задачи ни один из методов не может быть использован либо вообще, либо без существенного изменения кон-

струкции оборудования. Для успешной работы рыхлительного оборудования требуется соблюдение ряда условий:

1) оборудование должно быть подвесным и использоваться совместно с козловым краном.

2) высокие нагрузки на бортовые элементы полувагона не допускаются;

3) оборудование должно быть быстромонтируемым и ремонтно-пригодным, обеспечивать быструю замену грузозахватных элементов.

4) оборудование должно обеспечивать полное рыхление и полную разгрузку полувагона.

Первое и второе требования заставляют искать конструктивную реализацию в виде ударных и виброударных систем, энергия которых не передается на полиспаст подъемного крана и на борта полувагона. Кроме того, наличие ударной или виброударной части требует наличие, как минимум, двухмассной системы, разделенной амортизаторами.

Третье требование касается технического уровня проектируемой машины с точки зрения эксплуатационных показателей эффективности, ведь длина состава несколько десятков вагонов и время рыхления одного вагона должно исчисляться минутами.

Четвертое требование заставляет искать решения, связанные с качеством исполнения рабочего органа. Это существенно усложняет предпроектные и поисковые исследования.

В настоящее время активно ведутся разработки в области поиска решений. Некоторые из них являются патентоспособными. Однако поиск конструктивных решений продолжается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Д. И. Рабочие органы землеройных машин. М.: Машиностроение, 1977. 288 с.

2. Евдокимов А.Н. Аналитическое определение силы сопротивления внедрению инструмента в мерзлый грунт / А.Н. Евдокимов, С.И. Васильев, В.Г. Журбин // Системы. Методы. Технологии. 2011. № 11. С. 115-118.

## **АКУСТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ХОДОВОЙ ЧАСТИ МОТОРНЫХ БЕЗРЕЛЬСОВЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ И АВТОМОБИЛЕЙ, В ЧАСТНОСТИ**

**Д.В. Лебедев, Б.С. Антропов, А.Е. Лебедев**

Научные руководители – Б.С. Антропов, д-р техн. наук,  
профессор, А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматривается проблема получения актуальных сведений при проведении диагностических воздействий. Проведён анализ текущего состояния проблемы. В качестве возможного способа решения проблемы предложен метод диагностики по принципу пассивного акустического мониторинга.*

**Ключевые слова:** эксплуатация, диагностика, пассивный акустический мониторинг.

## **THE ACOUSTIC MONITORING SYSTEM FOR CHASSIS OF MOTOR ROAD VEHICLES AND CARS, IN PARTICULAR**

**D.V. Lebedev, B.S. Antropov, A.E. Lebedev**

Scientific Supervisors – B.S. Antropov, Doctor of Technical Sciences,  
Professor; A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article considers the problem of obtaining a relevant information during the diagnostic. The analysis of the current state of the problem is performed. A method of diagnosis according to the principle of passive acoustic monitoring is proposed as a possible solution of the problem.*

**Keywords:** exploitation, diagnosis, passive acoustic monitoring.

Эффективная эксплуатация транспортных средств подразумевает под собой постоянное поддержание работоспособного и исправного состояния транспортных средств. Не смотря на предоставляемые заводами-изготовителями данные о ресурсах тех или иных узлов и агрегатов, а также предпочтительном времени проведения ремонтов и замен, существ-

ует высокий процент вероятности несоответствия прогнозируемых и реальных данных. Действующая в настоящий момент система периодичности проведения работ технического обслуживания, текущего ремонта и диагностирования, а также рекомендации по организации автотранспортных предприятий ОНТП-01-91 базируются на усреднённых коэффициентах корректировки и используют устаревшие нормативы.

Также существует проблема актуальности проводимых диагностических работ. В настоящее время диагностические воздействия проводятся либо планово, либо по факту обнаружения проблем человеком при помощи органов чувств. Зачастую эти воздействия несвоевременны, а значит и информация, полученная в результате их проведения, теряет актуальность.

Таким образом, для проведения своевременного обслуживания и ремонта возникает необходимость получения своевременной информации о техническом состоянии обслуживаемых систем, узлов и агрегатов. Решением поставленной задачи может служить внедрение систем предупредительной диагностики технического состояния.

Для подобных задач могут быть применены методы пассивного акустического мониторинга. Принцип пассивного акустического мониторинга заключается в получении акустического сигнала от контактирующих элементов узлов или агрегатов. За норму условно принимается акустический сигнал, исходящий от исправных элементов исправного узла или агрегата во время рабочего цикла. Любое отклонение от заданного норматива означает потерю исходных качеств, что в свою очередь со временем приводит к неисправностям вследствие отказа или выработки ресурса.

Методы пассивного акустического мониторинга применяются в таких областях как геофизика, авиационная промышленность, машиностроение, вагоностроение, автомобилестроение и представляют собой захват и обработку испускаемых акустических волн диагностируемого объекта.

В автомобильной промышленности известны методы пассивного акустического мониторинга. Однако существующие методы требуют установки большого количества узконаправленных датчиков, что делает невозможным либо затратным использование данных систем.

Разрабатываемая авторами настоящей статьи система относится в целом к методам диагностики технического состояния моторных безрельсовых транспортных средств и автомобилей, в частности, и более конкретно к методам пассивного акустического мониторинга технического состояния ходовой части моторных безрельсовых транспортных средств и автомобилей, в частности, в течение эксплуатации в режиме реального времени.

Данный метод диагностирования и возможные варианты его воплощения может быть адаптирован под нужды как частных лиц, так и предприятий. Использование подобных систем возможно на любом моторном безрельсовом транспортном средстве и автомобиле, в частности, а также в машиностроительном оборудовании.

Применение данного способа диагностирования позволит получать актуальные сведения о техническом состоянии, что в свою очередь приведёт к оптимизации затрат трудовых и иных ресурсов при проведении технического обслуживания и ремонта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Павлов Б.В.* Акустическая диагностика механизмов. М.: Машиностроение, 1971. 224 с.
2. *Ермолов И. Н.* Неразрушающий контроль. В 5 кн. Кн. 2. Акустические методы контроля: Практич. пособие / И. Н. Ермолов, Н. П. Алешин, А. И. Потапов; под ред. В. В. Сухорукова. М.: Высш. шк., 1991. 283 с.
3. *Виноградов А. Ю.* Мониторинг ходовой части локомотивов на основе метода акустической эмиссии / А. Ю. Виноградов, С. Г. Лазарев, А. А. Кибкало, А. В. Шведов // Евразия. Вести. 2012. Январь. С. 13.
4. *Камышов С.С.* Исследование акустических сигналов, излучаемых автомобильным транспортом // Известия ЮФУ. Технические науки. 2011. №3. С. 187-194.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ГРУЗОЗАХВАТНЫХ ПРИСПОСОБЛЕНИЙ**

**И.А. Майзлах, А.Ю. Прусов**

Научный руководитель – А.Ю. Прусов, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается один из методов обеспечения требований безопасности персонала при работе с ГЗП, на основе риск - ориентированного подхода.*

***Ключевые слова:** безопасность, рабочий процесс, грузозахватное приспособление, риск, браковка.*

## **METHODICAL APPROACHES TO SAFETY LOAD-GRIPPING DEVICES**

**I.A. Maizlakh, A.Y. Prusov**

Scientific Supervisor – A.Y. Prusov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Is considered one of the methods to ensure safety of personnel working with load-gripping devices, based on risk – oriented approach.*

***Keywords:** safety, the working process, load-gripping devices, risk, rejection.*

Одним из методов обеспечения безопасности персонала при работе с грузозахватными приспособлениями (ГЗП) является их периодический контроль. Это требование зафиксировано в нормативно-технических документах, принятых в развитие технического регламента «О безопасности машин и оборудования» [1]. Примерно такой же механизм контроля существовал и ранее в нормативных документах Ростехнадзора.

В настоящее время наметился пробел в правовой плоскости контрольных процедур и обязательных испытаний во время эксплуатации грузозахватных приспособлений. Выражается это в нарушении терминологии ГЗП, в путанице классификационных признаков, в отсутствии еди-

ных подходов товарно-номенклатурной продукции и недостатком критериев браковки (или показателей качества) ГЗП. По этой причине в нашей стране очень активно работают не добросовестные поставщики данной продукции и комплектующих к ним [2].

Вскрытые недостатки в большей степени носят организационный характер из-за разницы отраслевых методических подходов. Имеется большие отличия в конструкции ГЗП, применяемых материалах и при возникновении опасных ситуаций.

Целью данной статьи является попытка схематического упорядочивания полного цикла контроля и управления безопасностью ГЗП. Следует понимать, что на разных этапах жизненного цикла ГЗП могут применяться различные процедуры и отдельные методы контроля. Вместе с тем, это является большим недостатком подобного подхода, когда в угоду обстоятельствам, возможно отклонение от абсолютных требований безопасности. Под абсолютной безопасностью следует понимать гипотетическую идеальную схему работы ГЗП, численно выраженную (для возможности оценки) минимальным математическим ожиданиям возникновения определенных событий (отказ).

Для устранения “этапного” подхода к оценке безопасности эксплуатации ГЗП предполагается использование общих методов управления рисками [1], представленных в алгоритме на рис. 1.

При проведении контрольных функций на предприятии в рамках планово-предупредительного ремонта и (или) технического освидетельствования ГЗП или при выполнении испытаний и измерений испытательным центром для последующего декларирования можно использовать указанный полный алгоритм анализа и управления безопасностью ГЗП.

#### **Алгоритм предусматривает последовательное выполнение следующих этапов:**

**Этап 1.** Предполагает определение рабочего процесса как ряд последовательно выполняемых операций. При этом следует обратить внимание на такие вопросы как:

- кто выполняет грузоподъемные операции (возраст, пол, квалификация, образование, опыт работы, должность и т.д.);
- где выполняются грузоподъемные операции (отрасль, рабочее пространство, эргономика);
- когда выполняют работу (временной диапазон, цикличность и ритмичность, выполнение работы, работа в экстренных ситуациях);
- как выполняют работу (применяемые технологии в грузоподъемных операциях, режимы управления, точность операции);
- зачем или почему выполняют грузоподъемную операцию (технологическое ценность, точность, количество);

- с чем выполняют грузоподъемную операцию (материалы, инструменты и их характеристики) и т.д.

**Этап 2.** Предполагает выявление и идентификацию опасных ситуаций и вероятность их возникновения [3, 4]. Например: динамика процесса; наличие кинетической или потенциальной энергии; события связанные с возникновением, увеличением мощности, появлением тепла; возникновение предельного уровня шума или вибрации.

**На этапах 3, 4** происходит анализ возникновения вероятных отказов и последствий аварий [3, 4]. Для оценки последствий возникновения аварий, необходимо иметь статистические данные о наработке на отказ конкретных видов и типов ГЗП. Используя эти данные можно математически определить вероятности возникновения опасных событий. Любое негативное событие характеризуется причинением ущерба производству и тяжестью нанесенного вреда здоровью человека. Причем величина ущерба будет зависеть от рассмотренных ранее опасных ситуаций и технологических особенностей производства.

Используя эти данные можно спрогнозировать сценарий развития опасных ситуаций или возникновения аварий на объекте и описать меры для их предотвращения.

**Этап 5.** Пользуясь методами “анализа рисков” можно численно определить необходимый уровень безопасности конкретных типов ГЗП в реальных условиях эксплуатации, тем самым можно обеспечить требуемый уровень безопасности.

На текущий момент данная концепция хоть и понятна, но не реализуема из-за отсутствия явных методических подходов. По этой причине данную проблему необходимо решать последовательно, раскрывая особенности, и учитывая технологические возможности нашей страны. Закрепление методик и введение их в действие возможно через опубликование стандартов в соответствующих профессиональных сообществах.

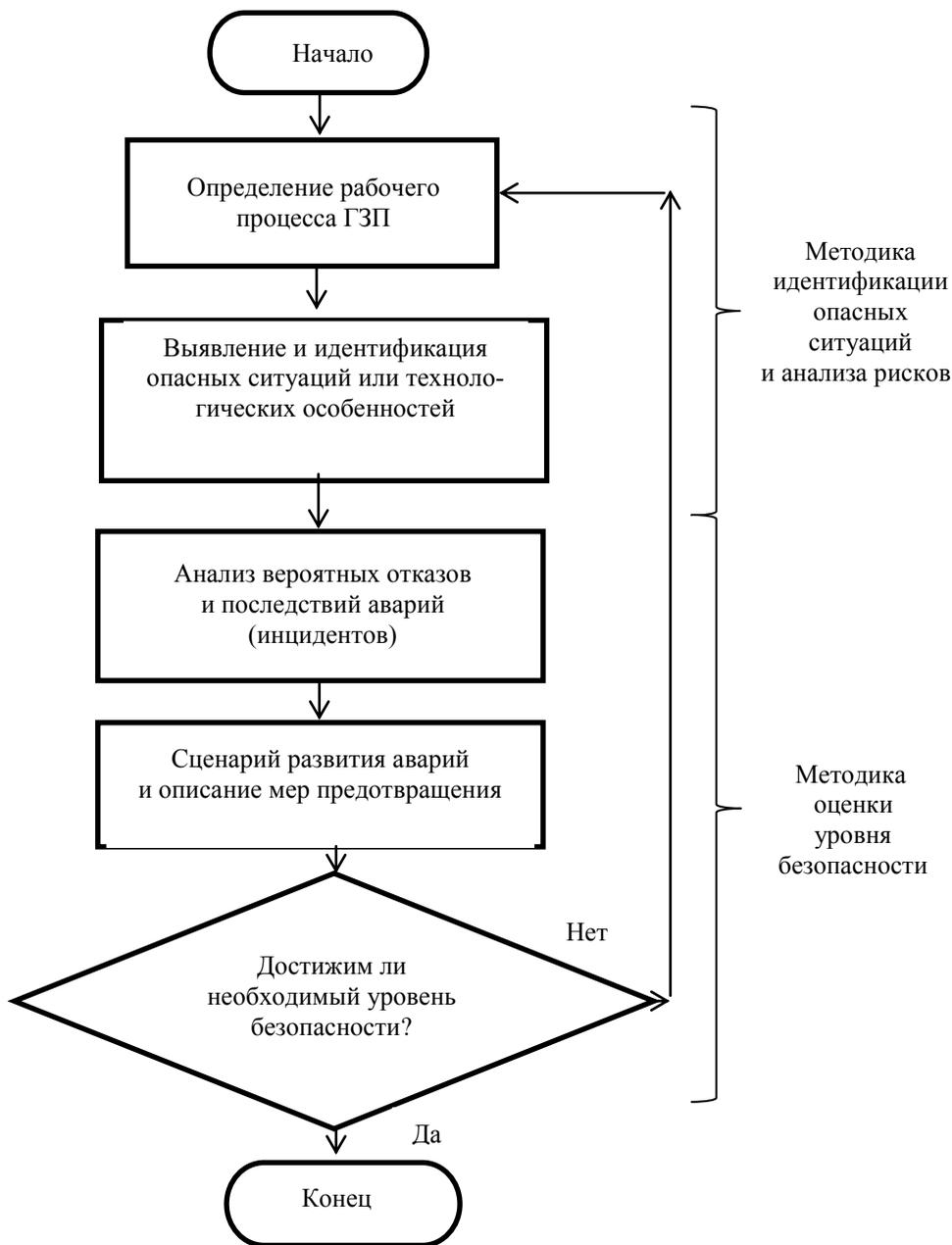


Рис. 1. Алгоритм управления безопасностью ГЗП

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент Таможенного союза ТР. ТС 010/2011 “О безопасности машин и оборудования”. Введ. 18.10.11 №823. – 48 с.
2. *Прусов А.Ю.* Обоснование необходимости разработки системы стандартов на грузозахватные приспособления / А.Ю. Прусов, Н.Е. Тарасова // Вестник Тихоокеанского гос. ун-та. 2014. № 3 (34). С. 95-102.
3. DINEN292-1-1991. “Безопасность машин и механизмов. Основные положения и общие принципы конструирования. Часть 1. Основная терминология, методология”. Введ 01.11.1991. – 25 с.
4. DIN EN 1050-1997. “Безопасность машин. Оценка риска”. Введ 01.01.1997. 17 с.

## АНАЛИЗ ПРИЧИН ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ВОДЯНЫХ НАСОСОВ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

**М.К. Норматов, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В работе будем рассматривать причин выхода из строя водяных насосов. У водяных насосов, в основном кавитационные разрушения лопастей. Кавитация представляет собой нарушение сплошности течения жидкости, которое происходит в тех участках потока, где давление, понижаясь, достигает некоторого критического значения. Этот процесс сопровождается образованием большого количества пузырьков, наполненных преимущественно парами жидкости, а также газами, выделившимися из раствора.*

**Ключевые слова:** кавитация, эрозия, давление, перепад давления, насос, лопасть, пузырёк.

## ANALYSIS OF CAUSES OF FAILURE WATER PUMPS VEHICLE

**M.K. Normatov, A.E. Lebedev**

Scientific Supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*In this paper, we consider the causes of failure of the water pump. In water pumps, mainly cavitation destruction blades. Cavitation is the discontinuity of the fluid flow that occurs in those parts of the stream, wherein the pressure falling, below a certain critical value. This process is accompanied by the formation of a large amount of bubbles filled with predominantly liquid vapors, and gases out of solution.*

**Keywords:** cavitation, erosion, pressure, differential pressure, pump, blade, bubble.

Водяной насос служит устройством, перекачивающим охлаждающую жидкость. В качестве такой жидкости могут служить вода с добавками, антифриз, либо тосол. Устройство водяного насоса имеет простое строение. Основой устройства является литой корпус. Внутри него на

валу крутится крыльчатка, которая приводится в движение от двигателя с помощью ременной передачи.

При долгой работе водяного насоса возникает различные неисправности, такие как:

- Износ ремня привода водяного насоса;
- Износ подшипника водяного насоса;
- Повреждение крыльчатки (кавитационное разрушение лопастей).

В данной работе будем рассматривать неисправности лопастей водяного насоса по причине кавитационного разрушения.

Известно несколько видов кавитации:

- а) пузырьковая;
- б) в форме каверн ограниченного размера;
- в) в форме обширных каверн.

Пузырьковая форма кавитации обычно развивается около лопастей, омываемых потоком без значительных градиентов давления, и происходит за счет возникновения и роста пузырьков, которые движутся вдоль лопасти колеса и затем разрушаются.

Кавитация представляет собой нарушение сплошности течения жидкости, которое происходит в тех участках потока, где давление, понижаясь, достигает некоторого критического значения. Этот процесс сопровождается образованием большого количества пузырьков, наполненных преимущественно парами жидкости, а также газами, выделившимися из раствора. Находясь в области пониженного давления, пузырьки растут и превращаются в большие кавитационные пузыри-каверны. Затем пузыри уносятся движущейся жидкостью в область с давлением выше критического, где разрушаются практически бесследно в результате конденсации заполняющего их пара. Таким образом, в потоке создается довольно четко ограниченная кавитационная зона, заполненная движущимися пузырьками

Кавитации на работу насоса влияет не постоянно и зависит от её развития. Деление процесса развития кавитации на различные стадии в известной мере условно, однако принято различать начальную, частично развившуюся и полностью развившуюся кавитацию. Начальная кавитация характеризуется слабым усилением шума, наличием небольшого количества кавитационных пузырей, которые образуют неустойчивую кавитационную зону. На этой стадии внешние характеристики насоса практически не изменяются.

С целью снижения кавитационных эффектов в водяных насосах нами было предложено, разместить перед насосом, регулирующий клапан, например, дроссельного типа, который позволит создать такие условия течения жидкости, при которых образовывается кавитационных пузырьков минимально.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морозов. Г.* Кавитационный износ деталей гидроагрегатов. М.: Мир транспорта, 2013. 6 с.
2. АВТОЕЗДА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.autoezda.com/neisprav/931-kak-opredelit-neispravnosti-vodianogo-nasosa.html>

## **ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ ФРЕЗЕРНЫХ РАБОЧИХ ОРГАНОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ И ДОРОЖНЫХ МАШИН**

**И.Р. Рустамов, Д.В. Фурманов**

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*В статье анализируются проблемы конструирования рабочих органов фрезерных машин и оборудования. Описаны подходы для решения актуальных вопросов проектирования фрезерных машин.*

**Ключевые слова:** фрезерное оборудование, процесс фрезерования, измельчение, режущий элемент.

## **QUESTION OF CREATION OF THE MILLING WORKING BODIES OF BUILDING AND ROAD MACHINES**

**I.R. Rustamov, D.V. Furmanov**

Scientific Supervisor – D.V. Furmanov, Candidate of Technical  
Sciences, Senior Lecturer

*Yaroslavl State Technical University*

*The article analyzes the design problems of the working bodies of the milling machines and an equipping. It describes the approaches to address the topical design issues of the milling machines.*

**Keywords:** milling equipping, milling process, crushing, cutter.

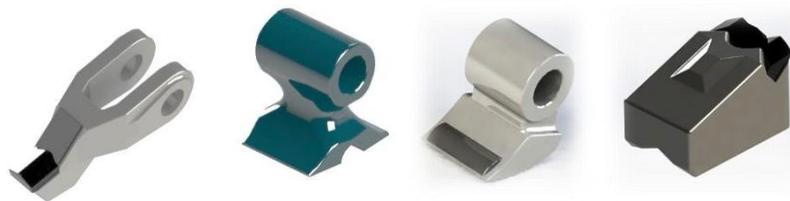
Социальное развитие общества не обходится без постоянного совершенствования технических и технологических систем. Направления развития машин, оборудования и устройств различного назначения идет по пути увеличения производительности, энергоэффективности и снижению удельных эксплуатационных затрат.

Эти и другие тенденции не обходят стороной область проектирования и эксплуатации машин для ремонта дорог, разработки мерзлых и

талых грунтов, разработки нерудных материалов, цементобетона, асфальтобетона, льда и машины для расчистки территорий.

Главной особенностью разрабатываемых материалов является огромный разброс механических и технологических свойств. Материалы отличаются по макро- и микроструктуре, прочностным показателям, плотностью, однородностью, анизотропией. Существенное влияние на разработку материалов оказывает их прочность и склонность к хрупкому разрушению. Многие материалы в своей структуре содержат включения хрупких и вязких элементов, что существенно затрудняет процесс их разработки.

Учитывая, что производительность и экономичность машин являются основными показателями эффективности машин при эксплуатации, наибольшее распространение, особенно в области разработки прочных материалов, получили фрезерные машины. К таковым относятся навесные и самоходные дорожные фрезы, стабилизаторы грунта, ресайклеры, навесные, прицепные и самоходные мульчеры. Не удивительно, что рынок этой техники неуклонно развивается. Появляются новые поставщики оборудования и запасных частей. Но, не смотря на это, при незначительном анализе видны большие конструктивные различия роторов, режущих и дробящих элементов (рис. 1). Например, ротор ротаватора Ferry отличается от роторов ресайклеров Wirtgen конструкцией зубьев, диаметром и частотой вращения, не смотря на почти одинаковый рабочий процесс. Очевидно, что многие модели оборудования являют собой предмет интуитивного конструирования, основанного на копировании идей различных производителей.



**Рис. 1. Конструктивное многообразие различных зубьев различных производителей для выполнения одной и той же операции – фрезерование деревьев и кустарников**

Между тем, в России и в бывшем СССР накоплен опыт проектирования и имеется экспериментальное и аналитическое обоснование конструктивных и технологических параметров землеройно-фрезерных машин [1]. Кроме того, в настоящее время так же ведутся работы по обоснованию параметров фрезерных рабочих органов для разработки асфальтобе-

тонных покрытий [2, 3]. Опираясь на исследования в области рабочих процессов резания и фрезерования дорожно-строительных материалов, возможно создание конкурентных моделей оборудования с широкими перспективами реализации.

При проектировании новых машин, с точки зрения рабочего процесса фрезерования, возникают следующие вопросы:

- какая мощность привода требуется для работы ротора?
- какие усредненные и ударные нагрузки испытывает резец и ротор?
- какая конструкция и форма зуба наиболее эффективна для решения данной группы задач?
- какой потенциальный ресурс режущих элементов?
- как часто и как правильно разместить зубья на роторе?

На эти и другие вопросы позволяют ответить исследования, возможность проведения которых появилась с созданием нового стенда для исследования рабочего процесса низко- и среднескоростного фрезерования различных материалов (рис. 2).



**Рис. 2. Маятниковый стенд для исследования процессов фрезерования дорожно-строительных материалов**

Конструкция стенда не обладает высокой сложностью и представляет собой П-образную жесткую раму 1 с подвижным маятником 2. Маятник отклоняется на нужный угол и сбрасывается, осуществляя резание (или дробление) материала, установленного на подрамнике 3. С помощью лазерного датчика перемещений фиксируется изменение скорости в процессе резания. На лимбе 4 возможно измерить угол отклонения маятника после совершения работы резания. Этот показатель позволяет оценить энергетические потери рабочего процесса.

Очень важно в процессе резания является запись скорости. Дифференцирование скорости по времени позволит определить силы инерции, равными по величине силам резания. Это позволит не только определить усредненное значение сил, но и выявить стохастические показатели процесса резания, особенно важные для исследования процессов разработки неоднородных материалов.

На ударную часть маятника устанавливаются резы различной конструкции, можно задавать скорость резания до семи метров в секунду, определять эффективность работы различных режущих элементов.

Таким образом, существенно увеличилось возможности для исследования рабочих процессов резания материалов при высоких скоростях. Многое еще предстоит сделать. Объем потенциальных исследований высок, а возможности, которые предлагает данный стенд, далеко не ограничиваются исследованием процессов фрезерования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаврилов Ю.М.* Землеройно-фрезерные машины: Учебное пособие. Ярославль, 1985. 80 с.
2. *Шаймарданов А.Н.* Математическая модель процесса фрезерования асфальтобетона / А.Н. Шаймарданов, В.Н. Кузнецова // Науч. тр. молодых ученых, аспирантов и студентов: межвуз. сб. / ФГБОУ ВПО «Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия (СибАДИ)». Омск, 2013. С. 291-295.
3. *Агарков А.М.* Анализ устройств для фрезерования асфальтобетона / А.М. Агарков, А.А. Тихонов, Д.С. Прохоров // Анализ. Инновационное развитие. 2016. № 5 (5). С. 7-8.

## **КРАН КОЗЛОВОЙ МАЛОГАБАРИТНЫЙ ОПЫТ ПРОЕКТИРОВАНИЯ**

**Ж.Ж. Сайфиддинов, А.Ю. Прусов**

Научный руководитель – А.Ю. Прусов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается малогабаритный козловой кран, оснащенный механизмом передвижения крана по полу обеспечивающий увеличение производительности и безопасности. Конструкция козлового крана является разборной для снижения затрат при перебазировке.*

**Ключевые слова:** механизм передвижения, мобильный козловой кран, механизм подъема, монтаж (демонтаж) конструкции, балка пролетная, опорные колеса.

## **COMPACT GANTRY CRANE DESIGN EXPERIENCE**

**J.J. Sayfiddinov, A.Y. Prusov**

Scientific Supervisor – A.Y. Prusov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The paper examines compact gantry crane equipped with a crane traveling gear on the floor providing increased performance and safety. The design of the gantry crane is collapsible to reduce costs for relocation.*

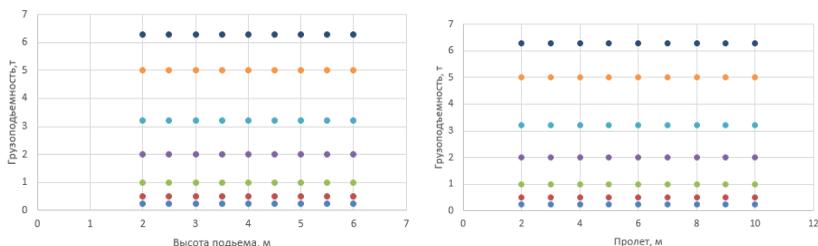
**Keywords:** movement mechanism, compact gantry crane, lifting mechanism, installation (dismantling) construction, beam flight path, support wheels.

Малогабаритный козловой кран является идеальным решением для автосервисов, предприятий, складов и других учреждений. Конструкция легкого козлового крана отличается простотой: он состоит из горизонтальной пролетной балки с грузоподъемным механизмом, опор с поворотными колесами и механизмом передвижения. Универсальность применения, простота обслуживания – вот основные достоинства таких кранов.

На сегодняшний день существующие конструкции малогабаритных козловых кранов весьма разнообразны. По основным признакам их можно классифицировать: разборные и неразборные; по типу привода механизма подъема: ручной и электрический; по типу конструкции: конструкция без раскосов, конструкция с треугольными опорами и раскосом жесткости, телескопическая (имеет изменяемую высоту и расстояние между опорами); по материалу исполнения: стальные и из легкосплавных металлов; стационарный и передвижной (по рельсовым путям, на пневмоколесах).

Однако данные конструкции мобильных козловых кранов не лишены недостатков. Основным недостатком является трудоемкий процесс его монтажа (демонтажа) при перебазировке. Так же можно выделить дополнительные трудо- и энергозатраты на процесс передвижения крана в нагруженном состоянии. Обычно, это требует усилия нескольких рабочих цеха предприятия, что снижает производительность всего производства.

Проанализировав существующие конструкции малогабаритных козловых кранов (рис. 1), на кафедре СДМ Ярославского государственного технического университета, с учетом патентного анализа, была разработана конструкция малогабаритного разборного козлового крана (рис. 2).

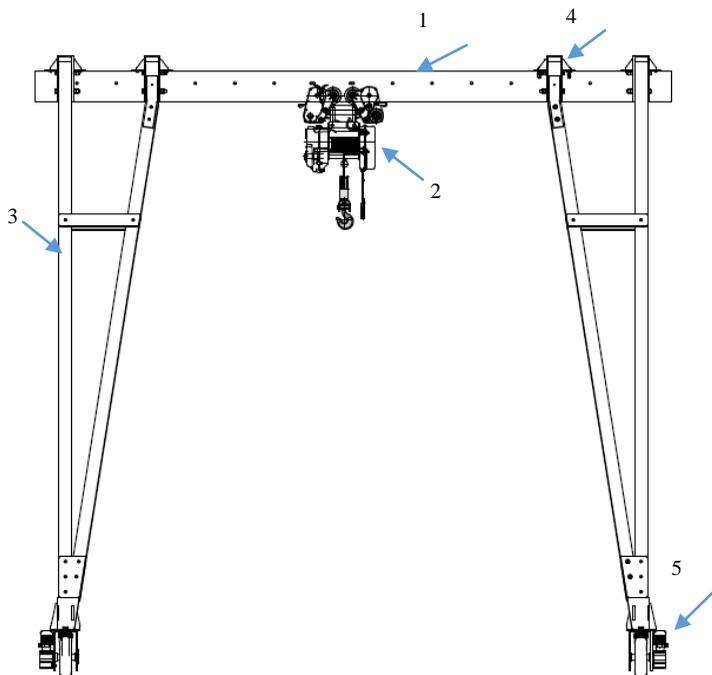


**Рис. 1. Графики отношения грузоподъемности к пролету и высоте подъема малогабаритного козлового крана**

Из графиков видно, что на рынке строительных механизмов присутствуют модели малогабаритных козловых кранов с широким диапазоном характеристик. Высота подъема изменяется от 2 до 6 метра, пролет увеличивается от 2 до 10 метров, а грузоподъемность находится в пределах от 0,125 до 6,3 тонн. Установить математическую зависимость параметров не возможна из-за их особой связи. Среднее квадратичное отношение 0,5.

Козловой кран имеет следующие достоинства: минимальное время монтажа (демонтажа) конструкции; не требует вспомогательных грузо-

подъёмных машин; минимизация числа обслуживающего персонала (два человека на монтаж); перебазировка, не требующая больших затрат.



**Рис. 2. Мобильный козловой кран:**

1 – мост (балка); 2 – механизм подъема (таль или лебедка);  
3 – опорная стойка; 4 – кронштейн; 5 – механизм передвижения

Козловой малогабаритный мобильный кран состоит из грузонесущей балки (моста) 1 по которой перемещается механизм подъема (таль или лебедка) 2, мост в свою очередь соединяется с опорными стойками 3 специальным кронштейном 4 при помощи болтового соединения. Данный кран перемещается посредством механизмов передвижения 5, которые устанавливаются в нижней части опорных стоек.

Монтаж малогабаритного козлового крана осуществляется двумя рабочими. Сборки козлового крана следующим образом. Первоначально производится соединения балки с кронштейнами. Затем пролетная балка приподнимается над уровнем пола примерно на один метр и к ней шарнирно крепятся опорные стойки с грузоподъемными колесами. К пятам опорных стоек закрепляются стяжные механизмы, например, ручные ры-

чажные лебёдки. После чего начинается синхронное стягивание опор и подъём пролетной балки.

Основной проблемой при таком подъёме является необходимость соблюдения строгой горизонтальности пролетной балки (двухавра) относительно уровня стоянки крана. В противном случае, четыре незакрепленных шарнирных соединения с одной стороны (два снизу на опорах и два сверху на кронштейне), имеющих подвижность, допускают возможность «сложения» крана, что приведёт к негативным последствиям. Следовательно, была поставлена задача исключения развития событий по негативному сценарию путём внесения конструктивных особенностей в верхний кронштейн пролётной балки.

Для решения этой задачи был спроектирован специальный кронштейн. Используя 3D-модель крана в различных положениях опорных стоек, удалось геометрически определить и установить дугу ограничения, вырезанную в корпусе кронштейна. Функция данной дуги – предотвратить вращение балки относительно продольной оси крана в случае неправильного монтажа или перекоса при стягивании стоек.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классификация кранов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://altaital.ru/>. 2016. (дата обращения: 11.10.2016).
2. *Соколов С.А.* Металлические конструкции подъемно-транспортных машин. Санкт Петербург: Политехника, 2005. 423 с.
3. *Лихтарников Я.М.* Расчет стальных конструкций: Справочное пособие / Я.М. Лихтарников, В.М. Клыков, Д.В. Ладыженский. Киев: Будівельник, 1976. 352 с.
4. Справочник по кранам. М.: Машиностроение, 1988. Т. 1. 536 с.

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОВША ЭКСКАВАТОРА С ИЗМЕНЯЕМЫМ ОБЪЕМОМ**

**Ж.Ж. Сайфиддинов, Д.В. Фурманов**

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматриваются подходы к модернизации строительных ковшей с изменяемым объемом. Представлен анализ возможных функциональных схем оборудования, направленных на повышение производительности, технологичности и универсальности одноковшового экскаватора.*

**Ключевые слова:** ковш, дисковые ножи, одноковшовый экскаватор, траншея, механизм выдвигения, объем ковша.

## **FUNCTIONAL ANALYSIS OF THE EXCAVATOR BUCKET WITH VARIABLE VOLUME**

**J.J. Sayfiddinov, D.V. Furmanov**

Scientific Supervisor – D.V. Furmanov, Candidate of Technical  
Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The article discusses approaches to modernization construction buckets with variable volume. The analysis of possible functional hardware schemes aimed at improving the productivity, adaptability and versatility shovel.*

**Keywords:** bucket, disc knives, bucket excavator, trench, extension mechanism, bucket volume.

Можно ли переоценить значение экскаватора при выполнении строительных, дорожно-строительных и землеройных работ всех видов? Экскаватор давно стал широкоуниверсальной машиной с огромными возможностями, которые реализуются различными рабочими органами и сменным рабочим оборудованием.

Только различных по назначению ковшей насчитывается около 8 видов, не считая бетоноломов, гидромолотов, земнасосов, мульчеров, фрез и т. д.

Тенденции развития технологий экскавации грунта ведут к увеличению производительности, технологичности и функциональной универсальности. Сильным решением, которое обеспечивает оптимизацию работы одноковшового экскаватора с точки зрения производительности и расширяет его сферу применения, является изменение объема ковша путем изменения его рабочей ширины. Такое решение позволяет:

- устанавливать необходимую ширину траншеи в зависимости от требований строительной документации;
- оптимизировать производительность экскаватора, опираясь на характер (трудность разработки) грунта или другого строительного материала и возможности самого экскаватора. В этом случае изменяются суммарные силы резания и копания грунта при работе одноковшового экскаватора.

Даже незначительное увеличение производительности оказывает влияние на изменение экономического эффекта, особенно, если учесть суммарные затраты на эксплуатацию, работу персонала, работу дополнительного оборудования и вспомогательных машин, сроки проведения работ в целом и т. д.

Именно поэтому, разработки конструкции ковшей с изменяемым объемом актуальны, что подтверждается увеличением патентной активности в этой области (например, [1]).

Недостатков у такого оборудования на сегодняшний день – два:

1. Сложность конструкции и одновременно потеря требуемой жесткости ковша при реализации этой конструкции.
2. Налипание грунта на внутренних поверхностях ковша, особенно при незначительных объемах.

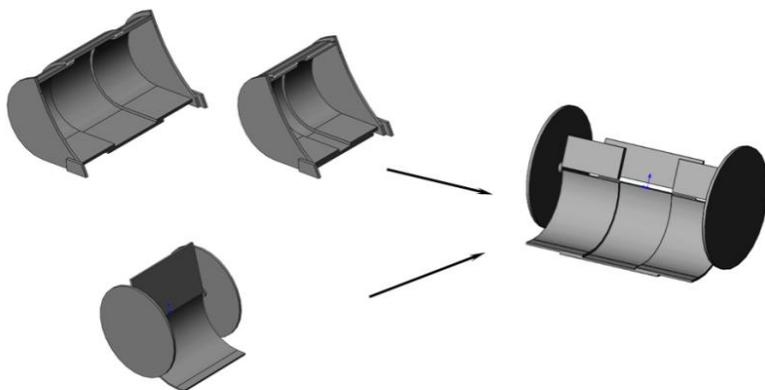
Все это заставляет искать новые технические решения в области разработки вариантов конструктивной реализации подобного оборудования.

Вместе с тем, существуют решения, позволяющие эффективно бороться с налипанием грунта и в тоже время упростить конструкцию [2]. Таким решением является использование дисковых свободноповорачивающихся ножей в качестве боковых режущих элементов и одновременно боковых стенок ковшей. Это оборудование существенно снижает налипание глинистых (связных) грунтов, а также намерзание грунта на внутренние поверхности ковша. Дисковые ножи, в свою очередь, могут иметь сплошную или зубчатую режущую кромку.

На основе синтеза этих решений возможно создание принципиально нового оборудования, обладающего сравнительной простотой и позволяющего реализовать регулирование объема ковша (рис. 1).

Очевидно, что в ходе реализации подобной конструкции решается полностью проблема 2. В настоящее время ведется конструктивная обра-

ботка данной концепции, направленная на увеличение надежности, простоты конструкции и удобства эксплуатации, что решает задачу 1.



**Рис. 1. Синтез конструкции ковша на основе функционального анализа**

Таким образом, продолжаются работы по созданию новых рабочих органов, обладающих существенными преимуществами в части повышения производительности технологичности и энергоэффективности строительных экскаваторов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2349712 РФ. Ковш с регулируемым объемом для экскаватора или погрузчика /Д. Малакино. Оpubл. 20.11.2009, Б.И. № 8.
2. Пат. 2483166 РФ. Оборудование гидравлического экскаватора / Е. В. Курилов, Я. В. Гааг, Д. В. Фурманов. Оpubл. 27.05.2013, Б.И. № 15.

## **АНАЛИЗ СПОСОБОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД**

**С. Сафаун, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В разных отраслях, в том числе химической, измельчение и смешивание дисперсного материала бывает необходимыми операциями в технологическом процессе для изготовления востребованных продуктов.*

*Ключевые слова:* измельчители, порошки, способ измельчения

## **ANALYSIS OF THE GRINDING METHODS OF DISPERSE MEDIA**

**S. Safwan, A.E. Lebedev**

Scientific supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*In various industries, including chemical, grinding and mixing of disperse material may sometimes be necessary in operations in processes for the manufacture of products on demand.*

*Keywords:* crushers, powder, grinding method

Процесс измельчения дисперсных сред является одной из наиболее распространенных операций во многих отраслях промышленности, в том числе химической. К продуктам измельчения и мельничному оборудованию предъявляют следующие требования: сыпучесть, однородность (равномерное распределение веществ во всей массе сложного порошка), точность дозирования, оптимальная степень дисперсности, стабильность веществ при хранении и др.

Правильный выбор оборудования для измельчения и смешивание является решающим шагом к получению оптимального продукта.

В связи с тем, что измельчаемые материалы имеют неодинаковые физико-механические характеристики способы измельчения различных сред отличаются (табл. 1, 2)

**Таблица 1. Способы измельчения**

<i><b>Вид материала</b></i>	<i><b>Способ измельчение</b></i>
Твердый и хрупкий	Раздавливание, удар
Твердый и вязкий	Раздавливание, истирание
Хрупкий средней твердости	Удар, раскалывание и истирание
Вязкий среднем твердости	Истирание или удар
Волокнистый с клеточной структурой	Изрезывание, истирание

**Таблица 2. Измельчения в различных типах машин**

<b>Класс измельчения</b>	<b>Тип машин</b>
Крупное дробление	Шековые, конусный дробилки
Среднее дробление	Конусные, волковые дробилки
Мелкое дробления	Волковые, молотковые, ударно-центробежный мельницы
Тонкое измельчение	Ударно-центробежный, шаровые мельницы
Сверхтонкое измельчений	Вибрационные, струйные, коллоидные мельниц, криогенные

Машины для измельчения можно классифицировать:

- по способу разрушения частиц;
- наличие или отсутствию в аппаратах мелющих тел;
- степени измельчения.

В основу конструкции большинства дробилок заложен опорный узел на воздушной подушке, позволяющий создать самобалансирующуюся систему рабочего органа дробилки и обеспечить надежную работу оборудования при значительных дисбалансах, возникающих в процессе работы из-за неравномерного износа рабочего органа дробилки и неравномерного распределения материала. Это обеспечивает нашим дробилкам неоспоримые преимущества по сравнению как с центробежными дробилками с опорными узлами качения, так и с традиционным дробильным оборудованием - конусными, щековыми, молотковыми и роторными дробилками. Наиболее существенным преимуществом являются низкие капитальные и эксплуатационные затраты, на которые влияют следующие факторы:

- для монтажа дробилок не требуются специальные фундаменты, они устанавливаются на ровной площадке на любой отметке производственного здания;

- в конструкции обеспечены простота и удобство выполнения работ при замене футерующих элементов ускорителя за счёт оригинального выполнения узлов и крепёжных элементов;

- не требуется динамическая балансировка ускорителя после замены футеровочных элементов;

- центробежно-ударные дробилки - все изнашивающиеся поверхности и детали снабжены специальными футерующими элементами;

- грансостав дроблёного материала не зависит от износа футерующих элементов.

Принцип работы центробежно-ударной дробилки: вентилятором высокого давления создается давление воздуха, необходимое для «всплытия» ротора и образования воздушного зазора между ротором и статором. Образовавшаяся воздушная подушка под ротором играет роль газового подшипника. Уникальная конструкция рабочего органа дробилки является самобалансирующейся системой и обеспечивает надежную работу оборудования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент ПМ 125096 РФ, МПК В02С 13/00. Центробежно-ударная мельница / А.И. Ярум, В.А. Самойлов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Краснояр. гос. аграр. ун-т». заявл.10.07.12. опубл. 27.02.13.

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ВИБРОВОЗБУДИТЕЛЯ ВИБРАЦИОННОГО КАТКА

**Г.В. Сидоренко, И.С. Тюремнов**

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. тех. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается вариант модернизации вибровозбудителя вибрационного катка для обеспечения снижения температуры подшипниковых узлов и трудоёмкости ремонта*

**Ключевые слова:** каток вибрационный, вибровозбудитель, модернизация, конструкция дебалансов.

## MODERNIZATION OF THE VIBRATING ROLLER

**G.V. Sidorenko, I.S. Tyuremnov**

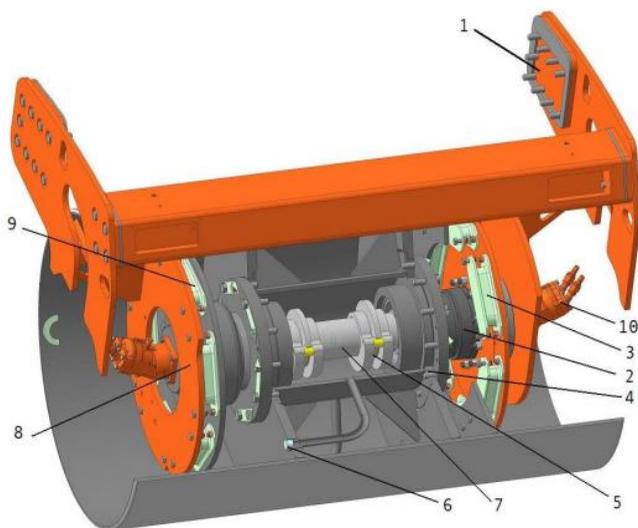
Scientific supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The variant of modernization of a vibration exciter of a vibrating compactor is considered to ensure lowering the temperature of bearing units and the complexity of repair.*

**Keywords:** vibrating roller, vibro-exciter, modernization, design of unbalances.

Современные вибрационные катки должны отвечать требованиям надежности, ремонтпригодности, простоты и технологичности конструкции. Традиционно конструкция вибровозбудителя вальца состояла из вала, установленного на двух сферических подшипниках, с двумя блоками дебалансов (рис. 1). Регулирование вынуждающей силы обеспечивается за счёт разделения дебаланса на подвижную и неподвижные части. Причем при прямом направлении вращения дебалансного вала подвижный дебаланс устанавливается в том же положении что и неподвижные. При этом вынуждающее усилие, создаваемое подвижным и неподвижными дебалансами, суммируются. При реверсировании вращения подвижный дебаланс разворачивается на 180° относительно неподвижных. При этом суммарное вынуждающее усилие блока дебалансов уменьшается.



**Рис. 1. Традиционная конструкция вибровозбудителя вибрационного катка  
(на примере катка АМКОДОР 6712В [1]):**

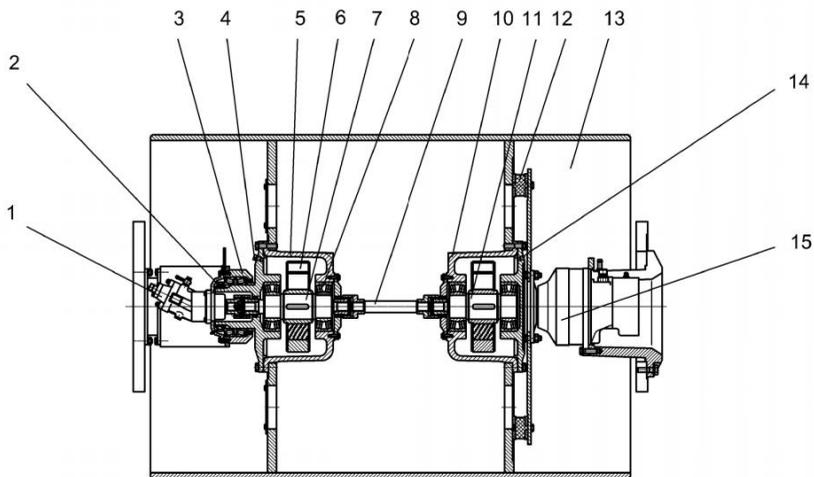
1,12 – кронштейн; 2 – валец; 3, 10 – амортизатор; 4, 13 – подшипник;  
5, 19 – манжета; 6, 16 – пробка; 7 – болт; 8 – дебаланс; 9 – вал; 11 – диск;  
14 – гидромоторхода; 15 – корпус; 17 – опора; 18 – масленка; 20 – обойма;  
21 – гидромотор вибратора; 22 – полумуфта; 23 – крышка; 24 – опора

Такая конструкция вибровозбудителя имеет ряд недостатков:

- Длинный дебалансный вал при нагружении вынуждающими усилиями, генерируемыми дебалансами, испытывает большие угловые деформации, что вызывает необходимость использования сферических подшипников, характеризующихся большей стоимостью и меньшим КПД, по сравнению с роликовыми радиальными подшипниками.
- Высокие изгибающие напряжения требуют увеличения диаметра вала и, следовательно, увеличения посадочного диаметра подшипников, что приводит к увеличению момента трения и тепловыделению в подшипниках, вызывая их перегрев и заклинивание.
- Большой диаметр вала, а как следствие и размеры дебалансов, характеризуется высоким моментом инерции, что приводит к увеличению времени, разгона и торможения вибровозбудителя и увеличению мощности приводного гидромотора.

Модернизированный валец (рис. 2) катка состоит из двух дебалансных модулей, выполненных в отдельных корпусах и соединенных между собой валом с двумя полумуфтами на концах.

Использование вместо одного длинного дебалансного вала двух коротких валов, позволяет снизить изгибающие моменты и угловые деформации валов дебалансов, что приводит к уменьшению угла перекоса внутренней обоймы подшипников и позволяет использовать радиальные подшипники, характеризующиеся меньшими размерами и стоимостью и более высоким КПД. Уменьшение диаметра подшипников и увеличение их КПД также будет способствовать снижению температуры подшипника и увеличению его ресурса. Установка каждого блока дебалансов на два подшипника позволяет в два раза снизить нагрузку на каждый подшипник, что обеспечит уменьшение трения момента трения и температуры подшипника. Исполнение блоков дебалансов в виде узлов с отдельными корпусами также будет способствовать упрощению технологии ремонта виверальца.



**Рис. 2. Модернизированный валец катка АМКОДОР 6712В [2]:**

1 – гидромотор вибратора; 2 – муфта; 3 – опора; 4 – пробка; 5 – корпус вибратора; 6 – дебаланс; 7 – вал; 8 – подшипник; 9 – вал; 10 – корпус вибратора; 11 – вал; 12 – амортизатор; 13 – валец; 14 – пробка заливная; 15 – гидромотор хода

Таким образом, за счёт перехода от двухопорной конструкции дебалансного вала к двум укороченным дебалансным валам с отдельными корпусами, обеспечивается снижение момента трения в подшипниках и уменьшению температур подшипниковых узлов и мощности затрачиваемой

мой на разгон и поддержание вращения возбудителя. Также улучшается ремонтпригодность за счёт перехода к агрегатно-узловому методу ремонта вместо переборки всей конструкции вибровозбудителя.

В модернизируемой модели ремонтпригодность значительно увеличивается, за счёт относительно быстросъемных механизмов передвижения и вибрации, что существенно упрощает процесс сборки в сравнении с модернизируемой моделью, в которой приходилось совершить длительный демонтаж всей конструкции.

Получив на выходе модернизированную модель вибровозбудителя, можно с уверенностью сказать, что она будет обладать большей надежностью и ремонтпригодностью. Вдобавок можно сказать, что данная конструкция будет не дорога в обслуживании, не прихотлива в ремонте и эксплуатации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Завод дорожных машин (ЗДМ) Каток дорожный самоходный двухосный DM-10-VD, DM-13-VD, DM-10-VC, DM-13-VC, DM-13-SP/ PЭ.: ДМ 10.00.000.00 PЭ № 482412, 2013. 89 с.
2. ОАО «Амкодор» Каток вибрационный самоходный АМКОДОР 6712В/ PЭ.: 6712В.00.00.000PЭ, 2012. 68 с.

## **МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ХОДОВОЙ ЧАСТИ**

**А.И. Скрыгитель, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматриваются методы оценки технического состояния ходовой части с использованием информации о внешних воздействующих факторах.*

*Ключевые слова:* информация, стиль вождения, мониторинг, датчик.

## **METHOD OF ASSESSMENT OF TECHNICAL CONDITION OF SUSPENSION**

**A.I. Skrygitel., A.E. Lebedev**

Scientific supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article considers methods of assessment of technical condition of the chassis with the use of information about external influencing factors.*

*Keywords:* information, driving, monitoring, sensor.

В настоящее время практически отсутствуют адекватные методики оценки и прогнозирования технического состояния элементов ходовой части автомобиля. Главным недостатком существующих методов является отсутствие учета стиля вождения водителя автомобиля - основного фактора, влияющего на изменение технического состояния подвески.

Для наглядности приведена схема получения информации (рис.1).

Для решения данной проблемы было предложено оценивать техническое состояние подвески ходовой части автомобиля на принципе обработки комплексной информации о воздействующих факторах. Под комплексной информацией будем понимать сведения, полученные со

встроенных датчиков автомобиля, с существующих систем мониторинга (GPS, ГЛОНАСС) и нормативной документации завода изготовителя транспортного средства.



**Рис. 1. Источники информации о внешних воздействующих факторах**

Принцип получения информации о техническом состоянии заключается в следующем (рис. 2).

Вначале осуществляется сбор информации с датчиков автомобиля. В процессе эксплуатации транспортного средства фиксируются следующие параметры: пробег автомобиля, скорость движения, датчик температуры внешнего воздуха.

Необходимые показания могут быть получены путем устанавливания дополнительных датчиков, например: датчика вибраций для корректировки коэффициентов из-за стиля вождения автомобилиста.

Сведения о дорожных и климатических факторах собираются с GPS навигатора и интернет ресурсов (климатических и дорожных картах).

Необходимо отметить, что стиль вождения оценивается следующими показателями скоростью прохождения неровности дорог, скоростью торможения, резкостью поворотов автомобиля.

Далее собранные данные поступают бортовой компьютер автомобиля.



**Рис. 2. Принцип получения информации о техническом состоянии ходовой части**

Собранная информация об условиях эксплуатации транспортного средства должна быть обработана с целью получения сведений об воздействующих факторов на техническое состояние подвески.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. KIA техническая документация [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kia.ru/service/download/> (Дата обращения: 20.12.2016)
2. ГОСТ 18322-78 Система технического обслуживания и ремонта техники. Термины и определения [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.standartov.ru/Pages\\_gost/15094.htm](http://www.standartov.ru/Pages_gost/15094.htm) (Дата обращения: 15.12.2016)
3. Электротехническая энциклопедия #16. Датчики [Электронный ресурс]. Режим доступв: [http://www.electrolibrary.info/subscribe/sub\\_16\\_datchiki.htm](http://www.electrolibrary.info/subscribe/sub_16_datchiki.htm) (Дата обращения: 15.12.2016)

## **МЕТОДЫ УЧЕТА ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА ХОДОВУЮ ЧАСТЬ АВТОМОБИЛЯ**

**А.И. Скрыгитель, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматриваются методы получения информации об воздействующих факторах на автомобиль.*

***Ключевые слова:** внешние факторы, техническое обслуживание, мониторинг, дорожные условия.*

## **METHODS OF CONSIDERATION OF EXTERNAL INFLUENCING FACTORS ON THE CHASSIS OF THE CAR**

**A.I. Skrygitel, A.E. Lebedev**

Scientific supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Abstract: the article deals with methods of obtaining information about the influencing factors on the car*

***Keywords:** external factors, maintenance, monitoring, road conditions.*

Практически во всех методиках оценки технического состояния элементов ходовой части необходимо иметь сведения о воздействующих факторах. В настоящее время существуют несколько методов учета внешних факторов.

### **Система технического обслуживания и ремонта автомобиля**

Система технического обслуживания и ремонта, в настоящее время нормируется документами, предполагает проверку систем и выполнение регламентных работ с заданной периодичностью по перечню операций технологического процесса.

## **Методика учета системы сложности дорожных условий от производителя автомобиля**

Многие автопроизводители как отечественные, так и зарубежные для своих автомобилей предлагают собственные методики оценки и корректировки условий эксплуатации.

Производители зарубежных автомобилей предлагают:

Для своих автомобилей ввести корректировочные нормативы, связанные с режимами использования автомобиля. KIA выделяет такие режимы, как:

- 1) регулярные поездки на малые расстояния;
- 2) эксплуатация автомобиля в условиях запыленности или в песчаных районах;
- 3) частое применение тормозов;
- 4) эксплуатация автомобиля в районах, в которых применяется соль или другие вещества, вызывающие коррозию;
- 5) эксплуатация в условиях плохих или грязных дорог;
- 6) эксплуатация автомобиля в горных районах;
- 7) продолжительные периоды работы двигателя в режиме холостого хода или движения автомобиля на малой скорости;
- 8) эксплуатация автомобиля в условиях климата, характеризующегося продолжительным периодом с низкой температурой воздуха и/или высокой влажностью;
- 9) эксплуатация более 50% общего времени в напряженном городском цикле при температуре воздуха выше 32 °C (90 °F).

Отечественные автопроизводители предлагают:

Производитель автобусов ПАЗ рекомендует проводить техническое обслуживание по окончании после периода обкатки (ТО-1000) и для первой категории условий эксплуатации проводить первое техническое обслуживание каждые 4000 км, а второе техническое обслуживание каждые 16000 км.

## **Современные системы мониторинга автомобиля (GPS, ГЛОНАСС)**

Практически все методики учета воздействующих факторов требуют сведения об условиях эксплуатации транспортного средства (рис. 2).

Наиболее эффективным способом получения сведений об условиях эксплуатации, в том числе о стиле вождения могут быть получены при помощи фиксации режима с использованием современных средств мониторинга (ГЛОНАСС, GPS)



**Рис. 2. Схема работы мониторинга автомобиля**

### **Интернет источники**

Существует множество интернет ресурсов, которые показывают на карте категорию дорог. С сайтов поступает информация о категории дороги, по которой едет автомобиль, а также поступает информация о погодных условиях в данном местонахождении.

### **Использование комплексных показателей учета внешних факторов**

Некоторые исследования предлагают оценивать внешние воздействующие факторы при помощи комплексных показателей сложности условий эксплуатации. Корректировки при помощи трёх коэффициентов  $K_{кл}$ ,  $K_d$ ,  $K_{тр}$

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. KIA техническая документация [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kia.ru/service/download/> (Дата обращения: 20.12.2016)
2. ГОСТ 18322-78 Система технического обслуживания и ремонта техники. Термины и определения [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.standartov.ru/Pages\\_gost/15094.htm](http://www.standartov.ru/Pages_gost/15094.htm) (Дата обращения: 15.10.2016)
3. Погода на карте в России. Карты погоды на сегодня и прогноз [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.найги-в-интернет.рф/погода/карта.html> (Дата обращения: 19.12.2016)
4. КИСИСТЕМЫ [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.c-i-systems.com/about\\_glonass/transport\\_monitoring/](http://www.c-i-systems.com/about_glonass/transport_monitoring/) (Дата обращения: 20.12.2016)

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ЭЛЕМЕНТОВ ХОДОВОЙ ЧАСТИ

**А.И. Скрыгитель, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье предложена математическая модель расчёта выхода из строя элементов ходовой части с учетом стиля вождения автомобиля.*

**Ключевые слова:** стиль вождения, скорость, пробег, энергия.

## MATHEMATICAL MODEL OF CALCULATION OF A FAILURE OF CHASSIS COMPONENTS

**A.I. Skrygitel, A.E. Lebedev**

Scientific supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*In this paper the mathematical model of calculation of failure of elements of the suspension given the driving style of the car.*

**Keywords:** driving style, speed, mileage, energy.

Согласно проведенным исследованиям и анализу опубликованных работ при эксплуатации фазовое пространство целесообразно представить в виде совокупности случайной скорости автомобиля  $dv$  и его пробега  $L$ .

Тогда распределение вероятности безотказной работы  $dP$  в элементе фазового объема  $d\Gamma = dvdL$  экспоненциально убывает в зависимости от стохастической энергии:

$$dP = A \exp(-E \cdot E_0^{-1}) d\Gamma. \quad (1)$$

Здесь  $E_0$  – параметр, соответствующий мере энергии системы;  $A$  – нормировочный коэффициент.

В общем случае стохастическая энергия состоит из кинетической энергии, диссипативной энергии (включающей потери на трение,

сопротивление воздуха) и энергии учитывающей цикличность нагружения (количество циклов разгон- торможение и др.):

$$E = E_k + E_d + E_r, \quad (2)$$

где

$$E_k = K_n \frac{mv^2}{2}, E_d = k_1 L, E_r = \frac{k_2}{L}. \quad (3)$$

Здесь  $k_1$  [Н] и  $k_2$  [Н·м<sup>2</sup>] постоянные коэффициенты, учитывающие режимы нагружения и движения автобуса соответственно;  $K_n$ - коэффициент нагруженности [3].

$$k_1 = a_4 a_5 (a_1 + a_3) M_{cp} / r_k, k_2 = a_2 M_{cp}, \quad (4)$$

где  $a_1$  - число остановок;  $a_2$  - среднее расстояние между остановками;  $a_3$  - число подъемов;  $a_4$  - средний уклон подъемов;  $a_5$  - заполненность маршрута;  $M_{cp}$  - среднее значение крутящего момента;  $r_k$  - радиус качения колеса.

Перейдя к безразмерным величинам имеем:

$$v_1 = \frac{v}{v_0}, L_1 = \frac{L}{L_0}, \quad (5)$$

тогда

$$E_k = \frac{K_n m (v_1 v_0)^2}{2}, \quad E_d = k_1 L_1 L_0, E_r = \frac{k_2}{L_1 L_0}. \quad (6)$$

Следующим этапом моделирования является определение неизвестных констант  $A$  и  $E_0$ , входящих в выражение (1).

Свободный параметр распределения  $A$  определим из нормировочного соотношения [4]:

$$P = \int_r dP. \quad (7)$$

Здесь  $P$ - полное число отказов за исследуемый промежуток времени.

Тогда, решая (7) с учетом (1) относительно  $A$  имеем:

$$A = \frac{NL_0 E_0 v_0 u_1}{\sqrt{\pi} L_{1max} u_2 \operatorname{erf}(v_0 u_1 v_{1max}) \exp\left(\frac{-k_1 L_0^2 + k_2}{L_0 E_0}\right)}, \quad (8)$$

где

$$u_1 = \sqrt{(2K_n m/E_0)}, u_2 = -L_{1max} k_1 L_0^2 + L_{1max} k_2 - 2k_2 + 2L_0 E_0 + 2k_1 L_0^2. \quad (9)$$

Неизвестный параметр  $E_0$ , входящий в выражения (1), (8), (9), соответствующий мере энергии, находится из уравнения энергетического баланса:

$$E = E_s, \quad (10)$$

где  $E_s$ - действительная энергия, затраченная на совершение транспортной работы.

Величина  $E_s$  может быть вычислена по формуле

$$E_s = q\eta m, \quad (11)$$

где  $q$  - удельная теплота сгорания топлива;  $m$  - масса израсходованного топлива,  $\eta$ - коэффициент, учитывающий необратимые потери.

Согласно выбранному распределению вероятности безотказной работы в элементе фазового объема  $d\Gamma$ , можно получить дифференциальные функции распределения числа отказов по пробегу  $L_1$  в фазовом объеме  $d\Gamma'$ :

$$d\Gamma' = dv. \quad (12)$$

Дифференциальная функция распределения вероятности безотказной работы по величине пробега задаются выражением

$$f(L_1) = \frac{1}{P} \frac{dP}{dL_1} = -\sqrt{\pi} \frac{A}{2} J_1 (v_{1min} - v_{1max}) J_2 J_3^{-1}. \quad (13)$$

Здесь

$$J_1 = \operatorname{erf} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} v_0 \sqrt{K_n \frac{m}{E_0}} \right), J_2 = \exp[(-k_1 L_1^2 L_0^2 + k_2)(L_1 L_0 E_0)^{-1}], J_3 = \exp \left[ -K_n \frac{m}{E_0} \right]. \quad (14)$$

Полученные выражения для дифференциальной функции распределения вероятности безотказной работы в зависимости от пробега позволяют вычислить наиболее вероятный пробег транспортного средства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климатович Ю. Л.* Статистическая физика. М.: Наука. Гл. редакция физ.-мат. лит.-ры, 1982. 608 с.
2. *Ландау Л. Д.* Теоретическая физика: учеб. пособие. В 10 т. Т. 5. Ч. 1. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. 4-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. литературы, 1995. 608 с.
3. *Ананьин М.Ю.* Методы оценки нагруженности автотракторных двигателей в эксплуатации /М.Ю. Ананьин, Б.С. Антропов, И.С. Басалов // Вестник АПК Верхневолжья. 2015. №1. С.67-69.
4. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НАГРУЖЕННОСТИ АВТОБУСНОГО ПАРКА ПАССАЖИРСКОГО АВТОТРАНСПОРТНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

**О.В. Угодчикова, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель – А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*В статье рассматривается анализ работ по изменению технического состояния ДВС в процессе эксплуатации и анализ математических моделей прогнозирования ресурса и методик повышения надежности*

**Ключевые слова:** двигатель, неисправности, исследование, электрооборудование, математические модели.

## RESEARCH METHODS OF ASSESSMENT LOADING BAS FLEET OF PASSENGER MOTOR TRANSPORTATION ENTERPRISES

**O.V. Ugodchikova, A.E. Lebedev**

Scientific Supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Docent

Yaroslavl State Technical University

*In the article, the analysis of the work on the technical condition of the internal combustion engine change during the operation and analysis of mathematical models and resource forecasting techniques improve reliability.*

**Keywords:** engine failure, research, electrical, mathematical models.

Согласно многочисленным исследованиям в процессе эксплуатации автобусного парка в условиях городских и междугородних пассажирских перевозок одной из наиболее часто встречаемых неисправностей является выход из строя элементов двигателя внутреннего сгорания. Данный тип неисправностей характеризуется высокой трудоемкостью устранения, значительной стоимостью ремонта и подразумевает наличие квалифицированного персонала.

Большинство исследователей считают, что ресурс ДВС в процессе эксплуатации на автобусах зависит от многих факторов, при этом наибольшее влияние оказывают:

- нагруженность двигателя;
- частота смены режимов его работы;
- дорожные условия (тип дороги, загруженность, количество остановок, светофоров);
- пробег двигателя;
- погодные условия;
- качества обслуживания;
- стиль вождения.

Каждый из этих факторов вносит различный вклад в ресурс двигателя.

Для установления закономерностей формирования потока отказов автомобилей с учетом сезонной вариации интенсивности и условий эксплуатации определена структура изучаемой системы.

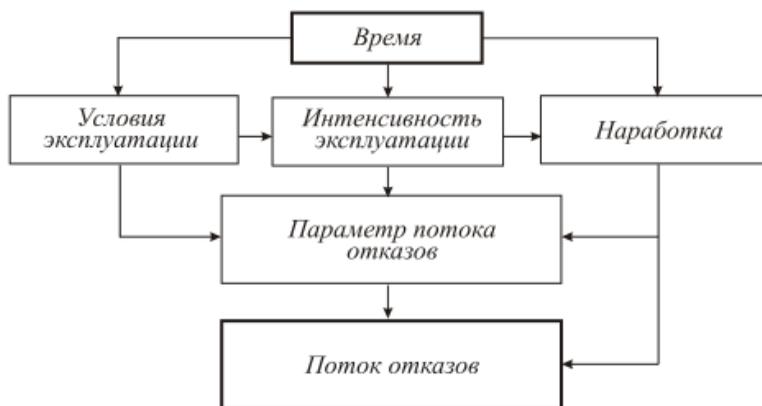


Рис. 1. Блок-схема

Входом системы является время. По времени меняются условия и интенсивность эксплуатации. От интенсивности эксплуатации зависит скорость приращения наработки.

При решении этой задачи сначала был сформирован исходный перечень сезонных факторов. Эти факторы разбиты на три группы: климатические, дорожные, транспортные.

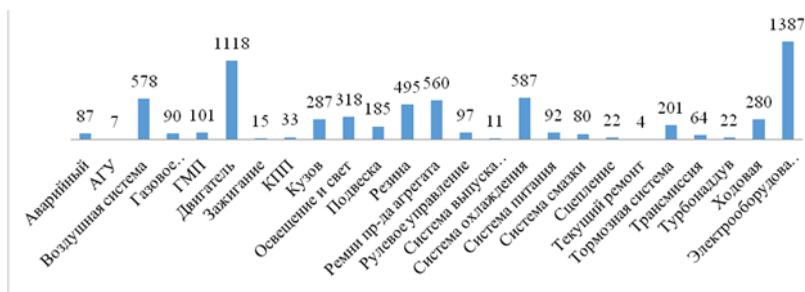
В настоящее время существует достаточно большое количество работ, посвященных анализу причин отказа двигателей в процессе эксплуатации. Большинство исследователей считают, что основными при-

чинами выхода из строя ДВС в процессе эксплуатации на автобусах являются:

- повышенная теплонпряженность ДВС (относится к старым двигателям не имеющим электронной системы предупреждения перегрева);
- старение и срабатывание присадок в масле;
- недостоверность нормативов проведения ТО и Р;
- повышенный расход масла на дизельных ДВС по причине продолжительной работы на холостом ходу (характерно для автобусов, работающих на сильно загруженных маршрутах, с большим числом остановок);
- неисправности системы рециркуляции отработавших газов, приводящие к коррозии проточной части заслонки, прогар теплообменника-охладителя отработавших газов;
- неисправности системы питания устаревших конструкций.

Автором статьи [1] исследуется и анализируется поток отказов и неисправностей автобусов ЛиАЗ. Исследования осуществлялись на основе данных, предоставленных ООО «Автобусный парк» г. Великий Новгород. Указано, что за последний год было установлено 3271 отказов на линии автобусов ЛиАЗ. При этом многие автобусы отработали менее половины смены. Автор утверждает, что это связано, с вероятностными ошибками диагностики и недостатками в системе ТО.

На рис. 2 приведена гистограмма распределения отказов на линии по отдельным системам, узлам и агрегатам.

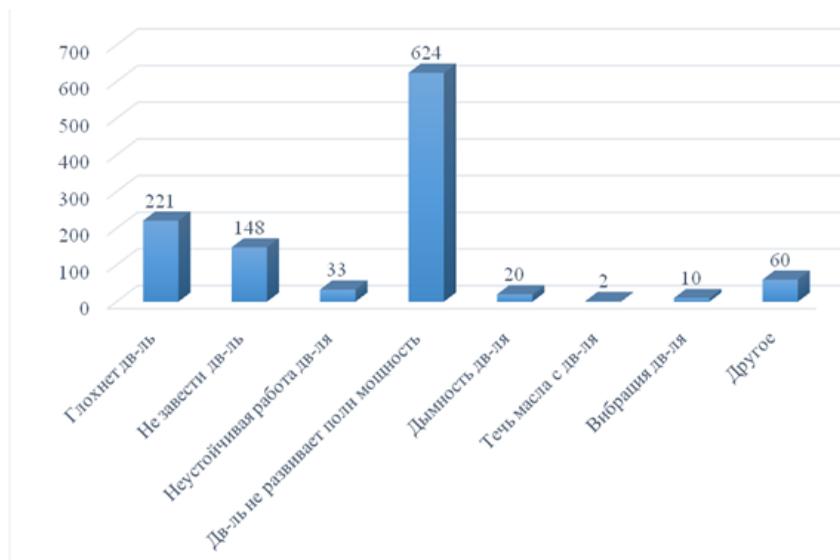


**Рис. 2. Количество отказов на линии**

По общей совокупности количества отказов на линии, невыходов на линию и заявок на ремонт по различным системам были выявлены четыре основные системы, по которым было зафиксировано наибольшее количество технических воздействий:

- воздушная система;
- двигатель;
- система охлаждения;
- электроборудование.

Среди этих неисправностей наиболее трудоемкими и дорогими в устранении являются поломки двигателя (рис. 3).



**Рис. 3. Основные неисправности ДВС**

Однако материалы статьи не содержат рекомендаций по повышению надежности автобусного парка и носят чисто статистический характер.

Анализ работ, посвященных исследованию надежности повышению ресурса ДВС, работающих на автобусах в условиях АТП, обслуживающих городские и междугородные маршруты, показал, что наиболее часто применяются регрессионные модели, или статистические методы.

Однако применение регрессионных методов требует проведения большого числа дорогостоящих и трудоемких опытов, а также сбора и обработки полученных данных.

В основу существующих статистических (вероятностных) методов оценки положены гипотезы о нормальном или других классических законах распределения числа отказов в зависимости от пробега. При этом для определения параметров распределений используются методы, практически не отражающие (учитывающие) условия эксплуатации двигателей (режимов нагружения, пробега, средней эксплуатационной скорости, цикличности и др).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зубрицкас И.И.* Анализ отказов и неисправностей автобусов ЛиАЗ [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 5. Режим доступа: [www.science-education.ru/119-14517](http://www.science-education.ru/119-14517)
2. Методы оценки режимов работы автомобильных двигателей в эксплуатации / М. Ю. Ананьин, Б. С. Антропов, А. Е. Лебедев, Д. В. Лебедев // Грузовик: транспортный комплекс, спецтехника. 2016. Вып. 10.
3. Расчёт нагруженности маршрутов междугороднего сообщения как способ предупреждения внезапных отказов автобусов / А. Е. Лебедев, Б. С. Антропов, М. Ю. Ананьин, Д. В. Лебедев // Автомобильная промышленность. 2016. № 7.

## **ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ ПРИ МОДЕРНИЗАЦИИ ВИБРОВАЛЬЦОВОГО МОДУЛЯ КАТКА DM-614**

**Д.В. Федорова, И.С. Тюремнов**

Научный руководитель – И.С. Тюремнов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается обоснование значения вынуждающего усилия, конструкции, формы и размеров дебалансов вибрационного модуля при модернизации вибрационного грунтового катка DM-614 производства ООО «Рыбинский завод «Дорожных машин».*

**Ключевые слова:** грунт, уплотнение, вибрация, каток вибрационный, усилие вынуждающее, конструкция дебалансов.

## **ARGUMENTATION OF DESIGN SOLUTIONS FOR THE VIBRATIONAL ROLLER DM-614 UPGRADING**

**D.V. Fedorova, I.S. Tyuremnov**

Scientific Supervisor – I.S. Tyuremnov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

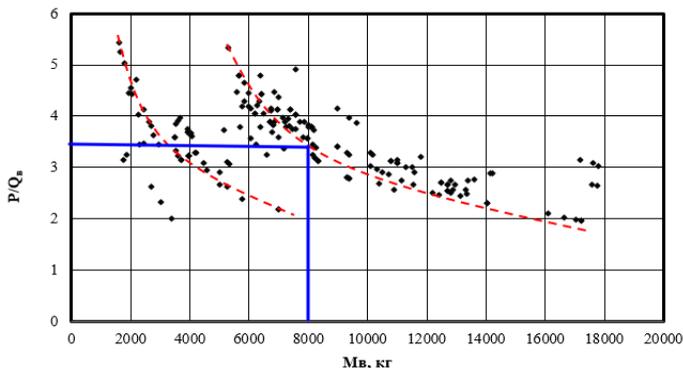
Yaroslavl State Technical University

*The argumentation of eccentric force, eccentric parameters, and construction design for the modernization of vibrational roller DM-614, which is produced by Rybinsk "Road machines plant" is discussed.*

**Keywords:** soil, compaction, vibration, vibrational roller, eccentric force, eccentric parameters.

Задачей проектирования являлась модернизация грунтового вибрационного катка DM-614 производства Рыбинского «завода «Дорожных машин» (массой 14 т, масса вибрационного модуля 8 т, вынуждающее усилие 215 кН и частота колебаний 30 Гц). Анализ данных производителей катков сопоставимой массы показал [1], что у производителей нет единства при назначении вынуждающего усилия: у одних при частоте колебаний в 24 Гц вынуждающее усилие  $P=150$  кН, у других при частоте

колебаний  $f = 33$  Гц вынуждающее усилие  $P=300$  кН. Как видно из графика (рис. 1) при массе вибрационного модуля 8 тонн (80 000 Н), соотношение  $P/Q$  (вынуждающее усилие, отнесенное к массе вибровальцового модуля) равно 3,5. Таким образом, вынуждающее усилие модернизируемого вибровальца должно составлять 280 кН, тогда как до модернизации было 215 кН.



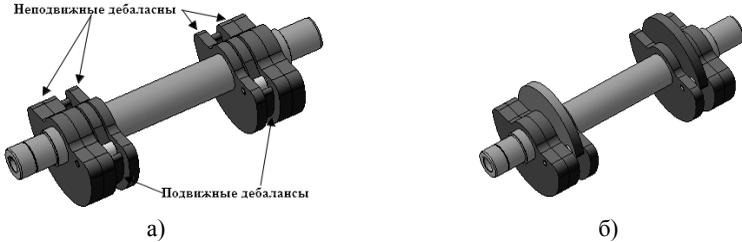
**Рис. 1. График зависимости относительного вынуждающего усилия от массы вибрационного вальца**

Конструкция вибровозбудителя (рис. 2) состоит из подвижных и неподвижных дебалансов, вала и пальцев, ограничивающих угол поворота подвижного дебаланса. В процессе модернизации для минимизации затрат была сохранена используемая конструкция вибровозбудителя, но увеличено вынуждающее усилие. Многие производители используют реверсирование вращения дебалансов для обеспечения двух значений вынуждающего усилия, сохраняя при этом частоту колебаний неизменной (при реверсировании подвижные дебалансы разворачиваются на  $180^{\circ}$  относительно неподвижных). Анализ технических характеристик, серийно выпускаемых грунтовых вибрационных катков показал, что при реверсировании движения и повороте подвижных дебалансов относительно неподвижных (см. рис. 2) значение вынуждающего усилия на 30% меньше основного [2, 3].

Таким образом, максимальное вынуждающее усилие (280 кН) создается, когда подвижные дебалансы совмещены с неподвижными. При повороте подвижных дебалансов относительно неподвижных вынуждающее усилие снижается до 186 кН. Следовательно, один дебалансный блок создает усилие 140 кН, когда дебалансы сведены, и 93 кН, когда подвижный дебаланс развернут на  $180^{\circ}$  относительно неподвижных. Определение значений вынуждающих усилий подвижных и неподвижной частей дебалансов возможно из системы уравнений:

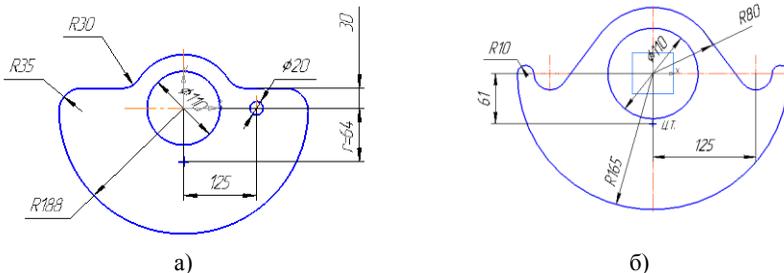
$$\begin{cases} 2F_{нд} + 2F_{пд} = 280 \\ 2F_{нд} - 2F_{пд} = 186, \end{cases}$$

где  $F_{пд}$  – вынуждающее усилие, создаваемое подвижным дебалансом, кН;  
 $F_{нд}$  – вынуждающее усилие, создаваемое блоком неподвижного дебаланса, кН.



**Рис. 2. Положение дебалансов вибровозбудителя грунтового катка:**  
 а – при реализации максимального вынуждающего усилия (280 кН);  
 б – при реализации минимального вынуждающего усилия (186 кН)

Решая данную систему, получим:  $F_{пд} = 23,5$  кН,  $F_{нд} = 116,5$  кН. Для большей технологичности принято решение, что дебалансы выполняются из листов толщиной 30 мм и 40 мм. Для уменьшения изгибающих моментов на валу (см. рис. 2) предложено выполнить неподвижные дебалансы из 2-х частей - внутренней и наружной. Наружная часть выполняется из 2-х листов толщиной 40 мм, а внутренняя - из листа 30 мм. Подвижный дебаланс выполняется из листа толщиной 30 мм. Внутренний посадочный диаметр дебалансов был определен, исходя из прочностного анализа дебалансного вала и составил 110 мм. Форма дебалансов подобрана из условия обеспечения значения заданного вынуждающего усилия (рис. 3). Расстояния до центра тяжести и момент инерции дебалансов получены из программы «Компас-3D». В неподвижном дебалансе выполнены отверстия диаметром 20 мм для установки пальца, а в подвижном - выточки для ограничения поворота подвижного дебаланса.



**Рис. 3. Форма дебаланса: а – неподвижного; б – подвижного**

Таким образом, результирующее значение вынуждающих усилий дебалансов, изображенных на рис. 3 с учетом толщины составляют: подвижного дебаланса – 23,6 кН, наружного неподвижного 86 кН, внутреннего неподвижного – 32,2 кН.

Анализ напряжений, выполненный в программе «Autodesk Inventor 2015» показал, что прочность дебалансов обеспечивается. При проектировании конструкции подобраны радиальные роликовые сферические подшипники SKF. Для проверки температуры выполнен термический анализ в программе «SolidWorks 2017». Для улучшения условий смазывания подшипников выполнены специальные каналы в ступицах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Тюремнов И. С.* Статистический анализ технических характеристик грунтовых вибрационных катков / И.С. Тюремнов, А.А. Игнатьев, И.И. Филатов // Вестник ТОГУ, 2014. 290 с.
2. Дорожная техника-2009: Каталог-справочник. СПб. : Изд-во Славутич, 2009. С. 59-61.
3. Дорожная техника-2010: Каталог-справочник. СПб. : Изд-во Славутич, 2010. С. 56-57.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ОТРЯДОВ МАШИН ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ**

**Д.В. Черкудинов, Е.К. Чабуткин**

Научный руководитель – Е.К. Чабуткин, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Исследуются основные способы по формированию (комплектованию) дорожно-строительных машин; их выбор в зависимости от условий эксплуатации.*

**Ключевые слова:** механизированные отряды, поточный метод, оптимальные значения, метод минимизации продолжительности рабочего цикла машины.

## **THE FORMATION OF MACHINES IN CONSTRUCTION OF ROADS**

**D.V. Cherkudinov, E.K.Chabutkin**

Scientific supervisor – E.K. Chabutkin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*The article examines the main methods for the formation (acquisition) of road-building machines; their choice depending on conditions of operation.*

**Keywords:** mechanized units, production method, optimal values, minimizing the duration of the working cycle of the machine.

В современное время происходит постоянное увеличение количества транспортных средств на дорогах общего пользования, вследствие этого увеличиваются и нагрузки на эти самые транспортные сооружения, повышаются требования к их содержанию. И так как своевременность выполнения этих работ определяет пригодность их к эксплуатации, важное значение имеет правильное согласование работы отрядов дорожных машин, требования к их формированию.

Мониторинг практических и теоретических наработок в этой области показывает, что научно-обоснованных схем организации дорожных работ и точных рекомендаций по формированию отрядов дорожных ма-

шин, которые бы применялись при всяком сочетании внешних условий на сегодняшний момент нет.

В ходе работы были выявлены общие методы организации дорожно-строительных работ, которые используются на практике:

- Поточный метод;
- Непоточный метод.

Выбор конкретного метода в отдельных случаях зависит от ряда причин: общий уровень развития дорожной техники и науки; наличие материально-технической базы и коммерческие размеры строительной организации, которая ведет строительство; географические черты района, где ведется строительство; иные условия, присущие этому объекту.

В целом реализация поточного метода в чистом виде практически неосуществима в связи с тем, что дорожная организация далеко не всегда способна исключительно своими силами выполнить строительство крупного объекта. Для этого применяется непоточный метод. Непоточный метод организации строительных работ включает в себя две разновидности:

- параллельный метод;
- последовательный метод.

Параллельный метод заключается в комплексном выполнении всех работ на всех участках строительства одновременно, задействуя все ресурсы. Выявленное преимущество – значительное ускорение строительства благодаря концентрации большого количества различных ресурсов многих специализированных отрядов (такой метод применялся при реконструкции МКАД'а). Главный недостаток – сложность обеспечения одного уровня качества на всех участках.

Последовательный метод заключается в том, что подразделения выполняют дорожные работы сначала на каком-то одном участке дороги, далее все свои ресурсы переносят для строительства другого участка, и так до такой степени пока строительство дороги полностью не завершится.

Выявленное преимущество – облегчение контроля за работами, так как все силы и ресурсы сосредотачиваются на каком-то конкретном коротком участке. В качестве недостатка следует выделить конечное удорожание проекта и увеличение времени его строительства за счет неизбежных перерывов в применении технико-материальных ресурсов при переходе с одного участка на другой.

Выбор машины определяется целями и задачами производства работ на основании утвержденного проекта объекта строительства. Исходную информацию условно можно классифицировать на две группы:

- главная (основная);

- текущая (оперативная).



**Рис. 1. Схема определения оптимальных параметров и режимов работы и выбора машины в зависимости от условий эксплуатации**

Главная информация определяется проектом работ, временем выполнения, геометрическими размерами объекта, климатическими и

географическими факторами, также тип машин, которые ведут строительство.

Текущая информация включает в себя свойства среды (прочность, плотность, сцепление и т.д.). Эта информация определяется датчиками, которые устанавливаются на машинах.

Процесс выбора, ограничивается определением наиболее эффективной машины конкретного вида из многообразия подобных машин. Для начала необходимо выбрать машину по соответствию главным параметрам проекта. Выполнение работы в заданные сроки должно осуществляться с минимальной себестоимостью работ для получения наибольшей прибыли. Выбор машин, обеспечивающих в заданных условиях эксплуатации наиболее высокую эффективность работы, рассмотрен и основывается на использовании метода минимизации продолжительности рабочего цикла машины. Выбор выполняют последовательно:

На выходе получается схема выбора машин для конкретных заданных условий (рис. 1) [1].

Проведенный анализ методов по формированию отрядов машин под конкретные условия производства позволил определиться с подходами по решению поставленной задачи при строительстве автомобильных дорог, выбору машин для последующего их комплектования в состав дорожно-строительного отряда. В статье представлен метод выбора машин, обеспечивающих в заданных условиях эксплуатации наиболее высокую эффективность работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баловнев В.И. Определение оптимальных параметров и выбор дорожно-строительных машин методом анализа четвертой координаты: учеб. пособие. М.: МАДИ, 2014. 180 с.

## **РАЗРАБОТКА СТЕНДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ГАЗОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВИГАТЕЛЯ RENAULT**

**М.А. Шишкин, А.Е. Лебедев**

Научный руководитель - А.Е. Лебедев, д-р техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматриваются конструктивные особенности механизма газораспределения двигателя RENAULT модели K4M. Описана конструкция разработанного стенда.*

**Ключевые слова:** механизм газораспределения, клапан, двигатель, распределительный вал.

## **DEVELOPING A TEST STAND TO STUDY THE TIMING MECHANISM OF THE ENGINE OF RENAULT**

**M.A. Shishkin, A.E. Lebedev**

Scientific supervisor – A.E. Lebedev, Doctor of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the design features of the timing mechanism of the engine of RENAULT K4M model. Describes the design of the stand.*

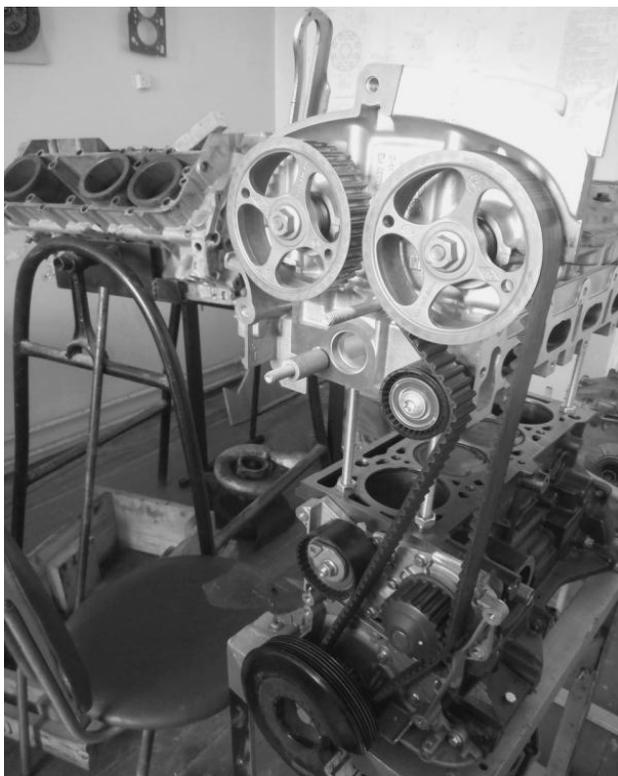
**Keywords:** gas distribution mechanism, valve, engine camshaft.

Механизм газораспределения в двигателе внутреннего сгорания является одним из наиболее сложных и нагруженных узлов двигателя внутреннего сгорания.

Именно с помощью него происходит своевременная подача в цилиндры двигателя воздуха или топливно-воздушной смеси (в зависимости от типа двигателя) и выпуска из цилиндров отработавших газов.

Для изучения механизма газораспределения был создан опытный стенд на базе шестнадцати клапанного двигателя RENAULT модели K4M, объемом 1,6 л (рис. 1).

С целью изучения конструктивных особенностей исследования геометрических параметров и обеспечения обзора, было принято решение поднять головку блока цилиндров на шпильки М10 длиной 25см.



**Рис. 1. Фото стенда**

Для наилучшей надежности и безопасности головку блока затянули тремя гайками на каждой шпильке.

Для поворота коленчатого вала была изготовлена и присоединена к шкиву привода вспомогательных агрегатов Т-образная ручка. В этом случае при вращении ручки, через коленчатый вал и зубчатый ремень происходит движение распределительного вала, а следовательно, открытие впускных клапанов.

Ввиду увеличения межосевого расстояния при поднятии головки блока цилиндров ремень ГРМ был соединен только с одним шкивом.

Для обеспечения наблюдения за работой механизма газораспределения, в крышке головки блока цилиндров было выполнено окно, позволяющее оценить работу кулачков и привода клапанов. Вид кулачков показан на рис. 2.



**Рис. 2. Механизм газораспределения**

В результате проделанной работы по разработке и проектированию учебного стенда было подробно изучено устройство газораспределительного механизма двигателя RENAULT. Разработана методика разборки и снятия основных элементов механизма газораспределения.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Кузнецов Е. С.* Техническая эксплуатация автомобилей: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. / Е. С. Кузнецов, А. П. Болдин, В. М. Власов [и др.]. М.: Наука, 2001. 535 с.

## **К ВОПРОСУ О ДИНАМИЧЕСКОМ ТОРМОЖЕНИИ ВИБРОПЛОЩАДОК**

**Е.А. Шохичев, Д.В. Фурманов**

Научный руководитель – Д.В. Фурманов, канд. техн. наук,  
старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*В статье приводится обзор способов торможения промышленных вибраторов динамическим способом. Представлены результаты различных способов динамического торможения вибраторов и приведен анализ их эффективности.*

**Ключевые слова:** виброплощадка, вибратор, динамическое торможение, резонанс, уплотнение бетонных смесей.

## **DYNAMIC BRAKING TABLE VIBRATORS**

**E.A. Shokhichev, D.V. Furmanov**

Scientific Supervisor – D.V. Furmanov, Candidate of Technical  
Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*The article provides an overview of how brake industrial vibrators dynamic way. Presents the results of different methods of dynamic braking of the vibrators and the analysis of their effectiveness.*

**Keywords:** shaking table, vibrator, dynamic braking, resonance, compaction of concrete mixtures.

Повышение требований к качеству строительных материалов, развитие рынка мелкосерийного оборудования для производства бетонных и железобетонных изделий, а так же композитных материалов на их основе требует особое внимание к технологическим процессам производства. Таким процессом, безусловно, является технология уплотнения бетонной смеси.

Прочность создаваемых изделий непременно зависит от соблюдения амплитудно-частотных характеристик виброплощадки так же, как и от состава смеси или от организации последующего набора прочности.

Сегодня внимание к такому оборудованию и к такому материалу достаточно высокое [1, 2]. Производством вибропрессового оборудования со скользящими пресс-формами занимаются около десятка машиностроительных предприятий только в России. Однако далеко не на всех машинах соблюдаются необходимые параметры воздействия на уплотняемый материал.

Рассмотрим более подробно, что происходит в результате работы таких машин:

1. Смесь засыпается в форму, закладывается утеплитель с армированием (при необходимости)
2. Включается вибрация, докладывается смесь, происходит уплотнение.
3. Выключается вибрация, поднимаются формы, и изделие выходит на поддоне в сушку.

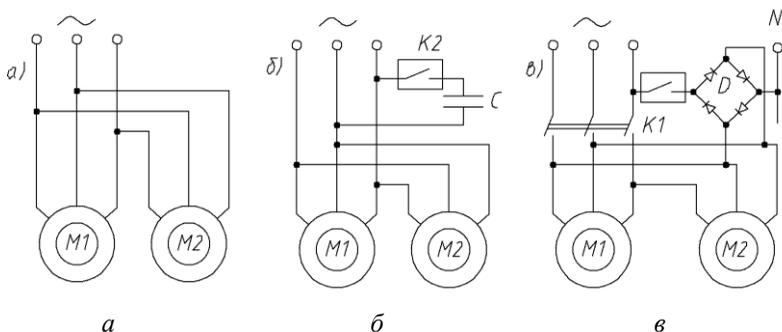
На третьем этапе, в результате выключения вибраторов, виброплощадка в определенный момент переходит в резонансный режим. При этом, амплитуда колебаний в 5-8 раз превышает заданные характеристики. В этот момент происходит разуплотнение смеси в изделии, возникают трещины и другие дефекты, которые впоследствии являются опасными концентраторами напряжений.

Для того чтобы избежать резонансных явлений, необходимо после выключения остановить инерционное вращение дебалансных валов вибраторов. Наиболее дешевым методом торможения является динамический метод, при котором торможение осуществляется магнитным моментом на обмотках двигателя, без использования специальных тормозных устройств. Однако существуют различные способы динамического торможения и не совсем понятно, какой именно способ наиболее эффективен для данных условий. С этой целью на кафедре «Строительные и дорожные машины» Ярославского государственного технического университета были проведены работы по исследованию амплитудно-частотных характеристик вибропрессового оборудования для производства мелкоштучных изделий из бетона в процессе остановки вибраторов (рис. 1). Исследованы различные способы торможения (рис. 2), в том числе схема без торможения; схема с кратковременным включением конденсатора в цепь электродвигателей; схема с кратковременной подачей постоянного тока на одну из обмоток двигателя вибратора; схема с кратковременным противовключением; схема с противофазным замыканием обмоток вибраторов после выключения.

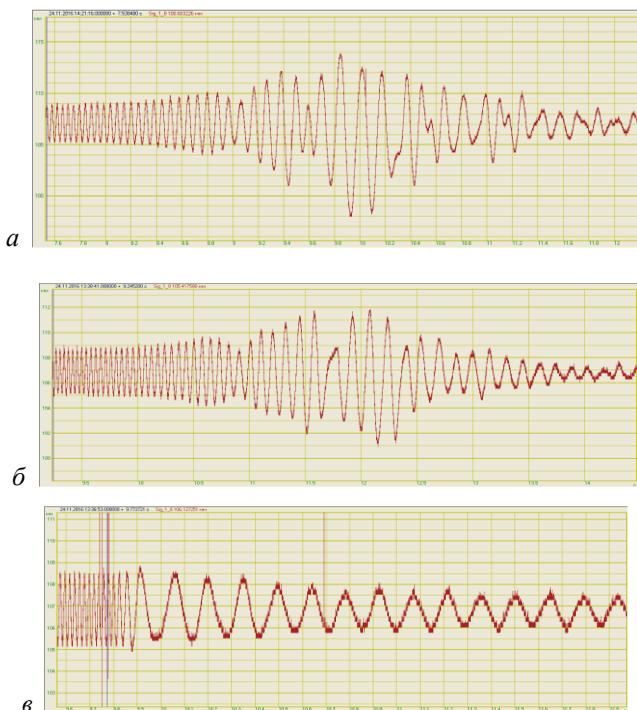
С этой целью перемещение вибростола 1 (см. рис. 1) замерялись с помощью лазерного датчика перемещений 2. Показания датчика записывались на компьютер 3 через аналого-цифровой преобразователь 4. На рис. 3 представлены результаты замера амплитуды колебаний вибростола в процессе работы и после выключения.



**Рис. 1. Исследование амплитудно-частотных характеристик вибратора:**  
1 – вибростол; 2 – датчик перемещений; 3 – компьютер; 4 – блок АЦП



**Рис. 2. Упрощенные схемы динамического торможения:**  
*а* – без торможения; *б* – торможение включением в цепь электродвигателей конденсатора; *в* – торможение с кратковременным включением постоянного тока



**Рис. 3. Амплитуды колебаний виброплощадки для различных способов торможения двигателей вибратора:**

*а* – без торможения; *б* – торможение конденсатором; *в* – торможение кратковременным включением постоянного тока

При отсутствии торможения, как и ожидалось, ввиду высокого момента инерции дебалансных валов торможение осуществляется достаточно медленно, а при низкой частоте вращения появляется резонанс.

Торможение конденсатором, так же как и противофазное замыкание обмоток двигателей, является эффективным только на начальной стадии торможения, когда частота вращения достаточно высока. Однако при остановки двигателей до резонансной частоты работа конденсатора прекращается, а резонансный эффект по-прежнему присутствует.

Схемы кратковременного противовключения или кратковременного подключения постоянного тока являются более сложными, так как требуют наличия реле времени и дополнительного контактора.

Как показал опыт, кратковременное противовключение работает эффективно но не стабильно. Даже при тщательной настройке реле вре-

мени возможны случае «недоторможения» или запуска вибраторов в обратную сторону.

Как видно из графиков, наиболее эффективное торможение осуществляется при отключении двигателей вибратора с одновременным кратковременным подключением постоянного тока на обмотки двигателей. В этом случае практически полностью отсутствует резонансный эффект.

Таким образом, проведенная работа позволяет рекомендовать метод динамического торможения вибраторов виброплощадок при помощи кратковременного подключения постоянного тока, в качестве основного метода, позволяющего подавить резонансные явления и повысить качество продукции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афанасьев С.А.* Строительный материал – теплоблок // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород: Белгородский гос. техн. ун-т им. В.Г. Шухова, 2016. С. 2056-2058.
2. *Морозова Е.В.* Перспективы применения теплоблоков в гражданском строительстве Кемеровской области // Россия молодая: сб. материалов VII Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием. 2015. С. 708.

УДК 621.438

## АЛГОРИТМ КОРРЕКТИРОВКИ ВОЗДУХОПОДАЧИ ГАЗОВОГО ДВИГАТЕЛЯ ЯМЗ-53424 CNG

**Н.С. Бахмицкий, А.И. Гудкевич, Ю.Е. Хрящёв**

Научный руководитель – Ю.Е. Хрящёв, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается система управления газового двигателя, а именно управление процессом воздухообеспечения.*

**Ключевые слова:** газовый двигатель, рабочий процесс, дроссельная заслонка, перепуск газа, управление.

## AIR SUPPLY ADJUSTMENT ALGORITHM FOR THE YAMZ-53424 CNG GAS-ENGINE

**N.S. Bakhmitskiy, A.I. Gudkevich, Y.E. Khryashchov**

Scientific Supervisor – Y.E. Khryashchov, Doctor of Technical  
Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*Gas-engine control system is reviewed in particular the air supply process control is highlighted.*

**Keywords:** gas-engine, work process, air throttle, gas bypassing, control.

В настоящее время наметилась тенденция увеличения производства серийных газовых двигателей, в том числе работающих на природном газе, состоящем практически полностью из метана ( $\text{CH}_4$ ), поскольку газовые двигатели по сравнению с двигателями на жидких углеводородных топливах менее токсичны и более экономичны. Современные газовые двигатели внутреннего сгорания имеют высокие технико-экономические показатели (КПД, топливная экономичность) и должны соответствовать ограничениям по количеству вредных выбросов в отработавших газах (ОГ) ( $\text{CO}$  до 1,5 г/км,  $\text{CH}_4$  до 0,10 г/км,  $\text{NO}_x$  до 0,06 г/км,  $\text{PM}$  до 0,005 г/км), накладываемых требованиями Правил №49.05 ЕЭК ООН [1] (ГОСТ Р 41.49-2003).

На ПАО «Автодизель» подготовлен к серийному выпуску газовый двигатель ЯМЗ-53424 CNG, конвертированный из дизеля ЯМЗ-534. Процесс конвертации, по существу, представляет процесс создания нового

двигателя в плане разработки новых систем (зажигания и топливоподачи), и, что особенно важно, в плане организации рабочего процесса, разработки новых алгоритмов управления и их доводки. В частности, при доводке газового двигателя ЯМЗ-53424 CNG возникла проблема, связанная с процессом воздухообмена двигателя, поскольку было установлено, что на некоторых режимах для полного сжигания газа не хватает воздуха. Было решено откорректировать алгоритм управления работой впускной заслонки применительно к каждому режиму работы двигателя.

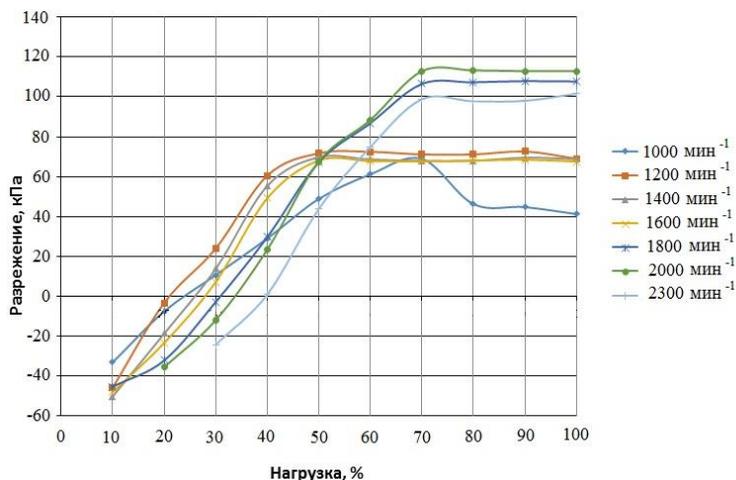
Для оценки уровня давления воздуха во впускном коллекторе на нагрузочных режимах работы двигателя ЯМЗ-53424 CNG в испытательном боксе № 16 ПАО «Автодизель» проведены испытания, для чего записывались показатели давления воздуха после впускной заслонки при частоте вращения двигателя от  $1000 \text{ мин}^{-1}$  до  $2300 \text{ мин}^{-1}$  с шагом  $200 \text{ мин}^{-1}$ , а также при нагрузке от 10% до 100% с шагом 10%. Двигатель ЯМЗ-53424 CNG перед началом испытаний был прогрет до рабочей температуры технологических жидкостей. Проверена корректность работы впускной заслонки, обеспечено отсутствие неисправностей, которые могли бы повлиять на величину разрежения [2]. Определена нагрузочная характеристика при частоте вращения двигателя от  $1000 \text{ мин}^{-1}$  до  $2300 \text{ мин}^{-1}$  с шагом  $200 \text{ мин}^{-1}$ , при нагрузке от 10 до 100% с шагом 10%. Записаны показатели абсолютного давления воздуха после впускной заслонки на режимах, указанных выше с помощью программы EDCDiags и диагностического комплекса ДК-5 [3]. Произведен расчет избыточного давления:

$$S = P'_k - B_0,$$

где  $S$  – разрежение во впускном коллекторе после заслонки;  $P'_k$  – абсолютное давление воздуха во впускном коллекторе после заслонки;  $B_0$  – атмосферное давление.

В результате было установлено повышенное разрежение (больше 20 кПа) при нагрузках до 20%. При частоте вращения двигателя  $1400 \text{ мин}^{-1}$  и нагрузке 10% разрежение достигает 50 кПа (рис. 1). Повышенное разрежение может быть связано с тем, что при таких малых нагрузках двигатель работает без наддува и воздуха проходит через заслонку меньше, вследствие этого образуется газовоздушная смесь с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha > 1$ . Происходит неполное сгорание газа или химический недожог горючих составных частей в продуктах сгорания. Остатки топлива догорают в выпускном коллекторе, увеличивая теплонапряженность элементов системы выпуска и приводя к прогоранию выпускных клапанов. Несоблюдение стехиометрического состава смеси приводит к снижению мощности двигателя, повышенному расходу топлива, масла и большому количеству вредных веществ в отработавших газах [4].

Таким образом, повышенное разрежение негативно влияет на технико-экономические показатели двигателя и может привести к аварийной остановке.



**Рис. 1. Диаграмма зависимости показателей разрежения от скорости вращения двигателя и нагрузки**

Проблема решается корректировкой алгоритма управления работой впускной заслонки таким образом, чтобы степени ее открытия было достаточно для создания нормального значения разрежения для текущего режима работы без нарушения функций других систем двигателя, поведение которых зависит от заслонки. С этой целью должна быть предусмотрена обратная связь по расходу воздуха, для чего система управления должна быть дополнительно оснащена датчиком массового расхода воздуха. Степень открытия впускной заслонки должна устанавливаться так, чтобы скомпенсировать разницу между действительным количеством воздуха и теоретически необходимым.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила ЕЭК ООН № 49.05 (ГОСТ Р 41.49-2003).
2. Бабошин А.А. Оценка технического состояния двигателей внутреннего сгорания по давлению во впускном и выпускном коллекторах / А.А. Бабошин, А.С. Косарев, В.С. Малышев // Вестник МГТУ 2013 г, том 16. С. 23-32.
3. Хрящёв Ю.Е. Алгоритмы управления двигателями внутреннего сгорания / Ю.Е. Хрящёв, М.В. Тихомиров, Д.А. Епанешников: Монография. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. 204 с.
4. Холдерман Дж.Ж. Автомобильные двигатели. Теория и техническое обслуживание / Дж.Ж. Холдерман, Ч.Д. Митчелл, мл. М.: Мир, 2009. 592 с.

УДК 621.43

## **АВТОМАТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ АВИАЦИОННЫМ ПОРШНЕВЫМ ДВИГАТЕЛЕМ 110/120**

**Д.В. Жмак, Ю.Е. Хрящёв**

Научный руководитель – Ю.Е. Хрящёв, д-р техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается принцип автоматического управления авиационным поршневым двигателем АПД110/120.*

*Ключевые слова: ЭСУД, управление впрыском топлива, электромагнитные форсунки.*

## **AUTOMATIC MANAGEMENT OF AVIATION PISTON ENGINES 110/120**

**D.V. Zhmak, Y.E. Khryashchov**

Scientific Supervisor – Y.E. Khryashchov, Doctor of Technical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*We consider the principle of automatic control aviation piston engine APD 110/120.*

*Keywords: ECM, fuel injection control, solenoid injectors.*

Управление авиационным поршневым двигателем АПД 110/120 происходит посредством микропроцессорной электронной системы управления двигателем (ЭСУД).

ЭСУД считывает данные с датчиков двигателя, основываясь на них, формируется задача и передает указания на исполнительные системы. В их число входят такие элементы, как топливный насос, форсунки в головке блока, система зажигания и прочее. К тому же. В задачи контроллера входит и диагностика правильности работы всех систем.

Говоря о контроле над двигателем, то здесь главной задачей является непосредственно управление впрыском топлива. В системах электронного впрыска топлива состав смеси определяется долей времени

(длительностью импульса), в течение которого происходит принудительный впрыск за один цикл работы двигателя.

В двигателе АПД 110/120 впрыск топлива осуществляется непосредственно во впускной тракт (в зону впускных клапанов или во впускную трубу). Это позволяет подойти к групповому впрыску, что значительно упрощает аппаратуру управления.

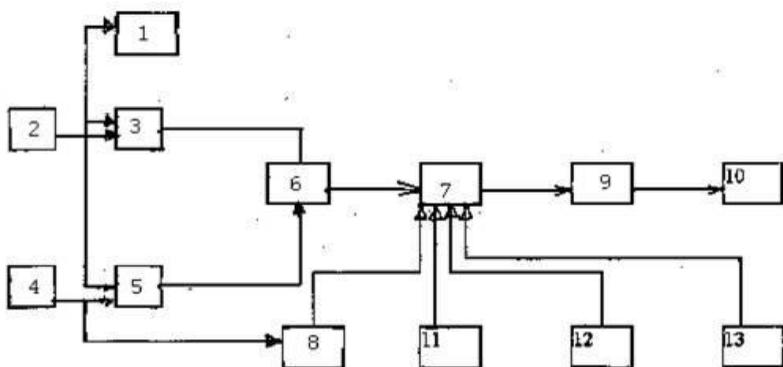
Оптимальная доза впрыскиваемого топлива зависит от абсолютно давления (разряжения) во впускной системе, частоты вращения коленчатого вала, расхода воздуха, температуры всасываемого воздуха, угла открытия дроссельной заслонки.

Данная система осуществляет управление электромагнитными форсунками по заранее заданному закону управления или программе. Необходимым элементом таких систем является постоянное запоминающее устройство (ПЗУ), где хранится характеристика управления – программа включения-выключения форсунок в зависимости от режимов работы двигателя. Принцип работы таких систем следующий: получение информации с датчиков, установленных на двигателе и характеризующих его рабочий режим; обработка сигналов в аналого-цифровых преобразователях (АЦП) с дальнейшей адресацией к ПЗУ выборка из ПЗУ информации, характеризующей определенный режим работы двигателя; преобразование информации в удобную для работы исполнительных механизмов величину; отработка исполнительными механизмами-форсунками программы, характеризующей данный режим работы двигателя.

При включении зажигания, установленный в топливопроводе электрический топливный насос начинает подавать топливо в электромагнитные форсунки. Давление, под которым топливо подается в форсунки, остается все время постоянным и количество впрыскиваемого в цилиндр топлива определяется длительностью интервала времени, в течение которого форсунка находится в открытом состоянии. Таким образом, каждый хранящийся в ПЗУ код соответствует определенному интервалу времени.

На рис. 1 представлена структурная схема электронной системы управления впрыском топлива программного типа бензинового двигателя.

Система управляет включением-выключением форсунок, т. е. длительностью импульса, в течение которого происходит принудительный впрыск топлива в зависимости от угла открытия дроссельной заслонки, частоты вращения коленчатого вала, температуры охлаждающей жидкости и величины абсолютного давления. Информация о необходимом количестве впрыскиваемого топлива в виде кодовых комбинаций, представленных в двоичной системе исчисления, хранится в ПЗУ. Каждая кодовая комбинация соответствует определенной частоте вращения коленчатого вала и углу открытия дроссельной заслонки.



**Рис. 1. Структурная схема электронной системы управления впрыском топлива**

Необходимое количество топлива определяется временем включения форсунки. Выбирая из ПЗУ нужную кодовую комбинацию в определенный момент времени, система впрыскивает в зону впускного клапана двигателя соответствующее количество топлива. Выбор кодовой комбинации из ПЗУ осуществляется системой управления на основании информации от датчиков частоты вращения вала и угла открытия дроссельной заслонки. Синхронизация работы системы осуществляется с помощью датчика положения коленчатого вала двигателя. На распределителе 4 установлены дополнительные контакты, которые формируют информацию о частоте вращения коленчатого вала двигателя в виде импульсного сигнала.

Этот сигнал поступает на вход АЦП 5, с помощью которого преобразуется в двоичный код для обращения к ПЗУ 6. Для преобразования аналогового напряжения, снимаемого с датчика угла открытия дроссельной заслонки 2, используется другой аналого-цифровой преобразователь 3. Тактовый генератор 1 предназначен для формирования импульсов постоянной частоты, необходимых для работы АЦП. Преобразуемые сигналы, представленные в двоичном коде, один из которых характеризует угол открытия дроссельной заслонки, а второй – частоту вращения коленчатого вала, подаются на адресные входы ПЗУ.

С выхода ПЗУ снимается сигнал в виде двоичного кода, характеризующий время открытия электромагнитной форсунки в зависимости от частоты вращения коленчатого вала двигателя и угла открытия дроссельной заслонки. Этот двоичный код преобразуется в устройстве 7 в интервал времени, пропорциональный требуемому количеству топлива. Преобразование двоичного кода в интервал времени синхронизируется от устройства синхронизации 9, выходы которого связаны с распределителем.

лем 4. Это означает, что электромагнитные форсунки впрыскивают топливо в цилиндры в соответствующей точке рабочего цикла двигателя.

На входы преобразователя 7 дополнительно подается информация от датчиков температуры охлаждающей жидкости 11, абсолютного давления 12, температуры всасываемого воздуха 13 для осуществления коррекции интервала времени, формируемого преобразователем 7. Далее этот сигнал усиливается в усилителе мощности 8 и подается на электромагнитные форсунки 10. ЭУД обеспечивает высокую стабильность параметров и управляет впрыском топлива по сложной характеристике, что обеспечивает ей преимущество перед работой обычного карбюратора. ЭУД программного типа не учитывает индивидуальных особенностей двигателя, изменений параметров двигателей при старении.

Такая система впрыска топлива обеспечивает: фазированный многоточечный впрыск бензина во впускной трубопровод двигателя; управление системой зажигания и ориентированную работу системы нейтрализации отработавших газов в зависимости от окружающих условий, режима работы и состояния двигателя. В состав системы входят: блок управления, содержащий микропроцессор и устройство управления; датчик массового расхода воздуха термоаналитического типа, датчик углового положения дросселей заслонки потенциометрический, датчик температуры всасываемого воздуха; полупроводниковый термочувствительный, датчик температуры охлаждающей жидкости, датчик углового положения коленчатого вала, электромагнитный индуктивного типа, датчик начала отчета частоты вращения коленчатого вала и начала отсчета угловых импульсов, датчик положения распределительного вала, датчик детонаций, датчик давления топлива; электромагнитные форсунки в виде быстродействующих электромагнитных клапанов; регулятор холостого хода золотникового типа; электробензонасосколоворотного типа с рабочими органами в виде роликов; регулятор давления топливо-мембранный перепускной клапан; фильтр грубой очистки и фильтр тонкой очистки; коммутатор зажигания в цепи первичных обмоток катушек зажигания; двухвыводные катушки зажигания; свечи зажигания; дроссельное устройство, фильтры грубой и тонкой очистки.

На двигателе АПД 110/120 применена технология резервирования электронного впрыска топлива и зажигания. То есть эта система дублируется: установлены две катушки зажигания и два электрических топливных насоса, по две свечи зажигания и электромагнитные форсунки в каждом цилиндре двигателя. Это необходимо в случае если одна из этих систем выйдет из строя, то ее автоматически заменит дублирующий аналог, что во время эксплуатации, то есть полета, обеспечивает надежность и безотказность двигателя.

Данная система также включает в себя систему самодиагностики бортового компьютера. Когда она находит некоторые неисправности, то она выдает сигнал на одну из ламп или дисплей в комбинации приборов у пилота перед глазами. Когда пилот включает зажигание, то все лампы сигнализатора должны загореться одновременно. В этот момент вся ЭСУД проверяет правильность работы диагностического механизма, активность сигнализатора и всей управляющей цепи. После того как двигатель запускается все лампы должны немедленно погаснуть, в противном же случае это будет означать, что возникли некие нарушения в работе двигателя, и работа двигателя будет происходить в аварийном режиме либо потребуются полное отключение двигателя без дальнейшей эксплуатации и устранение неисправности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы теории автоматического регулирования / под ред. В.И. Кругова. М.: Машиностроение, 1984. С. 77-92.
2. *Гируцкий О.И.* Электронные системы управления агрегатами автомобиля / О.И. Гируцкий, Ю.К. Есеновский-Лашков, Д.Г. Поляк. М.: Транспорт, 2000. С. 14-18.
3. *Гирявец А.К.* Теория управления автомобильным бензиновым двигателем. М.: Машиностроение 1997. С. 161.
4. *Беспалько П.П.* Электронные системы впрыска автомобильных двигателей / П.П. Беспалько, А.В. Брусенков, А.В. Милованов. М.: ТГТУ, 2009. С. 61.

УДК 621.43

## **МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОМ МОТОРНЫХ МАСЕЛ**

**И.А. Зубов, А.В. Жаров**

Научный руководитель – А.В. Жаров, канд. техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Представлена методика исследования трибологических свойств наномодифицированных моторных масел на четырехшариковой машине трения.*

**Ключевые слова:** *машина трения, показатель износа, индекс задира, критическая нагрузка, нагрузка сваривания, наночастицы, моторное масло.*

## **TEST METHODS THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOMODIFIED BY GRAPHENE ENGINE OILS**

**I.A. Zubov, A.V. Zharov**

Scientific Supervisor - A.V. Zharov, Candidate of Technical Science,  
Professor

Yaroslavl State Technical University

*The methodology of the study the tribological properties of nanomodified engine oil on four-ball machine friction.*

**Keywords:** *machine friction, machine friction, wear, galling index, critical load, welding load, nanoparticles, engine oil.*

Известно, что около четверти располагаемой энергии рабочего тела в поршневом двигателе безвозвратно теряется на преодоление трения. Основные принципы снижения механических потерь в ДВС можно разделить на конструкционные; технологические; эксплуатационные.

Возможности технического совершенствования двигателя находятся в прямой зависимости от функциональных свойств моторного масла.

Свойства моторных масел улучшаются добавлением в базовое масло основных присадок. Масло, улучшенное присадками, называется легированным маслом. Так для уменьшения трения в двигателе используют присадку, созданную на основе дисульфида молибдена, которая образует на всех поверхностях трения пленку, устойчивую к воздействию больших нагрузок. Такая пленка значительно снижает трение. В послед-

нее время появились сообщения о существенном снижении коэффициента трения за счет использования в качестве присадок наночастиц (1).

Так фирма MSH из Ульма представила смесь нанодисперсных порошков диоксида кремния, триоксида алюминия и графита в базовом моторном масле. При испытаниях на четырехшариковой машине трения при максимальной нагрузке 12000 Н шарики не сваривались и коэффициент трения был равен 0,14.

Как показывают эксперименты, введение нанопорошка графита в количестве 2,5% в базовую смазку снижает в 3-4 раза интенсивность изнашивания пары трения и расширяет в 1,5 раза ее нагрузочно-скоростной диапазон.

В связи с вышеизложенным предполагается определять противозадирные и противоизносные свойства наномодифицированных графеном (при его различном процентном содержании) моторных масел на четырехшариковой машине трения (ЧМТ-1) согласно ГОСТ 9490-75 и ISO 20623-2013. Выбор указанной машины трения обусловлен тем, что она позволяет определять основные трибологические характеристики моторных масел при разных его температурах: показатель износа, индекс задир, критическая нагрузка, нагрузка сваривания.

Экспериментальную оценку противоизносных свойств моторных масел при трении предполагается осуществлять согласно принятой в 1985 году методики РД 50-531-85. Метод состоит в том, что вращающимся верхним шаром четырехшариковой машины в среде моторного масла вытираются при заданных нагрузках и температуре пятна износа на нижних шарах, которые периодически измеряются. О противоизносных свойствах масла судят по значениям параметров функции, аппроксимирующей зависимость интенсивности изнашивания от нагрузки. Выбираем нагрузку испытаний на 20 Н ниже критической нагрузки по ГОСТ 9490-75 и температуру 100<sup>0</sup> С. Продолжительность определений каждого износа составляет 15 минут при пути трения 5 10<sup>5</sup> мм. Общая продолжительность испытаний составляет 4 часа, что соответствует 8x10<sup>6</sup> мм пути верхнего шарика по диаметру трения.

Вышеизложенная методика испытаний на четырехшариковой машине позволяет определить наилучший вариант наномодифицированного графеном моторного масла с точки зрения его трибологических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морозов А.В.* Трибологические свойства масла модифицированного графеном / А.В. Морозов, А.В. Жаров, Н.Г. Савинский // Материалы 4-й Всерос. науч.-практ. конф. «История и перспективы развития транспорта на севере России», посвящен. 40-летию начала строительства БАМа, Ярославль: Изд-во «Принтхаус», 2015. С. 105-109.

**ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГРАФИИ ВЕЛИКИХ УЧЁНЫХ -  
СОЗДАТЕЛЕЙ ЧИСЕЛ И КРИТЕРИЕВ ПОДОБИЯ  
В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ**

**Д.С. Кондратьев, А.А. Ивнев**

Научный руководитель – А.А. Ивнев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Приводятся уникальные биографические сведения об учёных, внесших значительный вклад в развитие термодинамики и теплопередачи как науки, имена которых названы известные числа и критерии подобия в теплоэнергетике.*

**Ключевые слова:** энергетические машины, теплотехника, число Нуссельта, критерий Рейнольдса, критерий Прандтля, критерий Грасгофа, критерий Эйлера.

**INVESTIGATION OF THE BIOGRAPHY  
OF GREAT SCIENTISTS - THE CREATORS  
OF NUMBERS AND CRITERIA OF SIMILARITIES  
IN HEAT ENGINEERING AND THERMODYNAMICS**

**D.S. Kondratev, A.A. Ivnev**

Scientific Supervisor – A.A. Ivnev, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Unique biographic information about the scientists who made the significant contribution to development of thermodynamics and a heat transfer as sciences which names called the known numbers and criteria of similarity in power system is provided.*

**Keywords:** power stations, heating engineer, Nusselt number, Reynolds's criterion, Prandtl's criterion, Grasgof's criterion, Euler's criterion.

Одной из важных задач расчетного исследования тепловых процессов, протекающих в энергетических машинах и установках, является определение температурных полей в их элементах, а также и в потоках рабочих жидкостей и газов. Эта задача в первую очередь связана с высокими тепловыми нагрузками современных энергетических машин: тепловых двигателей, агрегатов подачи и охлаждения воздуха, теплообменных аппаратов. Для корректного задания условий теплообмена на границах

рассматриваемого объекта (детали) и окружающей среды (жидкости или газа) необходимо иметь достоверные сведения о профиле скорости в пределах пограничного слоя у поверхности и об интенсивности теплоотдачи.

При решении подобных задач в современной теплотехнике используются числа и критерии подобия, полученные методами так называемой теории подобия и названные именами известных ученых, внесших вклад в развитие этого раздела науки.

Критерии и числа подобия – безразмерные комплексы, составленные из размерных физических величин, определяющих рассматриваемые физические явления и с физической точки зрения выражают соотношения между различными физическими эффектами, характеризующими данное явление.

Однако, порой имена и реальный вклад этих ученых остаются неизвестными для широкого круга исследователей, в том числе и исследователей тепловых и гидродинамических процессов, протекающих в энергетических установках.

В результате проведенного исторического исследования установлено, что значительный вклад в развитие исследований теплопередачи внесли следующие ученые: Осборн Рейнольдс, Вильгельм Нуссельт, Людвиг Прандтль, Франц Грасгоф, Леонард Эйлер, Жан Батист Жозеф Фурье, Людвиг Больцман, Иозеф Стефан и ряд других ученых. Рассмотрим биографии и вклад в данной сфере некоторых из них.



**Вильгельм Нуссельт** - немецкий инженер, родился 25 ноября 1882 г. в Нюрнберге, Германия.

Он изучал механизмы в технических университетах Берлина, Шарлоттенбурга и Мюнхена, вёл исследования в области математики и физики, служил в лаборатории технической физики в Мюнхене.

Завершил свою докторскую диссертацию на тему "Теплопроводность изоляционных материалов" в 1907 году.

В 1915 году Нуссельт опубликовал свою новаторскую работу: «Основные законы переноса тепла», в которой он впервые предложил безразмерные комплексы - критерии и числа подобия тепловых процессов. Другие известные работы были связаны с пленочной конденсацией пара на вертикальных поверхностях, сжигание пылевидного угля и аналогия между тепло- и массообменом в испарении. Он был награжден медалью Гаусса-Грасгофа и памятной медалью. Нуссельт умер в Мюнхене 1 сентября 1957 года.

Число, названное в честь этого учёного (число Нуссельта) - один из основных критериев подобия тепловых процессов, характеризующий соотношение между интенсивностью теплообмена за счёт конвекции и интенсивностью теплообмена за счёт теплопроводности среды.

Число Нуссельта всегда больше или равно 1, что означает: тепловой поток за счёт конвекции всегда превышает по своей величине тепловой поток за счёт теплопроводности. Большие значения чисел Нуссельта ( $>100$ ) свидетельствуют о сильном конвективном тепловом потоке, что является характеристикой турбулентных течений.



**Осборн Рейнольдс** - английский механик, физик и инженер, специалист в области гидромеханики и гидравлики, член Лондонского королевского общества.

Исследования О. Рейнольдса посвящены механике, теплообмену, электричеству, магнетизму, астрофизике, но основные его работы относятся к теории турбулентности, теории динамического подобия течения вязкой жидкости.

Он преподавал в Манчестерском университете 37 лет и обычно забывал о лекции, и только посланный студентами вахтер приводил его в аудиторию. Едва войдя в двери, О. Рейнольдс, не сняв плаща, хватал учебник, открывал его на случайной странице и что-то искал. Наконец ему на глаза попадалась формула, и он громогласно объявлял студентам, что она не верна. Затем выходил к доске и пытался доказать, что формула из учебника - это чушь. Он что-то писал и тут же стирал, разговаривал сам с собой. К концу лекции на доске можно было увидеть довольно длинную строку преобразований. Рейнольдс торжественно заявлял: “Автор учебника был прав! И я только что это доказал”.

Экспериментально установил (1876-1883 гг.) критерий перехода ламинарного режима движения жидкости, текущей в цилиндрической трубе, в турбулентный режим; данный критерий заключается в том, что введённая Рейнольдсом безразмерная величина превышает некоторое критическое значение, характеризующее подобие сил при вынужденном движении среды. Это число (критерий подобия) носит имя Рейнольдса.



**Людвиг Прандтль** - немецкий механик и физик. Родился недалеко от г. Мюнхена. В детстве он много времени проводил с отцом, профессором инженерии. Под его влиянием Людвиг научился наблюдать природу и размышлять о наблюдениях. После окончания Мюнхенского технического университета Прандтлю предложили место профессора гидромеханики в Ганноверском университете.

Именно там он написал свои основные работы. В 1904 году он опубликовал фундаментальную работу «Течение жидкости с малой вязкостью». В работе он впервые описал теорию пограничного слоя и его влияние на лобовое сопротивление и на срыв потока. Теория пограничного слоя Прандтля используется в современной науке.

В честь Л. Прандтля было названо гидроаэрометрическое устройство, ставшее классическим приёмником воздушного давления для самолётов и вертолётов (трубка Прандтля), а также один из критериев подобия теплофизических свойств жидкостей или газов (число Прандтля), учитывающий в безразмерном виде влияние свойств теплоносителя на теплоотдачу.



**Франц Грасгоф** - немецкий механик и машиностроитель, родился в г. Дюссельдорф в 1826г.

Несмотря на гуманитарное окружение в семье, Франц рано проявил интерес к технике; уже с 15 лет он работал слесарем, посещая после работы ремесленное училище. В октябре 1844 года Ф. Грасгоф поступил в Берлинский Королевский коммерческий институт.

Однако в 1847 году Грасгоф, прервав обучение, пошёл на военную службу: год он прослужил добровольцем в стрелковом батальоне, а в 1848-1851 годах служил на флоте матросом и совершил на парусном судне плавание в Индию и Австралию. После этого он разочаровался в избранной им было карьере морского офицера и вернулся в Берлин, где с 1852 года продолжал обучение в Королевском коммерческом институте.

В 1863 году Грасгоф стал профессором кафедры прикладной механики и теории машин Политехникума в г. Карлсруэ. Там он читал лекции по сопротивлению материалов, гидравлике, термодинамике и конструированию машин, причём, по общему мнению, его лекции отличались точностью и ясностью языка.

В 1894 году Общество немецких инженеров учредило в честь Ф. Грасгофа свою высшую награду - памятную медаль Грасгофа, которая вручается в качестве премии для инженеров, имеющих выдающиеся научные или профессиональные заслуги в области техники.

В области гидравлики и теплотехники Грасгоф изучал, в частности, процессы конвекции. В теории теплопередачи известно названное в его честь число Грасгофа - критерий подобия, определяющий процесс теплообмена при свободном движении в поле гравитации и являющийся мерой соотношения архимедовой силы, вызванной неравномерным распределением плотности в неоднородном температурном поле, и сил межмолекулярного трения (вязкости).



**Леонард Эйлер** - швейцарский, немецкий и российский математик и механик, внёсший фундаментальный вклад в развитие также физики, химии, ботаники, астрономии, теории музыки и ряда прикладных наук: воздухоплавание (теория и практика передвижения по воздуху на аппаратах легче воздуха). Родился в г. Базель, Швейцария в 107 г., но почти полжизни провёл в России,

где внёс существенный вклад в становление российской науки: с 1766 года был академиком Петербургской академии наук. Эйлер - автор более, чем 850 научных работ, знал несколько европейских и древних языков. Некоторые из его потомков до сих пор живут в России.

По отзывам современников у Эйлера было великое искусство не выставлять напоказ своей учёности, скрывать своё превосходство и быть на уровне всех и каждого. Всегда ровное расположение духа, весёлость кроткая и естественная, некоторая насмешливость с примесью добродушия, разговор наивный и шуточный - всё это делало беседу с ним столько же приятною, сколько и привлекательною; он был общителен, любил музыку, философские беседы

Интересные истории: однажды два студента, выполняя независимо сложные астрономические вычисления, получили немного различающиеся результаты в 50-м знаке, и обратились к Эйлеру за помощью. Эйлер проделал те же вычисления в уме и указал правильный результат.

Число Эйлера - безразмерный комплекс, представляющий собой отношение между силами давления на единичный объём жидкости или газа и инерционными силами.

Таким образом, в каждое число или критерий подобия внесли свой вклад разные учёные, имея за спиной большой список научных достижений, огромные знания в термодинамике и теплопередаче и продвинувшие данную науку на более высокий уровень.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Храмов Ю.А.* Физики: Библиографический справочник. Киев: Наукова думка, 1977. 507 с.
2. Биографии великих химиков / Г.Фукс, К. Хайнинг, Г. Кертшер [и др.]; под ред. К. Хайнинга; пер с нем. В.А.Крицмана. М.: Мир, 1981. 386 с.
3. *Седов Л.И.* Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1987. 432 с.
4. <https://ru.wikipedia.org>;

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ РОТОРНОЙ РАСШИРИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ

**Д.В. Королев, А.А. Павлов**

Научный руководитель – А.А. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается новая конструкция роторной расширительной машины. Представляется возможность использования многосекционной конструкции.*

**Ключевые слова:** роторная расширительная машина, тепловой двигатель, водяной пар.

## IMPROVING THE DESIGN OF THE ROTARY EXPANSION ENGINE

**D.V. Korolev, A.A. Pavlov**

Scientific Supervisor – A.A. Pavlov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Discusses the new design of the rotary expansion engine. Possible use of multi-section design.*

**Keywords:** rotary expansion machine, heat engine, steam.

Универсальные паровые машины, как первые тепловые двигатели появились в XVIII веке. Основной отличительной чертой паровых машин было наличие поршневого расширительного устройства с кривошипно-шатунным механизмом. Паровая машины имела целый ряд преимуществ:

- возможность использовать различные виды топлива;
- гиперболическая характеристика изменения крутящего момента в зависимости от частоты вращения вала.
- обладали высоким (по тем временам) КПД

Наибольшего своего развития паровые машины достигли в конце XVIII века - начале XIX века, в середине XIX века на смену паровым машинам появились двигатели внутреннего сгорания. Но в ДВС цилиндр, поршень и кривошипно-шатунный механизм остались основными элементами, обеспечивающими преобразование потенциальной энергии газа под давлением в движение поршня, т.е. в механическую энергию, преобразуемую далее во вращательное движение вала двигателя.

Поршневая схема двигателя имеет существенные недостатки. Поршень совершает периодическое возвратно-поступательное движение, появляются инерционные силы, требуется механизм преобразования движения. В то же самое время на рубеже IX-XX века начался поиск более рациональной схемы - коловратных машин или, по современной терминологии, роторных машин. Бурное развитие двигателей внутреннего сгорания постепенно свело на нет все разработки в данной области двигателестроения. И только в настоящее время в связи с поиском новых типов двигателей взоры ученых были обращены к наработкам столетней давности. Используя весь накопленный научный потенциал, достигнутый в прежние годы и современные технологии, а также принципиально новые технические решения можно достичь требуемого результата - это разработка принципиально новых конструкций двигателей. В связи со всем сказанным целью настоящей работы является разработка принципиально новой конструкции роторной расширительной машины, лишенной недостатков поршневых паровых двигателей.

В практике создания роторных расширительных машин первыми были известные конструкции Д. Уатта, Годсона. К недостаткам вышеприведенной роторной расширительной машины Д. Уатта и Годсона следует отнести то, что рабочее тело, поступающее в её внутреннюю цилиндрическую полость одновременно действует на ротор и на заслонку. При этом заслонка с значительным усилием прижимается к ротору, вызывая значительной силой трения между контактирующими телами тормозящий эффект. В результате значительная доля механической работы, получаемой в результате расширения рабочего тела во внутренней цилиндрической полости расширительной машины Д. Уатта теряется на механические потери. Кроме этого необходимо затратить значительную работу на открытие заслонки, которая открывается в результате контактного взаимодействия с ротором. Вышеуказанные недостатки не позволили успешно применить рассматриваемую роторную расширительную машину Д. Уатта на практике.

Для устранения отмеченных недостатков роторной машины, а именно отсутствия возможности точно установить заслонку,

разобшающую подводящий и отводящий рабочее тело каналы, необходимость установки золотника, была разработана новая конструкция роторной расширительной машины, описанная в работах [1, 2].

Рассматриваемая роторная расширительная машина представляет собой устройство сочетающее в себе достоинства, как турбин так и поршневого двигателя. Сущность достигнутой конструкции роторной расширительной машины заключается в том, что поршень одновременно является и ротором, совершающим свое вращательное движение в тороидальном канале прямоугольного сечения. Диапазон возможных частот вращения ротора расширительной машины варьируется от 900 до 5000 мин<sup>-1</sup>.

Разработанная роторная расширительная машина может быть использована в качестве теплового двигателя для привода различных устройств, где в качестве её рабочего тела может быть использован перегретый водяной пар или перегретый пар органических веществ, например бутан или тетрафторэтан. Применение разработанной роторной расширительной машины позволит создать энергетические комплексы для генерации тепловой и электрической энергии, работающие на любом органическом топливе. При этом разработанная роторная расширительная машина будет иметь все преимущества парового двигателя с кривошипно-шатунным механизмом, а именно гиперболическую характеристику изменения крутящего момента в зависимости от частоты вращения вала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2555606 Российская Федерация. Роторная расширительная машина / А.В. Жаров, А.А. Павлов, И.В. Костылев. Опубл. 10.07.2015. Бюл. №19.
2. Жаров А.В. Основы рабочих процессов расширительной машины: Монография / А.В. Жаров, А.А. Павлов, И.В. Костылев. Ярославль: Издат дом, 2016. 99 с

УДК 62-686

## **АВТОНОМНАЯ КЛИМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА НА БАЗЕ РОТОРНОЙ РАСШИРИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ**

**Д.В. Королев, А.А. Павлов**

Научный руководитель – А.А. Павлов, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается новая конструкция автономной климатической системы транспортного средства с использованием роторной расширительной машины.*

***Ключевые слова:** роторная расширительная машина, климатическая система, транспортное средство.*

## **WATER-CONDITIONING SYSTEM OF THE VEHICLE ON THE BASIS OF THE ROTARY EXPANSION ENGINE**

**D.V. Korolev, A.A. Pavlov**

Scientific Supervisor – A.A. Pavlov, Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor

Yaroslavl State Technical University

*Describes a new construction of an Autonomous air vehicle system using a rotary expansion engine.*

***Keywords:** rotary expansion machine, air conditioning system, vehicle.*

В настоящее время широко известны и имеют массовое применение автономные жидкостные подогреватели-отопители [1, 2]. Автономные жидкостные подогреватели-отопители функционально обеспечивают прогрев охлаждающей жидкости в системе охлаждения двигателя внутреннего сгорания и воздуха в кабине транспортных средств. Указанные автономные жидкостные подогреватели-отопители включают в себя: жидкостной котел с системой питания, зажигания, подачи воздуха и удаления отработанных газов; гидрелинии по средствам который жидкостной котел подключается к системе

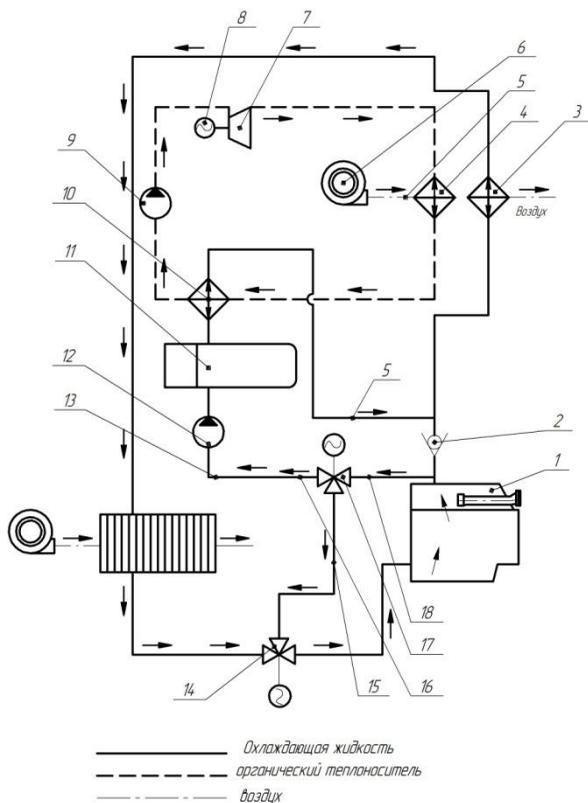
охлаждения двигателя внутреннего сгорания транспортного средства; циркуляционный насос с электроприводом.

Автономные жидкостные подогреватели-отопители имеют один существенный недостаток, а именно значительное потребление электрической энергии от аккумуляторных батарей транспортного средства, в результате чего они интенсивно разряжаются. Причем разрядка аккумуляторных батарей транспортного средства может достигать такого уровня, когда успешный запуск двигателя внутреннего сгорания транспортного средства будет невозможен.

На кафедре "Двигатели внутреннего сгорания" Ярославского государственного технического университета разработана климатическая система транспортного средства, лишенная вышеотмеченных недостатков. Рассматриваемая климатическая система транспортного средства может быть использована в качестве вспомогательной энергетической установки на большегрузном автотранспорте, сельскохозяйственных машинах, строительно-дорожных машинах, тепловозах для производства тепловой и электрической энергии а также холода. Применение её позволит повысить эффективность системы предпускового подогрева транспортного средства путем прогрева его охлаждающей жидкости и моторного масла, обеспечить его тепловой и электрической энергией во время длительных стоянок в холодное время года, кондиционировать воздух в рабочей зоне транспортных средств в условиях высоких температур окружающего воздуха, снизить расход топлива, а также расширить сервисные возможности при эксплуатации в любых климатических условиях.

Технологическая схема климатической системы транспортного средства с подключением к системе охлаждения его основного двигателя приведена на рис. 1.

Климатическая схема транспортного средства работает следующим образом. При длительной стоянке транспортного средства в условиях низких температур окружающего воздуха, когда его двигатель внутреннего сгорания 1 (см. рис. 1) не работает, водитель запускается греющее устройство 11. Греющее устройство 11 вырабатывает тепловую энергию, которая предназначается для предпускового прогрева двигателя транспортного средства 1 и воздуха в его кабине. Греющее устройство 11 представляет собой автономный жидкостный подогреватель, работающий на том же виде топлива, что и двигатель транспортного средства 1. Циркуляционный насос охлаждающей жидкости с электроприводом 12 подает охлаждающую жидкость к греющему устройству 11, в котором она нагревается и далее поступает к испарителю 10, а затем по гидрролинии 5 к теплообменнику отопителю кабины транспортного средства 3 и по гидрролинии к двигателю внутреннего сгорания транспортного средства 1.



**Рис. 1. Климатическая система транспортного средства**

В теплообменнике отопителя кабины транспортного средства 3 теплота охлаждающей жидкости передается воздуху, который подается в кабину транспортного средства по воздухопроводу воздушным вентилятором теплообменника отопителя кабины транспортного средства 6, нагревая её пространство. После теплообменника отопителя кабины транспортного средства 3 нагретая охлаждающая жидкость осуществляет предпусковой прогрев двигателя внутреннего сгорания транспортного средства 1. В испарителе 10 нагретая греющим устройством 11 охлаждающая жидкость нагревает, а затем перегревает до перегретого пара органический теплоноситель. Органический теплоноситель, представляющий собой хладагент типа R134a, подается к испарителю 10 в жидком виде питающим насосом органического теплоносителя с электроприводом 9 по трубопроводу органического теплоносителя от конденсатора 4. После испарителя 10 перегретый пар органического

теплоносителя по трубопроводу органического теплоносителя поступает к расширительной машине собственной разработки 7 в котором расширяется, в результате чего вырабатывается механическая энергия. Расширительная машина 7 соединена валом с электрогенератором 8, в котором механическая работа преобразуется в электрическую энергию. Электрическая энергия, выработанная генератором 8 предназначена для бортовой сети транспортного средства и в первую очередь для зарядки его аккумуляторов (не показаны), привода: воздушного вентилятора конденсатора; воздушного вентилятора теплообменника отопителя кабины транспортного средства 3,4; циркуляционного насоса охлаждающей жидкости с электроприводом 12; питающего насоса органического теплоносителя с электроприводом 9; кондиционера. Из расширительной машины 7 органический теплоноситель выходит также в виде перегретого пара и по трубопроводу органического теплоносителя поступает в конденсатор 4. В конденсаторе 4 органический теплоноситель охлаждается и конденсируется до жидкого состояния. В результате выполнения процессов в испарителе 10 расширительной машине 7 и конденсаторе 4 реализуется органический цикл Ренкина.

В итоге разработанная и рассмотренная в настоящей работе климатическая система транспортного средства обеспечивает выработку тепловой и электрической энергий на его борту за счет тепловой энергии автономного греющего устройства. Кроме этого указанная климатическая система транспортного средства позволяет утилизировать теплоту охлаждающей жидкости его основного двигателя путем преобразования её в электрическую энергию.

Применение рассмотренной в настоящей работе климатической системы транспортного средства позволит повысить живучесть транспортных средств в экстремальных условиях эксплуатации, снизить расход топлива, что определяет главный экономический эффект от её использования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Webasto: Автомобильные отопители, кондиционеры и люки от мирового лидера. URL: <https://www.webasto.com/ru>. (дата обращения 06.03.2017)
2. Группа компаний Eberspächer. URL: <http://www.eberspaecher.ru>. (дата обращения 06.03.2017)

УДК 621.436

## НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМ ДИЗЕЛЕЙ

**А.С. Ладыгин, А.П. Перепелин**

Научный руководитель - А.П. Перепелин, канд. техн. наук, старший преподаватель

Ярославский государственный технический университет

*Данная статья посвящена сравнительному анализу гидравлической эффективности топливных систем непосредственного действия и топливных систем аккумуляторного типа.*

**Ключевые слова:** топливные системы непосредственного действия, топливные системы аккумуляторного типа, потери энергии, гидравлическая эффективность.

## THE DIRECTIONS OF INCREASE OF EFFICIENCY OF DIESEL ENGINES FUEL SYSTEMS

**A.S. Ladygin, A.P. Perepelin**

Scientific supervisor - A.P. Perepelin, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer

Yaroslavl State Technical University

*This article is devoted to the comparative analysis of the hydraulic efficiency of the fuel systems of direct action and fuel systems rechargeable type.*

**Keywords:** fuel system direct action, fuel system battery type, energy losses, hydraulic efficiency.

Непрерывное повышение технического уровня дизельной топливной аппаратуры в последнее десятилетие вызывается постоянно ужесточающимися нормами на выбросы вредных веществ двигателями. Для уменьшения образования вредных веществ при сохранении экономичности дизелей требуется повышение давления впрыскивания. Поэтому топливные системы (ТС) дизелей развиваются в направлении увеличения создаваемого ими давления до 200...250 МПа. Величина максимально развиваемого давления характеризует достигнутый технический уровень.

Разработка ТС с высокими давлениями выдвигает повышенные требования к их гидравлической эффективности для обеспечения воз-

можно меньшего роста нагрузок на элементы ТС, чтобы не увеличивать значительно их габариты и затраты энергии на привод. В настоящее время с использованием методов электронного управления (ЭУ) получили дальнейшее развитие применявшиеся ранее ТС: разделенная ТС насос-топливопровод-форсунка с укороченным топливопроводом высокого давления (ТВД); насос-форсунка; аккумуляторная ТС [1, 2].

При нагнетании топлива плунжером только часть работы, которую он совершает, преобразуется в кинетическую энергию струи впрыскиваемого топлива. Так в ТС непосредственного действия значительная часть механической энергии уносится с потоком топлива в отсечную магистраль, где она переходит в тепловую энергию. В ТС аккумуляторного типа часть механической энергии уносится потоком топлива через управляющий клапан с ЭУ. Поэтому возникает задача поиска путей снижения потерь энергии в ТС и выбора наиболее эффективной ТС. Сравнительному анализу ТС посвящены работы [3, 4]. Но в них проводится только сравнение систем насос-топливопровод-форсунка с насос-форсунками и не рассматриваются топливные системы аккумуляторного типа, получившие широкое распространение в последнее время. Кроме того, в указанных работах недостаточно уделено внимания анализу причин возникновения потерь энергии и поиску путей их снижения.

Целью статьи является сравнительный анализ гидравлической эффективности ТС непосредственного действия и ТС аккумуляторного типа, определение источников потерь энергии в ТС, поиск путей их снижения и выбор гидравлически наиболее эффективной ТС.

Для сравнительного анализа ТС были проведены вычисления по программе гидродинамического расчета ТС с определением энергетических показателей.

Предварительные расчеты выполнены применительно к ТС дизелей ЯМЗ размерностью 130/140 типа ЯМЗ-656 ( $N_e=220$  кВт,  $n=1900$  мин<sup>-1</sup>) при  $q_{ц} = 200$  мм<sup>3</sup> и частоте вращения вала насоса  $n = 950$  мин<sup>-1</sup>. Рассмотрены 3 вида ТС:

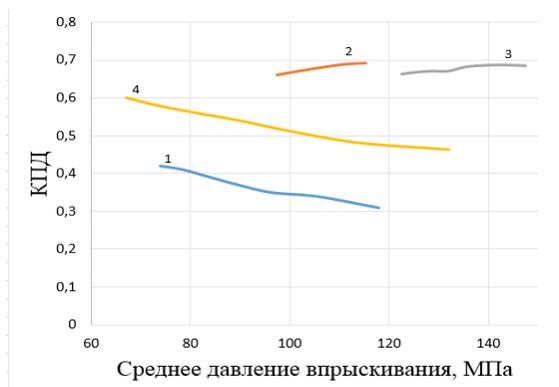
- традиционная ТС с топливопроводом длиной 780 мм с ТНВД типа «Компакт-40» при ходе плунжера  $h_n = 14$  мм и диаметре  $d_n = 12$  мм;
- насос-форсунка с электронным управлением с  $h_n = 14$  мм и  $d_n = 10$  мм;
- аккумуляторная ТС с ТНВД типа СР-2 ( $h_n = 15$  мм и  $d_n = 8$  мм).

Высокое давление впрыскивания, как известно, достигается путем уменьшения эффективного проходного сечения распылителя. Поэтому расчеты были проведены при изменении проходного сечения распылителя от 0,12 до 0,24 мм<sup>2</sup>.

Для критерия гидравлической эффективности ТС целесообразно ввести понятие коэффициента полезного действия (КПД) ТС, равного отношению располагаемой работы топлива, находящегося в распылителе,

к работе плунжера, совершаемой в процессе топливоподачи  $\eta_{TC} = L_p/L_{пл}$ , где  $L_p$  – располагаемая работа топлива;  $L_{пл}$  – работа плунжера за цикл подачи топлива.

Из представленных на рисунке 1 зависимостей КПД ТС от среднего давления впрыскивания видно, что наибольшим КПД  $\approx 0,7$  обладают аккумуляторные ТС. Причем КПД практически не зависит от давления впрыскивания, даже несколько возрастает с его увеличением.



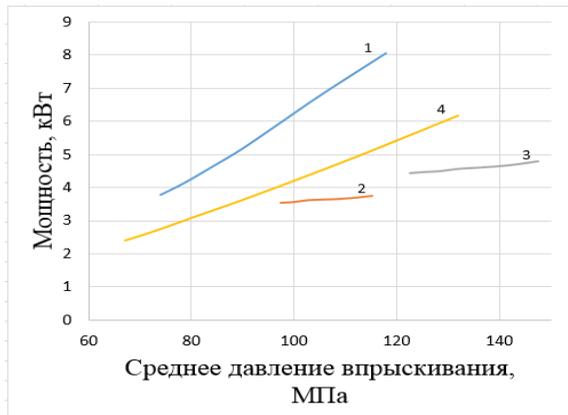
**Рис. 1. Зависимость КПД ТС от среднего давления впрыскивания:**

- 1 – традиционная ТС (Насос – ТНВД – Форсунка);  
 2 – аккумуляторная ТС  $P_a=160$  МПа; 3 - аккумуляторная ТС  $P_a=200$  МПа;  
 4 – насос-форсунка

КПД топливных систем непосредственного действия с ростом среднего давления впрыскивания заметно снижается. У насос-форсунки  $\text{КПД} \approx 0,48$  при  $P_{фср} = 120$  МПа. Для традиционной системы при таком давлении КПД равен 0,3. Это приводит к увеличению затрат мощности на привод ТНВД, что показано на рис. 2. Поэтому можно считать, что традиционные ТС не имеют перспектив по существенному повышению давления впрыскивания. Таким образом, наименьшие затраты мощности на привод насоса имеют аккумуляторные ТС.

Для определения источников потерь энергии в ТС необходимо выполнить анализ потоков энергии в различных сечениях линии высокого давления. Из рис. 3 видно, что в традиционной ТС наибольшие потери энергии имеют место в ТНВД. Причиной является отсечка топлива при окончании подачи, когда топливо под высоким давлением перетекает в отсечные окна. При этом на плунжер продолжает действовать высокое давление, что приводит к дальнейшему увеличению работы плунжера.

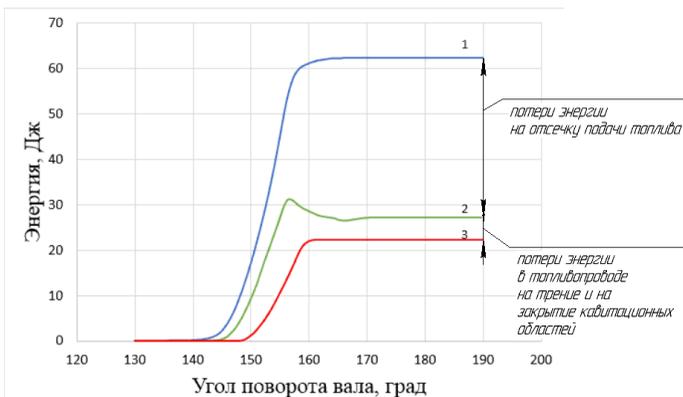
Для аккумуляторной ТС потери давления в ТНВД существенно меньше, так как там нет отсечки топлива, что показано на рис. 4.



**Рис. 2. Зависимость мощности привода ТНВД 6- цилиндрового дизеля ЯМЗ от среднего давления впрыскивания:**

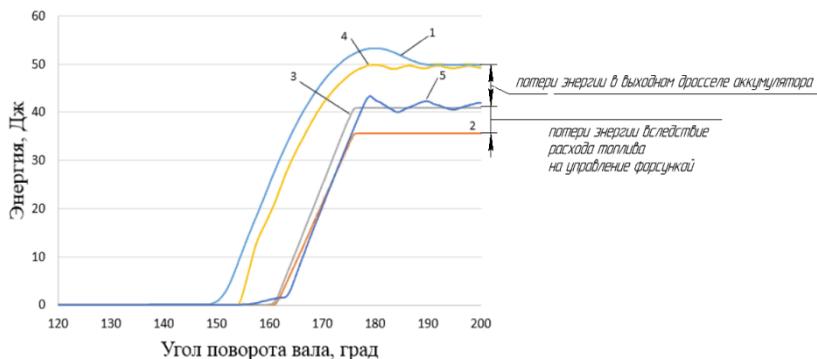
- 1 – традиционная ТС (насос – ТНВД – форсунка);
- 2 – аккумуляторная ТС  $P_a=160$  МПа; 3 - аккумуляторная ТС  $P_a=200$  МПа;
- 4 – насос-форсунка

Потери энергии топлива в насосе при нагнетании обусловлены необходимостью затраты на работу сжатия топлива. Следует отметить, что часть работы плунжера возвращается к двигателю, поскольку после обратного движения плунжера на него действует высокое давление и, таким образом, происходит некоторый возврат затраченной работы плунжера. Заметные потери энергии так же имеют место в выходном дросселе из аккумулятора, который вводится для гашения колебаний давления в топливопроводе между аккумулятором и форсункой.



**Рис. 3. Поток энергии в традиционной ТС (насос-топливопровод-форсунка):**

- 1 – работа плунжера; 2 – поток энергии через сечение на входе в топливопровод;
- 3 – располагаемая работа топлива, находящегося в распылителе



**Рис. 4. Потоки энергии в аккумуляторной ТС:**

1 – работа плунжера; 2 – располагаемая работа топлива, находящегося в распылителе; 3 – поток энергии на входе в форсунку; 4 - поток энергии через сечение топливопровода на входе в аккумулятор; 5 – поток энергии через сечение топливопровода на выходе из аккумулятора

Также имеют место потери энергии, связанные с расходом топлива на управление. Однако все эти потери в аккумуляторной ТС существенно меньше, чем в ТС непосредственного действия. Возможно имеются резервы по снижению потерь энергии путем уменьшения расхода топлива на управление впрыскиванием и снижения гидравлических потерь на выходе из аккумулятора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грехов Л.В.* Топливная аппаратура и системы управления дизелей / Л.В. Грехов, Н.А. Иващенко, В.А. Марков. М.: Легион-Автодата, 2005. 344 с.
2. Дизельные аккумуляторные топливные системы CommonRail: пер. с англ. Учебное пособие. М.: ЗАО «Легион-Автодата», 2014. 94 с.
3. *Перепелин А.П.* Сравнительный анализ систем топливоподачи современных дизелей // Актуальные вопросы создания топливоподающих систем транспортных дизелей: Материалы науч.-техн. конф., посвященной 30-летию Ярославского завода топливной аппаратуры. 6-7 февраля 2002 г. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2002. 57-59.
4. *Roming B.E.* Performance Comparison of Unit Injector and Pump-Line-Nozzle Injection Systems / B.E. Roming, R.D. Strunk, M.S. Weiner. SAE Technical Paper Series №840274, 1984. 17 p.

УДК 621.9

## РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА С ЧИСЛОВЫМ ПРОГРАММНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ

**А.А. Панов, Ю.Е. Хрящёв**

Научный руководитель – Ю.Е. Хрящёв, д-р.техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается проект по реализации современного станка с числовым программным управлением.*

*Ключевые слова:* числовое программное управление, лазерная резка, 3d печать, оборудование.

## DEVELOPMENT OF TECHNICAL COMPLEX

**A.A. Panov, Y.E. Khryashchov**

Scientific Supervisor – Y.E. Khryashchov, Doctor of Technical Sciences, Professor

Yaroslavl State Technical University

*Consider the project for the realization of a modern machine with computer numerical control.*

*Keywords:* cnc, laser cutting, 3d printing, equipment.

В существующей экономической ситуации использование универсального оборудования позволяет быстро адаптироваться под существующий рынок (конечного потребителя). Технические комплексы подобного типа позволяют снизить затраты на производственные площади и закупку оборудования, работающего по одному и тому же принципу. Приобретая один технический комплекс потребитель упрощает процедуру технического и гарантийного обслуживания оборудования, что позволяет сократить время простоя оборудования в случае выхода из строя или планового технического осмотра. Автоматизация производства, всегда является актуальной задачей. Использование станков с числовым программным управлением имеет ряд преимуществ:

- большая точность изготовления изделия;
- высокая производительность;

- возможность изготовления продукта сложной формы;
- отсутствие востребованности высококвалифицированных кадров.

Использование данного технического комплекса возможно во многих сферах деятельности, например:

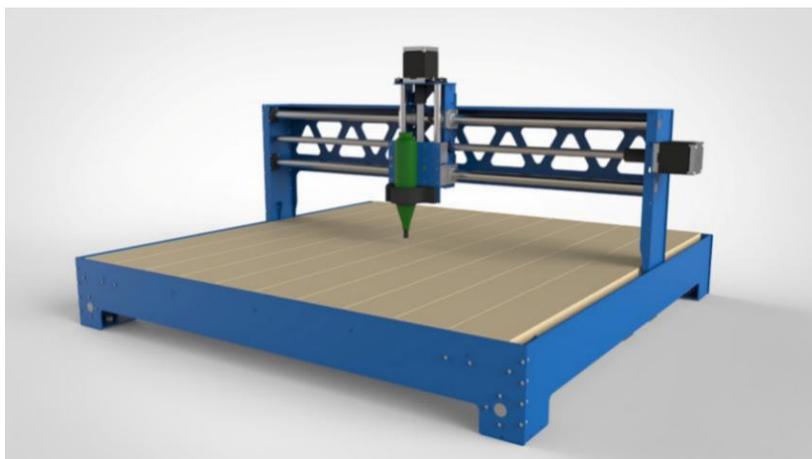
- изготовление мастер-моделей, востребованных на литейных предприятиях
- изготовление опытных образцов в конструкторских отделах предприятий
- и др.

Поэтому было принято решение объединить следующие виды оборудования: 3d-принтер с технологией послойного наложения пластика, трехосевой фрезерный станок и углекислотная газовая трубка. Единая система управления ЧПУ станками дает возможность использовать один кинематический механизм адаптированный под разные режущие инструменты.

Технические характеристики оборудования:

Перемещение рабочего инструмента вдоль трех осей осуществляется по ходовым полированным валам посредством шариковинтовой передачи, ходовые винты через демпферные муфты присоединены к шаговым двигателям NEMA 23. Момент равный 18 Н·м в паре с шариковинтовой передачей позволяет быстро и точно сориентировать инструмент на рабочем поле станка.

Изготовлен опытный образец данного технического комплекса, который представлен на рис. 1.



**Рис. 1 Модель технического комплекса с числовым программным управлением**

Технический комплекс управляется через LPTпорт персонального компьютера. Кинематика станка подключается к плате коммутации и управляется программным обеспечением Mach3. Позиционирование инструмента на рабочем поле станка осуществляется с помощью дистанционного пульта управления. Определение положения инструмента вдоль вертикальной оси определяется автоматически. Максимальный размер заготовки 800x900x130 мм. Габаритные размеры станка 1000x1100x350 мм. Возможность работы с большим количеством материалов, а именно:

- чистовая и черновая фрезеровка дерева, пластмасс;
- печать ABS, PLA, каучук.

Углекислотная трубка мощностью 80Вт позволяет обрабатывать древесину толщиной до 18 мм.

Данный станок является современным универсальным технологическим оборудованием. Может играть роль как основного оборудования, так и вспомогательного и производственных площадей.

## МОДЕЛЬ КРУТИЛЬНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АВИАЦИОННОГО ПОРШНЕВОГО ДВИГАТЕЛЯ

**И.А. Путянкин, А.И. Яманин**

Научный руководитель - А.И. Яманин, д-р.техн. наук, профессор

Ярославский государственный технический университет

*Рассматривается расчет крутильных колебаний коленчатого вала авиационных поршневых двигателей, необходимый для уменьшения массы, габаритных параметров двигателя, а также вибраций и шумов.*

**Ключевые слова:** *крутильные колебания, коленчатый вал, вибрации, шум, крутильная схема.*

## MODEL OF TORSIONAL VIBRATIONAL SYSTEM OF THE AIRCRAFT PISTON ENGINE

**I.A. Putyankin, A.I. Yamanin**

Scientific Supervisor – A.I. Yamanin, Doctor of Technical Sciences,  
Professor.

Yaroslavl State Technical University

*The calculation of the torsional vibrations of the crankshaft of aviation piston engines, which are necessary for returning the mass, overall parameters of the engine, as well as vibrations and noises, is considered.*

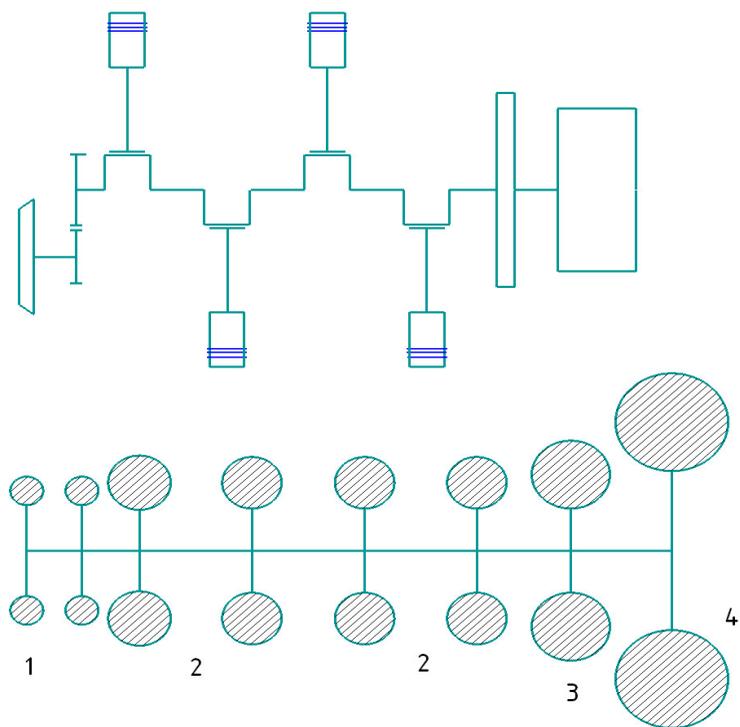
**Keywords:** *torsional oscillations, crankshaft, vibrations, noise, twisting circuit.*

В настоящее время активно разрабатываются авиационные поршневые двигатели. Главными достоинствами таких двигателей являются их компактность, экономичность, относительно малые уровни шума, большая простота обслуживания и т.д.

Одним из основных требований к авиационным поршневым двигателям (помимо традиционных требований к массогабаритным параметрам) является их надежность, которая обеспечивается, в том числе, прочностными характеристиками деталей [1]. Другим столь же важным требованием является низкая вибрационная и шумовая активность, что во

многим определяет конкурентоспособность современной авиационной техники [2].

Среди основных расчетов, выполняемых на начальных стадиях проектирования двигателей, одним из наиболее сложных является расчет колебаний различных видов, в том числе, крутильных колебаний коленчатого вала с присоединенными массами. При этом различные сечения колебательной системы под действием крутящего момента совершают знакопеременные угловые перемещения относительно оси вращения коленчатого вала, что способно приводить к поломкам вала. Одним из важных аспектов расчета крутильных колебаний является разработка адекватной расчетной схемы системы (рис. 1).



**Рис. 1. Модель крутильной системы двигателя:**  
1 – навесные агрегаты; 2 – моторные массы;  
3 – генератор; 4 – редуктор и воздушный винт

В связи с этим целью настоящей работы является подготовка такой модели для коленчатого вала авиационного поршневого двигателя.

Расчет колебаний традиционно проводится в такой последовательности [3]:

1) разработка модели крутильной системы, определение приведенных длин и жесткостей или податливостей участков, моментов инерции моторных масс;

2) определение частот и форм свободных колебаний;

3) гармонический анализ крутящего момента, анализ резонансных режимов работы двигателя;

4) определение амплитуд вынужденных колебаний моторных масс на резонансные режимы;

5) расчет дополнительных напряжений в коленчатом валу от скручивания;

б) определение средств для уменьшения колебаний.

Анализируются методы определения параметров колебательной системы применительно к разрабатываемому двигателю (АПД 110/120).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авиационные правила. Ч. 33. Нормы лётной годности двигателей воздушных судов. М.: ОАО «АВИАИЗДАТ», 2012. 86 с.

2. *Мошков П.А.* Прогнозирование и снижение шума на местности легких винтовых самолетов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.07.05. М: МАИ, 2015. 23 с.

3. *Яманин А.И.* Динамика поршневых двигателей / А.И. Яманин, А.В. Жаров. М.: Машиностроение, 2003. 463 с.