

CHEMICAL BULLETIN

2022, Том 5, № 2

Подписано к публикации: 10.06.2022

CHEMICAL BULLETIN

Главный редактор журнала:
кандидат химических наук,
доцент

**Шачнева Евгения
Юрьевна**

Редакционная коллегия по основным направлениям работы журнала:

Айзенштадт Аркадий Михайлович (РФ, г. Архангельск) – доктор химических наук, профессор
Айменов Жубул Талхиевич (Казахстан, г. Тауксхала) – доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель Республики Казахстан,
Алоев Владимир Закиевич (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор
Беев Ауес Ахмедович (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор,
Дейнека Виктор Иванович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор
Eleyan Issa Jamal Issa (Палестина, г. Вифлием) – доктор философии (Ph. D.), доцент
Лебедева Ольга Евгеньевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор
Лесовик Валерий Станиславович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор
Mahmoud Shakarnah (Палестина, г. Вифлеем) – доктор философии (Ph. D.)
Оробинская Валерия Николаевна (РФ, г. Пятигорск) – кандидат технических наук, доцент
Пивинский Юрий Ефимович (РФ, г. Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор
Потапов Алексей Алексеевич (РФ, г. Иркутск) – доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор
Пухаренко Юрий Владимирович (РФ, Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор
Фишер Ханс-Бертрам (Германия, г. Веймар) – Dr.-Ing.
Хентов Владимир Яковлевич (РФ, г. Новочеркасск) – доктор химических наук, профессор
Яценко Елена Альфредовна (РФ, г. Новочеркасск) – доктор технических наук, профессор

Адрес редакции, издателя:
308012,
г. Белгород, ул. Костюкова 46
E-mail: chemical@bstu-journals.ru
Сайт: <http://cb-journal.ru/>

© *Chemical Bulletin*, 2022

Содержание

- Бушуев А.Н., Толстобров И.В., Черепанова В.А.,
Елькин О.В., Ключев С.В., Сабитов Л.С.**
ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА
ОСНОВЕ СКФ-32 МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА 7-18
- Антишин Д.В., Василишин Д.В.,
Красикова Т.В., Губин Д.Д.**
ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РОГОЗА ШИРОКОЛИСТНОГО
АЗОТНОКИСЛЫМ МЕТОДОМ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ 19-29
- Годаев Б.С., Козлов В.В., Коровушкин В.В.,
Васильев А.А., Ситнов М.А.**
АНАЛИЗ МАГНЕТИТА В НАНОКОМПОЗИТЕ Fe_3O_4/C 30-41
- Биштаков Р.Б., Ломакин С.П., Ключев С.В., Сабитов Л.С.**
ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СОРБЕНТОВ
ИЗ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 42-52

Науменко В.О., Заватский М.Д.,

Белоносков А.Ю., Пономарев А.А.

КОРРЕЛЯЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ

КОМПОНЕНТОВ РАССЕЯННОГО ГАЗА

В КРИОЛИТОЗОНЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

53-66

Contents

Bushuev A.N., Tolstobrov I.V., Cherepanova V.A.,

Yelkin O.V., Klyuev S.V., Sabitov L.S.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS BASED ON SKF-32

BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

7-18

Antishin D.V., Vasilishin D.V., Krasikova T.V., Gubin D.D.

ISOLATION OF CELLULOSE FROM TYPHA LATIFOLIA

BY THE NITRIC ACID DELIGNIFICATION METHOD

19-29

Godaev B.S., Kozlov V.V., Korovushkin V.V.,

Vasiliev A.A., Sitnov M.A.

ANALYSIS OF MAGNETITE IN THE Fe_3O_4/C NANOCOMPOSITE

30-41

Bishtakov R.B., Lomakin S.P., Klyuev S.V., Sabitov L.S.

PRODUCTION OF PHENOL-FORMALDEHYDE

SORBENTS FROM LEATHER INDUSTRY WASTE

42-52

Naumenko V.O., Zavatskiy M.D.,

Belonosov A.Yu., Ponomarev A.A.

CORRELATION OF HYDROCARBON AND NON-HYDROCARBON

COMPONENTS OF DISPERSED GAS IN THE PERMAFROST

ZONE OF WESTERN SIBERIA

53-66

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СКФ-32 МЕТОДОМ
КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА**

*Буиуев А.Н., младший научный сотрудник,
Толстобров И.В., младший научный сотрудник,
Черепанова В.А., аспирант,
Елькин О.В., кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,
Вятский государственный университет,
Клюев С.В., кандидат технических наук, доцент,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Сабитов Л.С., доктор технических наук, доцент,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казанский государственный энергетический университет*

Аннотация: использование частично фторированных полимерных протонообменных мембран в топливных элементах является весьма перспективным подходом, так как позволяет избежать недостатков, таких как высокая стоимость, неудовлетворительные характеристики протонного транспорта при низком содержании воды и высокие значения проницаемости водорода через мембрану, возникающих при применении перфторированных полимеров. Материалы на основе винилиденфторида представляют собой типичные частично фторированные полимеры, проявляющие хорошие термические, химические, физические и технологические свойства. Прививка к данным полимерам боковых цепей, содержащих сульфонатные группы, является одним из перспективных направлений создания протонообменных мембран. В ходе работы получены образцы привитых сополимеров на основе промышленного фторкаучука СКФ-32 (сополимера винилиденфторида и трифторхлорэтилена) путем пришивки стирола с последующим сульфированием. Прививку стирола к СКФ-32 осуществляли методом радикальной полимеризации с переносом атома при температуре 90°C в атмосфере аргона в течении 1-6 часов. Данные вискозиметрии и ИК-спектроскопии позволяют судить об успешной прививке полистирольных фрагментов. Сульфирование привитого сополимера проводилось путем ввода раствора ацетилсульфата к раствору полимера в 1,2-дихлорэтаноле при температуре 40°C в течение 3 часов в атмосфере аргона. Исследован качественный состав, характеристическая вязкость, молекулярно-массовое распределение и концентрация сульфогрупп в исследуемых образцах. При увеличении продолжительности синтеза возрастает концентрация сшитых полимерных цепей, что затрудняет процесс сульфирования. Были определены оптимальные условия синтеза: температура 90°C, инициатор – 2,2'-бипиридил, продолжительность – 3-4 ч, при которых достигается наибольший выход готового продукта и не происходит самопроизвольная сшивка полимера.

Ключевые слова: винилиденфторид, трифторхлорэтилен, стирол, сополимер, контролируемая полимеризация, протонообменная мембрана, сульфирование

**SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS BASED ON SKF-32
BY ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION**

*Bushuev A.N., Research Assistant,
Tolstobrov I.V., Research Assistant,
Cherepanova V.A., Postgraduate,
Yelkin O.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Leading Research Officer,
Vyatka State University,
Klyuev S.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Sabitov L.S., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Associate Professor,
Kazan (Volga Region) Federal University,
Kazan State Energy University*

Abstract: *the use of partially fluorinated polymer electrolyte membranes in fuel cells is a very promising approach. Due to this, it is possible to avoid the disadvantages that arise when using perfluorinated polymers containing sulfonate groups as proton exchange membranes. Such disadvantages include high cost, unsatisfactory characteristics of proton transport with low water content and high values of hydrogen permeability through the membrane. Materials based on vinylidene fluoride are representative partially fluorinated polymers that exhibit interesting thermal, chemical, physical and technological properties. One of the promising directions for creating proton-exchange membranes is creation of graft fluoropolymers containing sulfonate groups. Samples of grafted copolymers based on industrial fluoroelastomer SKF-32 (a copolymer of vinylidene fluoride and chlorotrifluoroethylene) was carried out by grafting styrene with subsequent sulfonation. Graft poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene-g-styrene) was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP). The data of viscometry and FT-IR spectroscopy allow us to conclude about the successful grafting of polystyrene fragments. Sulfonation of the grafted copolymer was carried out by injecting an acetyl sulfate solution to a polymer solution in 1,2-dichloroethane at a temperature of 40°C for 3 hours in an argon atmosphere. The qualitative composition, characteristic viscosity, molecular weight distribution and concentration of sulfogroups in the studied samples were investigated. The concentration of cross-linked polymer chains increases with an increase in the duration of synthesis, which complicates the sulfonation process. Optimal synthesis conditions were determined: temperature 90°C, initiator – 2,2'-bipyridyl, duration – 3-4 h. Under these conditions, the highest yield of the finished product is achieved and unintentional crosslinking of the polymer does not occur.*

Keywords: *vinylidene fluoride, chlorotrifluoroethylene, styrene, copolymer, ATRP, proton exchange membrane, sulfonation*

Введение

По оценке Программы Организации Объединенных Наций по окружающей среде, с 2008 по 2018 год масса антропогенных выбросов парниковых газов в мире ежегодно увеличивалась на 1,5 процента и в 2018 году достигла 55 млрд. тонн эквивалента углекислого газа [1]. Согласно распоряжению правительства Российской Федерации от 29 октября 2021 года, была утверждена стратегия социально-экономического развития Российской Федерации, в рамках которой определены меры по обеспечению к 2030 году сокращения выбросов парниковых газов до 70 процентов относительно уровня 1990 года, а также меры развития с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года [1].

Одним из направлений выхода на траекторию развития с низким уровнем выбросов парниковых газов является развитие водородной энергетики [1]. Сегодняшний растущий интерес к широкому использованию водорода для экологически чистых энергетических систем во многом основывается на двух его характеристиках: 1) водород можно использовать без прямых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу или парниковых газов; и 2) его можно производить из широкого спектра низкоуглеродных источников энергии. Спрос на водород с 1975 года вырос более чем в три раза и продолжает расти. На сегодняшний день около 70 миллионов тонн водорода в год используют в чистом виде [2]. К 2070 году глобальный спрос на водород увеличится в семь раз и составит 520 млн тонн [3].

Топливные элементы (ТЭ) являются одним из основных направлений водородной энергетики. Главными преимуществами электрогенерирую-

щих установок с ТЭ являются их высокая энергетическая эффективность, надежность, практическое отсутствие вредных выбросов, бесшумность и возможность длительной работы в необслуживаемом режиме с дистанционным контролем параметров [4].

Топливные элементы служат для прямого преобразования энергии окисления водородсодержащего топлива в электричество. По природе применяемого электролита различают следующие типы ТЭ: щелочные, фосфорно-кислотные, карбонатно-расплавные, твердо-оксидные, твердополимерные [5].

В настоящее время наиболее перспективными являются низкотемпературные ТЭ с протонпроводящей полимерной мембраной [4]. Развитие данного направления обусловлено широким применением полимерных мембран ТЭ, главным образом в качестве малогабаритных источников тока [5]. Они работают при относительно низких температурах, ниже 200°C, что позволяет решить технологические сложности, связанные с большим удельным весом и отводом энергии.

Основным элементом низкотемпературных ТЭ являются протонпроводящие мембраны, которые вместе с катализатором определяют большую часть их стоимости [4].

На сегодняшний день наиболее распространены протонообменные мембраны основаны на перфторированных полимерах, в частности Nafion от компании DuPont и Aciplex от компании Asahi Chemical. Эти мембраны состоят из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и гидрофильных сульфокислотных боковых цепей [6]. К их несомненным преимуществам следует отнести термическую и химическую стабильность, высокую протонную

проводимость и селективность [4]. Однако их практическое применение в топливных элементах в некоторой степени ограничено недостатками, такими как высокая стоимость, неудовлетворительные характеристики протонного транспорта при низком содержании воды и высокие значения проницаемости водорода через мембрану [7].

Одним из методов улучшения характеристик мембран типа Nafion является их модификация путем введения в состав диоксида кремния посредством обработки мембраны в H^+ -форме раствором тетраалкоксисилана с последующим гидролизом [8-10]. Перспективным подходом, обеспечивающим контроль над морфологией и транспортными свойствами протонпроводящих мембран, оказалась модификация мембран Nafion путем формирования в их транспортных каналах трехмерной сетки полиэлектролитов на основе сульфированного полистирола (ПС), обеспечивающего эффективную модификацию и однородное формирование полимерной добавки по всему объему протонпроводящей мембраны Nafion [7]. А также формирование эффективных протонпроводящих мембран на основе промышленных пористых пленок ПТФЭ, внедрением полистирола в полимерные пленки путем термической полимеризации сорбированного стирола с последующим его сульфированием [11].

В последние годы возрос интерес исследователей к использованию в водородной энергетике более дешевых неперфторированных мембран. Но такие мембраны характеризуются наличием вторичной системы крупных пор, что приводит к существенному снижению селективности [4, 12]. Поэтому предпринимаются попытки получения мембран, состав которых близок к составу таких мембран, но лишены вторичной пористости и

существенно более селективные. Этого позволяет добиться прививочная полимеризация полистирола в матрице гидрофобных пленок с последующим его сульфированием [13-15].

Частично фторированные полимерные электролитные мембраны привлекательны благодаря простоте синтеза и низкой стоимости, но сопоставимыми электрохимическими свойствами с перфторированными мембранами, например, на основе поли(винилиденфторида) (ПВДФ), который проявляет хорошие термические, химические и физические свойства, особенно когда он со- или терполимеризован с фторированным алкеном [16].

ПВДФ-мембрана ограничена гидрофобной природой ее поверхности; следовательно, ожидается, что модификации поверхности приведут к желаемым изменениям в гидрофильности мембран без существенного изменения ее объемных свойств. Значительные усилия прилагаются для разработки подходящих методов модификации поверхности мембран ПВДФ.

Прививка к этому гидрофобному полимеру гидрофильного мономера демонстрирует улучшенные свойства поверхности, такие как смачиваемость.

Полимеризация ПВДФ проводится в основном с использованием метода пучка высокой энергии, например, рентгеновского или гамма-излучения, или метода предварительной обработки озоном [17].

Одним из методов, недавно разработанных для синтеза амфифильных сополимеров с ПВДФ в качестве гидрофильной основы, является метод радикальной полимеризации с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP) [16]. Обычно считается, что вторичные атомы галогена, такие как хлор и фтор, в галогенированных полиолефинах слишком сильно связаны, чтобы служить

макроинициаторами ATRP для получения функциональных производных. Поэтому, например, в работе [6] сополимер поливинилиденфторида с трифторхлорэтиленом (П(ВДФ-ХТФЭ)) получали прививкой непосредственно сульфированным мономером, т.е. стиролсульфоновой кислотой, используя ATRP. Авторы работы [18] синтезировали частично сульфированный поли([винилидендифторид-со-трифторхлорэтилен]-*прив*-полистирол) (П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС радикальной полимеризацией с переносом привитого атома стирола, инициированной фтористым макроинициатором с последующим постсульфированием.

Таким образом, одним из перспективных подходов к получению протонпроводящих мембран является прививка универсального мономера, такого как стирол, к сополимерам ПВДФ с использованием метода ATRP, с последующим сульфированием.

Цель работы – получение привитых сополимеров на основе промышленного фторкаучука СКФ-32 (сополимера винилиденфторида и трифторхлорэтилена) путем пришивки к боковым цепям стирола с последующим сульфированием.

Материалы и методы

Для получения привитого сополимера в настоящей работе использовался фторкаучук СКФ-32 (ГОСТ 18376-79, Галополимер, г. Кирово-Чепецк) в качестве полимера основной цепи, стирол (Реахим, ХЧ), хлорид меди (I) (Вектон, ХЧ), 2,2'-бипиридил (Sigma Aldrich, ХЧ), пентаметилдиэтиленотриамин (Sigma Aldrich, ХЧ). При сульфировании привитого сополимера использовался искусственный ангидрид (Вектон, ХЧ), концентрированная серная кислота (Сигма-Тэк, ХЧ). В качестве растворителей использовали диметилсульфоксид (ДМСО) (Экос, ХЧ), диметилформамид (ДМФА) (Экос, ХЧ), 1,2-дихлорэтан (Экос, ХЧ), гексан

(Криохром, ХЧ), этанол (Кибих, ХЧ) и тетрагидрофуран (ТГФ) (Экос, ХЧ).

ИК-спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu, Япония) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹. Для подготовки образцов отливали тонкие пленки из растворов полимеров в ДМФА.

Для изучения молекулярных характеристик синтезированных полимеров определяли характеристическую вязкость их растворов в ДМФА вискозиметрическим методом на вискозиметре ВПЖ-1 (0,86).

Молекулярно-массовое распределение привитых сополимеров определяли гель-проникающей хроматографией с детектором показателя преломления – RID, колонка PSS Gram 10μ (Shimadzu, Япония) в ДМФА при 70°C. Скорость прокачки элюента 1 мл/мин. Измерения проводили относительно полистирольного стандарта.

Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с помощью энергодисперсионного рентгенфлуоресцентного спектрометра EDX-720 (Shimadzu, Япония).

Результаты

Прививку полистирола к П(ВДФ-ХТФЭ) (СКФ-32) осуществляли методом ATRP [19, 20] по схеме, представленной на рис. 1, а–д.

Процесс осуществлялся при температуре 90°C в атмосфере аргона. В раствор СКФ-32 в ДМСО последовательно вводились хлорид меди (I), лиганд (2,2'-бипиридил или пентаметилдиэтиленотриамин) в результате чего происходило образование макрорадикалов (рис. 1, а). После введения в реакционную смесь стирола происходила прививка его в боковую цепь фторполимера (рис. 1, б). По истечении заданного времени в реакционную смесь вводился стоппер (этанол).

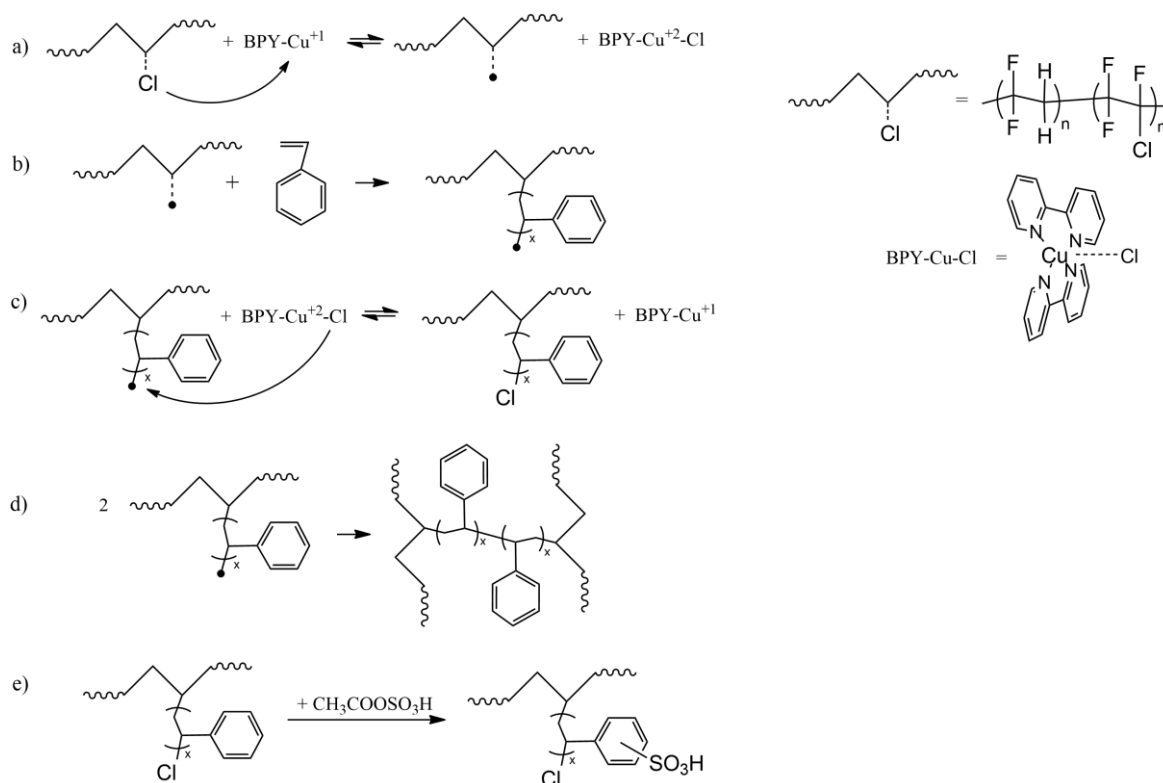


Рис. 1. Схема синтеза сульфированного привитого сополимера P(VDF-co-CTFE)-g-PS:

a – стадия инициирования; b – стадия полимеризации; c, d – стадия обрыва цепи; e – стадия сульфирования

После завершения синтеза, реакционная смесь разбавлялась этанолом. Полимер осаждался дистиллированной водой. Осажденный привитой сополимер П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС сушился, промывался гексаном для удаления непрореагировавшего стирола. Затем повторно сушился, растворялся в ТГФ и пропусклся через колонку с оксидом алюминия для удаления следов катализатора. Полученный полимер сушился под вакуумом.

Сульфирование П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС проводили по методике, описанной в [21]. Навеска П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС растворялась в 1,2-дихлорэтаноле, после чего вводился раствор ацетилсульфата по каплям (капельной воронкой). Раствор ацетилсульфата получали путем смешения уксусного ангидрида с концентрированной серной кислотой в соотношении 2/3. Сульфирование велось при температуре 40°C в течении 3 часов в

атмосфере аргона (рис. 1, e). По истечению заданного периода сульфирования, добавлялся этанол и раствор охлаждался до комнатной температуры. Осаждение полимера проводилось раствором этанол/гексан (1/1). Осадок промывался этанолом до достижения нейтрального значения pH в промывном растворе, затем сушился при 90°C в течении 3 часов в сушильном шкафу.

Обсуждение

Увеличение характеристической вязкости растворов П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС по сравнению с исходным СКФ-32 более чем в 1,5 раза указывает на рост молекулярной массы привитых сополимеров. Кроме того, на ИК-спектрах привитых образцов наблюдалось наличие полос поглощения при волновых числах 1600 и 1495 см⁻¹ (колебания ароматического ядра) и при 2920, 2850 см⁻¹ (винильные фрагменты R-CH₂-R) (рис. 2). Данные вискозиметрии и ИК-спектроскопии позволяют судить

об успешной прививке полистирольных фрагментов.

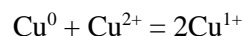
Проведение синтеза при температурах выше 100°C затруднено, так как реакция инициирования (рис. 1, а) происходит с высокой скоростью, в результате чего происходит быстрое накопление макрорадикалов, которые реагируют между собой, и наблюдается сшивка СКФ-32 даже без добавления стирола в реакционную смесь. При температурах ниже 70-80°C значительно снижается выход целевого продукта, что объясняется смещением равновесия реакции инициирования влево, вследствие чего значительно уменьшается концентрация макрорадикалов. Таким образом, оптимальная температура синтеза в данных условиях составляет 90°C.

Использование в качестве лиганда пентаметилдиэтилентриамина позволяет получать привитой сополимер, однако из-за высокой активности комплекса, происходит быстрое накопление макрора-

дикалов, которые взаимодействуют между собой, в результате чего происходит сшивка (рисунок 1, d), и раствор превращается в гель. Поэтому в дальнейших исследованиях в качестве лиганда металлокомплекса использовался менее активный 2,2'-бипиридил.

С целью увеличения выхода сополимера П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС и уменьшения расхода комплексообразователя (одновалентной меди), была использована металлическая медь в виде порошка [22].

В результате реакции диспропорционирования



двухвалентная медь переходит в одновалентное состояние и в дальнейшем участвует в реакции инициирования. Это обстоятельство позволяет в 2,5 раза снизить количество комплексообразователя, при увеличении выхода привитого сополимера.

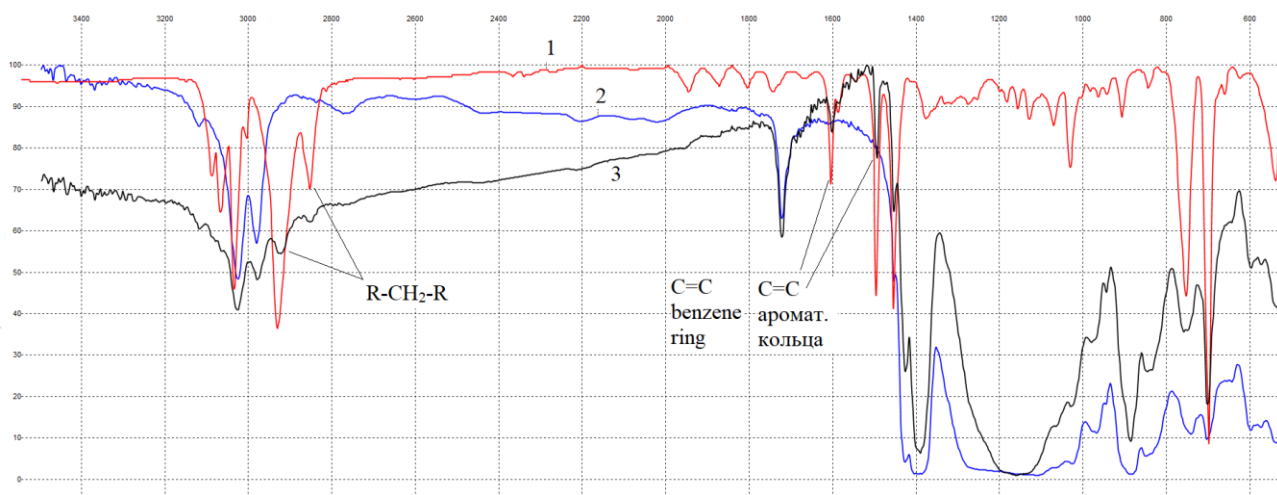


Рис. 2. ИК-спектры полистирола (1), исходного сополимера P(VDF-co-CTFE) (2) и полученного привитого сополимера P(VDF-co-CTFE)-g-PSt (3)

Увеличение продолжительности синтеза приводит к увеличению количества привитых боковых цепей полистирола, что подтверждается данными гель-проникающей хроматографии (рис. 3). На гель-хроматограммах наблюдается увеличение

времен выхода привитых сополимеров по сравнению с непривитым СКФ-32. Это объясняется тем, что ДМФА является плохим растворителем для полистирола, в результате чего, в растворе ДМФА полимерные клубки П(ВДФ-ХТФЭ)-*прив*-ПС

сжимаются, что приводит к увеличению времени удержания полимера в колонке [23]. При этом, чем больше продолжительность синтеза, тем выше

концентрация боковых полистирольных цепей и меньше размер полимерного клубка в данном растворителе.

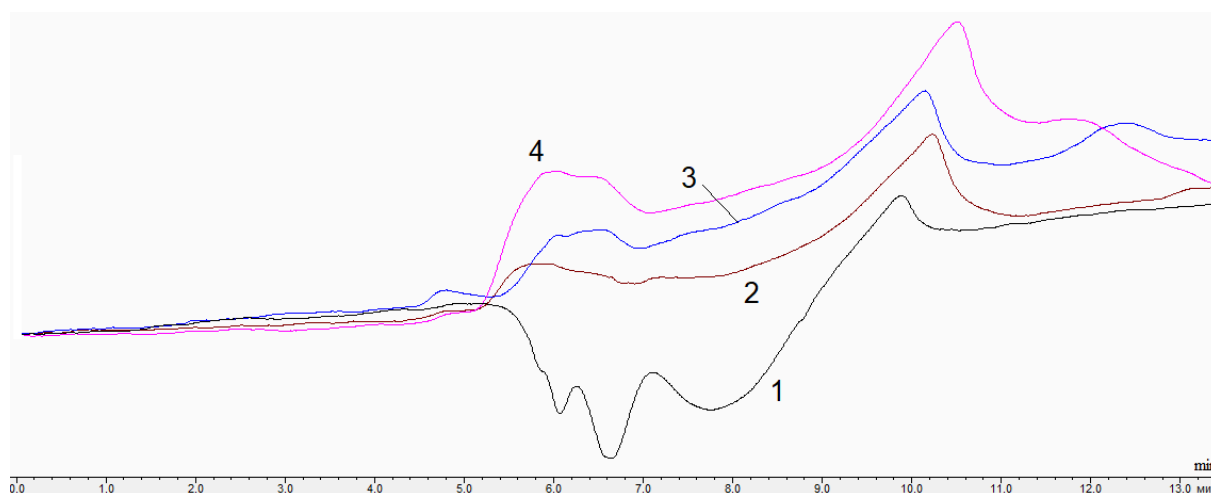


Рис. 3. Гель-хроматограммы СКФ-32 (1), P(VDF-co-CTFE)-g-PSt, $\tau = 1$ ч (2), P(VDF-co-CTFE)-g-PSt, $\tau = 2$ ч (3), P(VDF-co-CTFE)-g-PSt, $\tau = 3$ ч (4), (где τ – продолжительность синтеза)

Зависимость концентрации серы от продолжительности синтеза П(ВДФ-ХТФЭ)-прив-ПС представлена на рис. 4.

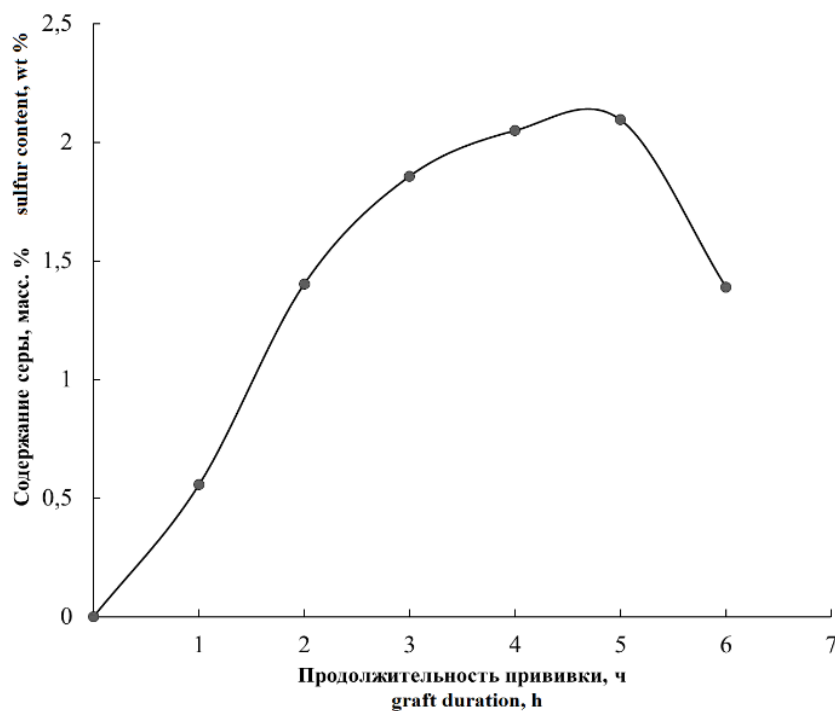


Рис. 4. Зависимость содержания серы от продолжительности прививки стирола к сополимеру винилиденфторида и трифторхлорэтилена

Из графика зависимости видно, что при увеличении продолжительности прививки полистирола к П(ВДФ-ХТФЭ) до 4 часов концентрация серы в привитом образце возрастает в 4 раза, однако после 5 часов на графике наблюдается перелом и концентрация серы начинает снижаться. Это можно объяснить тем, что при большой продолжительности синтеза возрастает концентрация сшитых полимерных цепей, что затрудняет процесс сульфирования. Таким образом, из проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальными параметрами прививки стирола к сополимеру винилиденфторида и трифторхлорэтилена являются: температура 90°C, инициатор – 2,2'-бипиридил, продолжительность – 3-4 ч.

Заключение

В настоящей работе были проведены исследования прививки стирола к сополимеру вини-

лиденфторида и трифторхлорэтилена с последующим сульфированием на примере промышленного каучука СКФ-32. Было показано, что оптимальной температурой синтеза является 90°C, при более низких температурах резко снижается выход готового продукта, а при более высоких – происходит сшивка СКФ-32 даже в отсутствии стирола.

Увеличение продолжительности прививки приводит к увеличению концентрации сшитых привитых полимеров, что отрицательно сказывается на последующем сульфировании образцов. Оптимальная продолжительность синтеза 3-4 часа.

Полученный материал может быть использован для получения протонообменных мембран, которые применяются в топливных элементах, мембранных электролизерах, проточных батареях и т.д.

Литература

1. Распоряжение правительства Российской Федерации № 3052-р от 29 октября 2021 г.
2. The Future of Hydrogen. Seizing Today's Opportunities. International Energy Agency. Paris. 2019. 203 p.
3. Energy Technology Perspectives. International Energy Agency. Paris. 2020. 398 p.
4. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы. Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С.627 – 643. DOI: 10.1070/RCR5014
5. Иванчѐв С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117 – 134. DOI: 10.1070/RC2010v079n02ABEH004070
6. Kim Y.W., Choi J.K., Park J.T., Kim J.H. Proton conducting poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) graft copolymer electrolyte membranes // J. Membr. Sci. 2008. Vol. 313. P. 315 – 322. DOI:10.1016/j.memsci.2008.01.015
7. Сангинов Е.А., Новикова К.С., Дремова Н.Н., Добровольский Ю.А. Формирование в мембране Нафигон протонпроводящих полимерных добавок на основе сульфированного сшитого полистирола // ВМС. 2019. Серия: Б. Т. 61. № 1. С. 71 – 80. DOI: 10.1134/S2308113919010091

8. Antonucci P.L., Arico A.S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation // *Solid State Ion.* 1999. № 125. P. 431 – 437. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00206-4
9. Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H., Shin D.R., Kim J.S. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 106. P. 173 – 177. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01053-9
10. Adjemian K.T., Lee S.J., Srinivasan S., Benzinger J., Bocarsly A.B. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C. // *J. Electrochem. Sci.* 2002. Vol. 149. № 3. P. 256 Ц 261. DOI: 10.1149/1.1445431
11. Новикова К.С., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А., Синтез и свойства ионообменных мембран на основе пористого политетрафторэтилена и сульфированного полистирола // *Электрохимия.* 2021. Т. 57. № 11. С. 645 – 653. DOI: 10.31857/S042485702110011X
12. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 246. P. 196 – 216. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.007
13. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // *Prog. Polym. Sci.* 2004. Vol. 29. P. 499 – 561. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.01.003
14. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems // *J. Membr. Sci.* 2016. Vol. 515. P. 196 – 203. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.05.006
15. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene // *Sep. Puri. Technol.* 2018. Vol. 207. P. 329 – 335. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.06.041
16. Sermili S., Eisen M.S. Using Atom Transfer Radical Polymerization for the Synthesis of Grafted PVDF Copolymers towards the Synthesis of Membranes // *Isr. J. Chem.* 2012. Vol. 52. P. 347 – 358. DOI: 10.1002/ijch.201100126
17. Soresi B., Quartarone E., Mustarelli P., Chiodelli G. PVDF and P(VDF-HFP)-based proton exchange membranes // *Solid State Ion.* 2004. Vol. 166. P. 383 – 389. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.11.027
18. Tsang E.M.W., Zhang Z., Shi Z., Soboleva T., Holdcroft S. Considerations of Macromolecular Structure in the Design of Proton Conducting Polymer Membranes: Graft versus Diblock Polyelectrolytes // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129 (49). P. 15106 – 15107. DOI: 10.1021/ja074765j
19. Wang J.S. Controlled/ «living» radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process // *Macromolecules.* 1995. Vol. 28. № 23. P. 7901 – 7910. DOI: 10.1021/ma00127a042

20. Matyjaszewski K., Xia J. Atom transfer radical polymerization // *Chemical Reviews*. 2001. Vol. 101. P. 2921 – 2990. DOI:10.1021/cr940534g
21. Hwang H.Y., Koh H.C., Rhim J.W., Nam S.Y. Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties *Desalination*. 2008. Vol. 233. № 1. P. 173 – 182. DOI: 10.1016/j.desal.2007.09.040
22. Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V., Braunecker W.A., Dong H., Huang J., Jakubowski W., Kwak Y., Nicolay R., Tang W., Yoon J.A. Role of Cu⁰ in controlled/“living” radical polymerization // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. № 22. P. 7795 – 7806. DOI: 10.1021/ma0717800
23. Minko S. Responsive Polymer Brushes // *Journal of Macromolecular Science*. 2006. Vol. 46. P. 397 – 420. DOI: 10.1080/15583720600945402

References

1. Rasporjazhenie pravitel'stva Rossijskoj Federacii № 3052-r ot 29 oktjabrja 2021 g.
2. The Future of Hydrogen. Seizing Today's Opportunities. International Energy Agency. Paris. 2019. 203 p.
3. Energy Technology Perspectives. International Energy Agency. Paris. 2020. 398 p.
4. Filippov S.P., Jaroslavcev A.B. Vodorodnaja jenergetika: perspektivy razvitija i materialy. *Uspehi himii*. 2021. T. 90. № 6. S.627 – 643. DOI: 10.1070/RCR5014
5. Ivanchjov S.S., Mjakin S.V. Polimernye membrany dlja toplivnyh jelementov: poluchenie, struk-tura, modifirovanie, svojstva. *Uspehi himii*. 2010. T. 79. № 2. S. 117 – 134. DOI: 10.1070/RC2010v079n02ABEH004070
6. Kim Y.W., Choi J.K., Park J.T., Kim J.H. Proton conducting poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) graft copolymer electrolyte membranes. *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 313. P. 315 – 322. DOI:10.1016/j.memsci.2008.01.015
7. Sanginov E.A., Novikova K.S., Dremova N.N., Dobrovol'skij Ju.A. Formirovanie v membrane Nafion protonprovodjashih polimernyh dobavok na osnove sul'firovannogo sshitogo polistirola. *VMS*. 2019. Serija: B. T. 61. № 1. S. 71 – 80. DOI: 10.1134/S2308113919010091
8. Antonucci P.L., Arico A.S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation. *Solid State Ion*. 1999. № 125. P. 431 – 437. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00206-4
9. Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H., Shin D.R., Kim J.S. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*. 2002. Vol. 106. P. 173 – 177. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)01053-9
10. Adjemian K.T., Lee S.J., Srinivasan S., Benzinger J., Bocarsly A.B. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C. *J. Electrochem. Sci.* 2002. Vol. 149. № 3. P. 256 C 261. DOI: 10.1149/1.1445431
11. Novikova K.S., Abdrashitov Je.F., Krickaja D.A., Ponomarev A.N., Sanginov E.A., Dobrovol'skij Ju.A., Cintez i svojstva ionoobmennih membran na osnove poristogo politetraforjetilena i sul'firovannogo polistirola. *Jelektrohimiya*. 2021. T. 57. № 11. S. 645 – 653. DOI: 10.31857/S042485702110011X

12. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 246. P. 196 – 216. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.007
13. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci.* 2004. Vol. 29. P. 499 – 561. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.01.003
14. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems. *J. Membr. Sci.* 2016. Vol. 515. P. 196 – 203. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.05.006
15. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpentene and sulfonated polystyrene. *Sep. Puri. Technol.* 2018. Vol. 207. P. 329 – 335. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.06.041
16. Sermili S., Eisen M.S. Using Atom Transfer Radical Polymerization for the Synthesis of Grafted PVDF Copolymers towards the Synthesis of Membranes. *Isr. J. Chem.* 2012. Vol. 52. P. 347 – 358. DOI: 10.1002/ijch.201100126
17. Soresi B., Quartarone E., Mustarelli P., Chioldelli G. PVDF and P(VDF-HFP)-based proton exchange membranes. *Solid State Ion.* 2004. Vol. 166. P. 383 – 389. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.11.027
18. Tsang E.M.W., Zhang Z., Shi Z., Soboleva T., Holdcroft S. Considerations of Macromolecular Structure in the Design of Proton Conducting Polymer Membranes: Graft versus Diblock Polyelectrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129 (49). P. 15106 – 15107. DOI: 10.1021/ja074765j
19. Wang J.S. Controlled/ «living» radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules.* 1995. Vol. 28. № 23. P. 7901 – 7910. DOI: 10.1021/ma00127a042
20. Matyjaszewski K., Xia J. Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews.* 2001. Vol. 101. P. 2921 – 2990. DOI:10.1021/cr940534g
21. Hwang H.Y., Koh H.C., Rhim J.W., Nam S.Y. Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties *Desalination.* 2008. Vol. 233. № 1. P. 173 – 182. DOI: 10.1016/j.desal.2007.09.040
22. Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V., Braunecker W.A., Dong H., Huang J., Jakubowski W., Kwak Y., Nicolay R., Tang W., Yoon J.A. Role of Cu⁰ in controlled/“living” radical polymerization. *Macromolecules.* 2007. Vol. 40. № 22. P. 7795 – 7806. DOI: 10.1021/ma0717800
23. Minko S. Responsive Polymer Brushes. *Journal of Macromolecular Science.* 2006. Vol. 46. P. 397 – 420. DOI: 10.1080/15583720600945402

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РОГОЗА ШИРОКОЛИСТНОГО АЗОТНОКИСЛЫМ МЕТОДОМ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ

*Антишин Д.В., старший преподаватель,
Василишин Д.В.,
Красикова Т.В.,
Губин Д.Д.,*

Сибирский государственный университет науки и технологии им. ак. М.Ф. Решетнева

Аннотация: материал статьи рассматривает получение целлюлозы из рогоза широколистного азотнокислым методом как один из способов переработки отработанного рогоза после окончания его жизненного цикла. Рогоз широколистный обладает рядом свойств, позволяющих его рассматривать как перспективный биофильтр водоемов и сточных вод, в том числе производственных, естественный инструмент защиты водохранилищ от испарения, растительный агент мониторинга уровня загрязнения водоемов. Морфологические различия растений по составу, строению, плотности упаковки, конформации молекул не позволяют одинаково эффективно применять одни и те же методики обработки материала из-за чего требуется корректировка условий проведения процесса. В результате выделенной проблемы была поставлена задача оптимизировать метод азотнокислой делигнификации по временным параметрам выдержки с целью получения целлюлозы из рогоза широколистного с наибольшим выходом продукта при удовлетворительном содержании α -целлюлозы и остаточного лигнина. Выделенная целлюлоза азотнокислым методом удовлетворяет основным требованиям по содержанию α -целлюлозы и остаточного лигнина для получения широкого спектра дальнейших продуктов, включая синтез нитратов целлюлозы для оборонной промышленности. Также рогоз широколистный показал себя как относительно емкий источник холоцеллюлозы. В работе приведены массовая доля холоцеллюлозы в образцах, подверженных разным временным параметрам обработки, содержание α -целлюлозы и остаточного лигнина в холоцеллюлозе. Практическая значимость работы заключается в обеспечении способом переработки перспективного биофильтра – рогоза широколистного, а также рассмотрение его в качестве альтернативного источника целлюлозы для бумажной, текстильной и оборонной промышленностей.

Ключевые слова: рогоз широколистный, азотнокислый способ, делигнификация, целлюлоза, α -целлюлоза, остаточный лигнин, переработка биофильтра

ISOLATION OF CELLULOSE FROM TYPHA LATIFOLIA BY THE NITRIC ACID DELIGNIFICATION METHOD

*Antishin D.V., Senior Lecturer,
Vasilishin D.V.,
Krasikova T.V.,
Gubin D.D.,*

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

Abstract: *the material of the article considers the production of cellulose from broadleaf cattail by the nitrate method as one of the ways to process spent cattail after a cycle of filtration of water bodies in order to provide a potential effective natural biofilter in an economical way of disposal. Morphological differences of plants in composition, structure, packing density, conformation of molecules do not allow equally effective application of the same methods of material processing, which requires adjustment of the process conditions. For the nitric acid method, the process conditions were optimized in terms of the time parameters of soaking in solutions of nitric acid and alkali for its application to broadleaf cattail with the highest yield of the target product. The isolated cellulose by the nitric acid method satisfies the basic requirements for the content of α -cellulose and residual lignin to obtain a wide range of further products, including the synthesis of cellulose nitrates for the defense industry with the possibility of selecting processing conditions to obtain the required composition. Also, broadleaf cattail proved to be a relatively capacious source of holocellulose. The paper presents the mass fraction of holocellulose in samples subjected to different processing time parameters, the content of α -cellulose and residual lignin in holocellulose from broadleaf cattail.*

Keywords: *broadleaf cattail, nitrate method, delignification, cellulose, α -cellulose, residual lignin, biofilter processing*

Введение

Рогоз широколистный (*Typha latifolia*) – высшее водное растение, макрофит, распространенное на территории Российской Федерации, растущее вблизи или, непосредственно, на водоемах в полупогруженном состоянии. Благодаря своей высокой степени адаптации рогоз широколистный способен селиться и распространяться на естественных и искусственных водоемах, подверженным различным антропогенным факторам, включая загрязняющие факторы вредных производств. В своем ареале обитания рогоз широколистный яв-

ляется доминантным видом и вытесняет остальные растения, что создает кучность и однородность растительной массы этого вида [7].

Подобные свойства позволяют рассматривать рогоз широколистный в качестве агента биологического мониторинга водоемов [15]. Благодаря своим адсорбционным свойствам он может выступать в роли сорбента тяжелых металлов [13] и органических веществ [16] в водоемах и сточных водах, способен удалять различные формы азота и фосфора из почвы и снижать выделение метана в атмосферу [17]. Густое зарастание вокруг водоема

и образование корневой системой «островов» на поверхности водоемов уменьшает уровень испарения, что позволяет улучшить качество хранения воды в водохранилищах, сохраняя их трофическую цепь биосферы [1].

Эти ранее предложенные способы позволяют эффективно использовать рогоз широколистный с целью решения современных экологических проблем, таких как: осушение водоемов и, как следствие, обильные осадки, наводнения, оползни; очистка производственных сточных вод, водохранилищ; анализ влияния природных и антропогенных факторов на состав воды водоемов. Однако, нет данных по дальнейшей утилизации отработанного рогоза широколистного.

Одним из актуальных способов переработки является выделение из отработанного материала целлюлозы с целью дальнейшего ее использования в бумажной [12], текстильной [11], оборонной [2] промышленности. Последний вариант является наиболее интересным, так как основная масса целлюлозы для оборонной промышленности производится из хлопкового и древесного сырья. Хлопок является дефицитным источником целлюлозы на территории Российской Федерации, а древесное сырье имеет слишком долгий период возобновления, что стимулирует поиск альтернативных источников [6], в роли которого может выступать рогоз широколистный. К подобным аналогам целлюлозного сырья на территории Российской Федерации можно отнести быстрорастущие растения, такие как: мискантус [4, 14], лен-жеумок [5], техническая конопля [8] и др., но такое разнообразие альтернативных источников все еще не решает эту проблему.

Делигнификация азотным методом позволяет получить целлюлозу высокого качества с содер-

жанием α -целлюлозы более 92% и представляет собой последовательную обработку сырья раствором азотной кислоты и раствором гидроксида натрия и является одним из общепринятых методов [3]. Эта методика изначально предназначена для древесины и некоторых травянистых растений, однако сильные морфологические отличия растений друг от друга не позволяют одинаково эффективно использовать одну и ту же методику для разных видов. Для улучшения выходных показателей необходима оптимизация процесса, как правило, выведенная эмпирическим методом.

В случае рогоза широколистного, делигнификации подвергается вегетативная часть растения, которая удобна для сбора, а залегающая в толще воды корневая часть впоследствии питает ростки в новом жизненном цикле.

Цель работы – выделение целлюлозы различного состава из вегетативной части рогоза широколистного делигнификацией азотным методом посредством оптимизации временных параметров обработки азотной кислотой и щелочью.

Материалы и методы

Объектом исследования является рогоз широколистный сухостойный, собранный в феврале 2022 года, озеро вблизи пос. Менино, Красноярский край, Россия.

Процесс выделения целлюлозы из рогоза широколистного делигнификацией азотным методом состоял из последовательной обработки навески измельченного образца 8% раствором HNO_3 и 10% раствором NaOH .

Для достижения оптимизации метода делигнификации изменялись временные параметры выдержки образца в растворах HNO_3 и NaOH . В растворе HNO_3 выдержка проводилась 60, 40 и 20

минут, в растворе NaOH выдержка проводилась 30, 20, 10 минут.

Для проведения опытов использовалась вегетативная часть рогоза широколистного, хранившаяся в течение 4 месяцев после сбора.

Подготовка к делигнификации представляла собой поэтапное измельчение. Сначала измельчение проводилось секатором с шагом 0,5-1 см. Полученная масса перемещалась в гомонизатор, где измельчалась до волокнистой структуры.

Для проведения делигнификации отбиралась навеска и помещалась в круглодонную колбу на 250 см³, к навеске приливался 8% раствор HNO₃ при модуле на 5 г. навески 75 см³ раствора, масса перемешивалась и выдерживалась на кипящей водяной бане при атмосферном давлении с обратным холодильником в течение заданного времени с периодическим перемешиванием. По окончании выдержки производилась фильтрация и промывка до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Остаток переносился в стакан, куда приливался 10% раствор NaOH с перемешиванием при аналогичном модуле, стакан устанавливался на кипящую водяную баню и выдерживался в течение заданного времени с периодическим перемешиванием. По окончании выдержки раствор отфильтровывался через фильтр Шотта до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Полученная холоцеллюлоза сушилась в сушильном шкафу при температуре 90-95 °С и взвешивалась.

Определение массовой доли α-целлюлозы и остаточного лигнина проводилось по стандартным методикам [10].

Определение массовых долей холоцеллюлозы, α-целлюлозы и остаточного лигнина производится в пересчете на абсолютно сухое сырье.

Результаты и обсуждения

Процесс делигнификации азотнокислым методом подразделяется на два этапа, при которых происходит изменение в матрице материала в результате чего образуются промежуточные продукты. Во время обработки азотной кислотой происходит разрыв связей между низкомолекулярными примесями и высокомолекулярными компонентами матрицы, в основе которых целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза, где гемицеллюлоза после отщепления подвергается кислотному гидролизу, а лигнин подвергается окислительному нитрованию. Также в результате кипячения в растворе происходит и экстракция водорастворимых веществ. После фильтрации полученный остаток представляет собой смесь α-целлюлозы, β-целлюлозы и низкомолекулярных продуктов окислительного нитрования лигнина.

Удаление лигнинового остатка в составе холоцеллюлозы обеспечивает обработка материала раствором щелочи, в результате которой происходит растворение низкомолекулярных производных лигнина и удаление низкомолекулярных целлюлоз. Таким образом получается продукт с наибольшим содержанием α-целлюлозы.

Процесс обработки азотной кислотой и щелочью также воздействует и на α-целлюлозу, разрушая ее, поэтому значительное увеличение времени выдержки хоть и уменьшит содержание остаточного лигнина, но снизит общий выход продукта. Значительное уменьшение времени выдержки приведет к неполному окислительному нитрованию лигнина и гидролизу низкомолекулярных компонентов, что уменьшит качество получаемой целлюлозы.

Результаты выделения холоцеллюлозы из рогоза широколистного делигнификацией азотнокислым методом представлены в табл. 1.

Доля холоцеллюлозы в образцах рогоза широколистного находится в диапазоне от 29,03% до 35,07% при выбранных параметрах обработки. По рис. 1 заметно, что при уменьшении времени обработки азотной кислотой и щелочью наблюдается увеличение выхода продукта, связано это с увеличением содержания продуктов лигниновой природы и низкомолекулярных целлюлоз. При обработ-

ке азотной кислотой в течение 20 минут наблюдается наименьшее влияние воздействия раствора щелочи на выход продукта, когда в случае 40 и 60 минутной обработки наблюдаются более резкие скачки снижения выхода целевого продукта, что говорит о более интенсивном удалении растворимых веществ, образующихся в результате кислотного гидролиза. Наибольший скачок уменьшения выхода холоцеллюлозы наблюдается на линии 1 рис. 1 при 30 минутах выдержки в щелочи.

Таблица 1

Содержание холоцеллюлозы в рогозе широколистном, выделенная азотнокислым методом

Образец	Время выдержки в 8% растворе HNO ₃ , мин.	Время выдержки в 10% растворе NaOH, мин.	Содержание холоцеллюлозы, %.
1	60	30	29,03
2	40	30	32,25
3	20	30	33,18
4	60	20	32,13
5	40	20	32,54
6	20	20	34,65
7	60	10	32,77
8	40	10	34,60
9	20	10	35,07

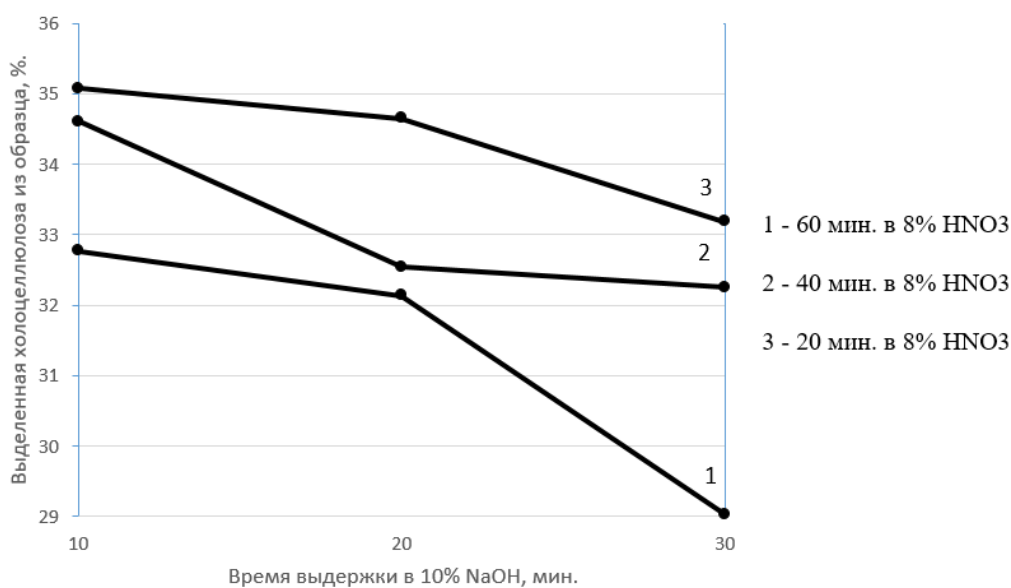


Рис. 1. Доля выделенной холоцеллюлозы из рогоза широколистного азотнокислым методом делигнификации

Для определения качества выделяемой холоцеллюлозы используются результаты исследований содержания α -целлюлозы и остаточного лигнина, представленные в табл. 2.

Содержание α -целлюлозы в образцах составляет не ниже 89,3%, наибольшее содержание наблюдается у образца №1, полученный при наибольшем времени выдержки в азотной кислоте и щелочи (60 и 30 минут соответственно). Для получения в дальнейшем нитрата целлюлозы, имеющей строгие требования к целлюлозе – не менее 92% содержания α -целлюлозы[9], подходит образец №1 и образец №2, при этом общий выход холоцеллюлозы у образца №2 выше чем у образца №1 на 3,22% относительно холоцеллюлозы.

Содержание остаточного лигнина в продуктах при самом малом времени выдержки не превышает 2,74%. Для сравнения взяты требования к производству нитрата целлюлозы, где содержание лигнина не должно превышать 1,2%[9]. Этому требованию удовлетворяют образцы №1, №2, №3, №4 с диапазоном от 0,5% до 1,10%. У следующих образцов за №4 значительно увеличивается со-

держание остаточного лигнина от 1,94% у образца №5 и до 2,74% у образца №9. Выдержка в растворе щелочи в течение 10 минут у образцов №7, №8, №9 оказалась недостаточной для удаления низкомолекулярных продуктов лигнина, о чем свидетельствует его высокое содержание в холоцеллюлозе, независимо от времени выдержки в растворе азотной кислоты.

На рис. 2 видно, что для образцов №8 и №9 содержание α -целлюлозы с увеличением времени выдержки в азотной кислоте увеличивается незначительно, когда у образца №7 этот показатель значительно выше. Аналогичная ситуация представлена на рис. 3, где содержание остаточного лигнина у образцов №8 и №9 схоже и значительно выше, чем у образца №7. Это связано с тем, что при 60 минутной выдержке в растворе азотной кислоты гидролиз проходит достаточно глубоко, что бы удаление продуктов гидролиза проходило интенсивно даже при минимальном времени выдержки в растворе щелочи.

При увеличении времени выдержки в растворе щелочи до 20 минут в образцах №4, №5, №6

наблюдается умеренное увеличение содержания α -целлюлозы (за исключением образца №6) и умеренное уменьшение содержания остаточного лигнина. У образцов №2, №3 при 30-минутной выдержке в растворе щелочи эта тенденция сохраняется по отношению к содержанию α -целлюлозы, но снижение содержания остаточного лигнина происходит более интенсивно, следовательно, выдержка в растворе 10% NaOH в течение 10 и 20 минут является недостаточной для максимального удаления остаточного лигнина при умеренной степени гидролиза холоцеллюлозного материала.

У образца №1 на линии 1 рис. 2 виден резкий скачок увеличения содержания α -целлюлозы, относительно образца №4, при этом уменьшение

содержания остаточного лигнина наоборот замедляется, это свидетельствует о том, что на этой стадии возникает более ощутимый процесс щелочного гидролиза. Подобное воздействие значительно снижает конечный выход целевого продукта, что также видно на рис. 1.

У образцов на рис. 2 линии 3 наблюдается сильная нестабильность в результатах содержания α -целлюлозы при 10 и 20 минутных выдержках в растворе щелочи. Это связано с непостоянством глубины кислотного гидролиза волокон материала. Более стабильный результат наблюдается при увеличении времени выдержки в растворе щелочи до 30 минут и составляет 91,09%.

Таблица 2

**Содержание α -целлюлозы и остаточного лигнина в холоцеллюлозе
рогоза широколистного полученной азотнокислым методом**

Образец	α -целлюлоза, %.	Остаточный лигнин, %.
1	94,01	0,5
2	92,04	0,83
3	91,09	0,98
4	91,44	1,10
5	90,73	1,94
6	88,6	2,34
7	90,46	2,22
8	89,61	2,70
9	89,30	2,74

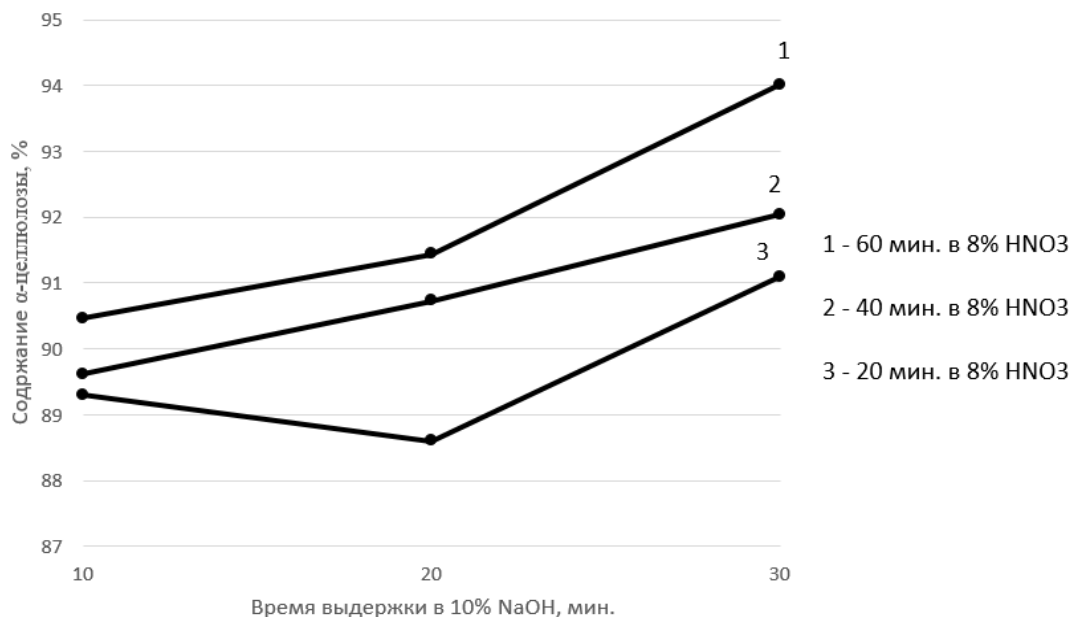


Рис. 2. Содержание α -целлюлозы в полученных образцах холоцеллюлозы

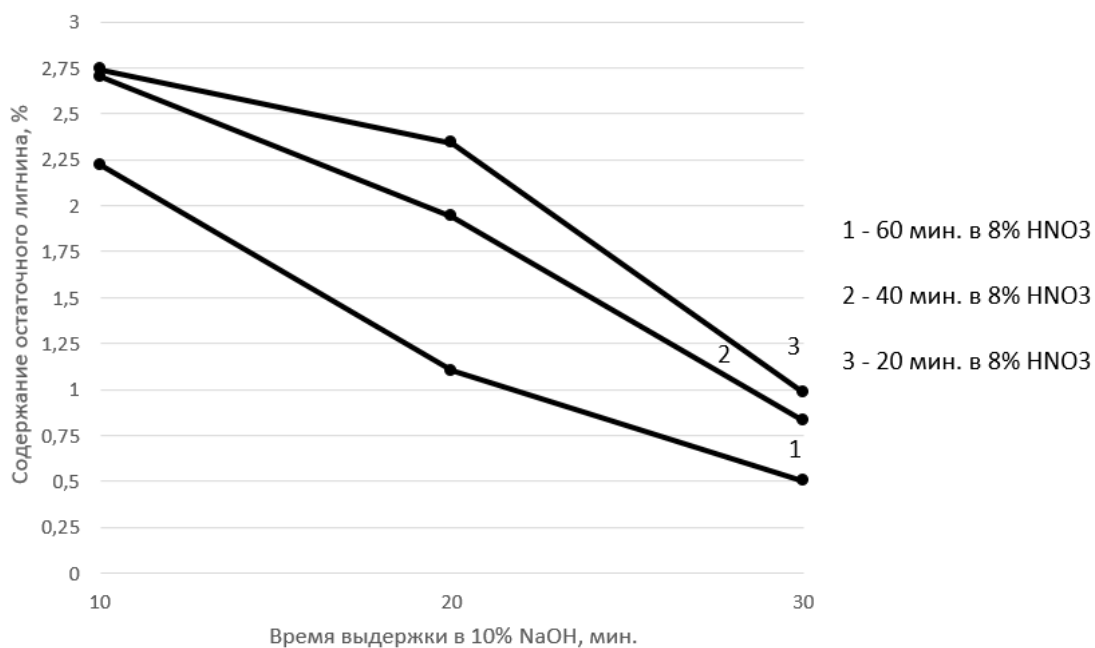


Рис. 3. Содержание остаточного лигнина в полученных образцах холоцеллюлозы.

Выводы

Таким образом, содержание холоцеллюлозы в рогозе широколистном, полученной по азотнокислому методу делигнификации, составляет от 29,03% до 35,07% с показателями содержания α -целлюлозы от 89,30% до 94,01% и остаточного лигнина от 0,5% до 2,74%.

Полученная этим методом целлюлоза может быть использована в различных целлюлозно-бумажных предприятиях с возможностью корректировки выхода продукта в зависимости от требований к составу продукта. Образцы №1 и №2 подтверждают возможность использования рогоза широколистного после окончания жизненного

цикла в качестве сырья для получения нитрата целлюлозы.

Для оптимизации процесса выделения целлюлозы в качестве сырья для нитрата целлюлозы рекомендуется использовать именно параметры делигнификации азотнокислым методом образца №2 (40 минут выдержки в 8% растворе азотной кислоты и 30 минут выдержки в 10% растворе щелочи), что увеличивает общий выход целлюлозы, в сравнении с параметрами образца №1, на 11,09%, при этом соблюдаются требования к холоцеллюлозе по содержанию α -целлюлозы и остаточного лигнина.

Выдержку материала в растворе 10% NaOH в течение 10 и 20 минут можно считать не доста-

точной, т.к. не достигается стадия интенсивного удаления остаточного лигнина, а выдержку в течение 60 минут в 8% растворе HNO_3 избыточной, т.к. гидролиз проходит слишком глубоко, что приводит к потерям продукта. Обработка материала в растворе азотной кислоты в течение 20 минут дает стабильный состав продукта только при 30 минутах выдержки в растворе щелочи (образец №3).

В будущем планируется провести исследования получения целлюлозы из рогоза широколистного другими распространенными методами, а также изучение конечных продуктов переработки, среди которых можно выделить: нитраты целлюлозы, бумагу, биоэтанол, арболит.

Литература

1. Вайтнер Е.В., Попов А.Н. К вопросу о повышении испарения воды с поверхности технических водоемов // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2007. № 2. С. 27 – 34.
2. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов: в 2 т. Т. 1. Производство нитратов целлюлоз и регенерация кислот / Под общ. ред. А.Г. Корсакова. Казань.: Тат. газ.-журн. изд-во, 1995. 959 с.
3. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Азотнокислый способ получения целлюлозы (Обзор) // Ползуновский вестник. 2016. № 4-1. С. 174 – 178.
4. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Азотнокислый способ получения целлюлозы из мискантуса – предшественника нитратов целлюлозы // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2949 – 2953.
5. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Нитраты целлюлозы из соломы льна-межеумка // Известия Академии наук. Серия: химическая. 2016. № 12. С. 2920 – 2924.
6. Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А. Перспективы нитратов целлюлозы из нетрадиционного сырья для взрывчатых составов // Химия растительного сырья. 2019. № 1. С. 259 – 268. DOI 10.14258/jcprm.2019014336
7. Капитонова О.А., Платунова Г.Р., Капитанов В.И. Рогозы Вятско-Камского края: монография. Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2012. 190 с.
8. Корчагина А.А. Нетрадиционные источники сырья для получения азотнокислых эфиров целлюлозы (обзор) // Южно-Сибирский научный вестник. 2018. № 1. С. 68 – 74.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ, НПО «Профессионал», Санкт-Петербург, 2006. 600 с.

10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А., Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы, Экология, Москва, 1991, 320 с.
11. Сафин Р.Г., Просвирников Д.Б., Тимербаев Н.Ф. Разработка технологии получения химических волокон из растительного целлюлозосодержащего сырья // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2018. № 3 (375). С. 68 – 74.
12. Фляте Д.М. Технология бумаги: учебник для вузов. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.
13. Amri A.E., Bensalah J., Essaadaoui Y. et al. Elaboration, characterization and performance evaluation of a new environmentally friendly adsorbent material based on the reed filter (*Typha Latifolia*): Kinetic and thermodynamic studies and application in the adsorption of Cd (II) ion // Chemical Data Collections. 2022. Vol. 39. P. 100849. DOI 10.1016/j.cdc.2022.100849
14. Gismatulina Y.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose Synthesis from *Miscanthus Cellulose* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2018. Vol. 43. № 1. P. 96 – 100. DOI 10.1002/prop.201700210
15. Klink A., Polechońska L., Cegłowska A., Stankiewicz A. *Typha latifolia* (broadleaf cattail) as bioindicator of different types of pollution in aquatic ecosystems-application of self-organizing feature map (neural network) // Environmental Science and Pollution Research. 2016. Vol. 23. № 14. P. 14078 – 14086. DOI 10.1007/s11356-016-6581-9
16. Nepovim A., Hebner A., Soudek P. et al. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by selected helophytes // Chemosphere. 2005. Vol. 60. № 10. P. 1454 – 1461. DOI 10.1016/j.chemosphere.2005.01.073
17. Vroom R.J.E., Xie F., Geurts M.J.J. et al. *Typha latifolia* paludiculture effectively improves water quality and reduces greenhouse gas emissions in rewetted peatlands // Ecological Engineering. 2018. Vol. 124. P. 88 – 98. DOI 10.1016/j.ecoleng.2018.09.008

References

1. Vajtner E.V., Popov A.N. К вопросу о повышении испарения воды с поверхности технических водоёмов. *Vodnoe hozyajstvo Rossii: problemy, tekhnologii, upravlenie*. 2007. № 2. S. 27 – 34.
2. Gindich V.I. *Tekhnologiya piroksilinovykh porohov: v 2 t. T. 1. Proizvodstvo nitratov cellyuloz i regeneraciya kislot*. Pod obshch. red. A.G. Korsakova. Kazan': Tat. gaz.-zhurn. izd-vo, 1995. 959 s.
3. Gismatulina YU.A., Budaeva V.V. Azotnokislyj sposob polucheniya cellyulozy (Obzor). *Polzunovskij vestnik*. 2016. № 4-1. S. 174 – 178.
4. Gismatulina YU.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Azotnokislyj sposob polucheniya cellyulozy iz miskantusa – predshestvennika nitratov cellyulozy. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya*. 2015. № 12. S. 2949 – 2953.
5. Gismatulina YU.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitraty cellyulozy iz solomy l'na-mezheumka. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya: himicheskaya*. 2016. № 12. S. 2920 – 2924.
6. Gismatulina YU.A., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina YU.A. Perspektivy nitratov cellyulozy iz netradicionnogo syr'ya dlya vzryvchatyh sostavov. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2019. № 1. S. 259 – 268. DOI 10.14258/jcprm.2019014336

7. Kapitonova O.A., Platunova G.R., Kapitanov V.I. Rogozy Vyatsko-Kamskogo kraja: monografiya. Izhevsk: Izd-vo «Udmurtskij universitet», 2012. 190 s.
8. Korchagina A.A. Netradicionnye istochniki syr'ya dlya polucheniya azotnokislyh efirov cellyulozy (obzor). YUzhno-Sibirskij nauchnyj vestnik. 2018. № 1. S. 68 – 74.
9. Novyj spravochnik himika i tekhnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i ne-organicheskikh veshchestv, NPO «Professional», Sankt-Peterburg, 2006. 600 s.
10. Obolenskaya A.V., El'nickaya Z.P., Leonovich A.A., Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellyulozy, Ekologiya, Moskva, 1991, 320 s.
11. Safin R.G., Prosvirnikov D.B., Timerbaev N.F. Razrabotka tekhnologii polucheniya himicheskikh volokon iz rastitel'nogo cellyulozosoderzhashchego syr'ya. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti. 2018. № 3 (375). S. 68 – 74.
12. Flyate D.M. Tekhnologiya bumagi: uchebnik dlya vuzov. M.: Lesn. prom-st', 1988. 440 s.
13. Amri A.E., Bensalah J., Essaadaoui Y. et al. Elaboration, characterization and performance evaluation of a new environmentally friendly adsorbent material based on the reed filter (*Typha Latifolia*): Kinetic and thermodynamic studies and application in the adsorption of Cd (II) ion. Chemical Data Collections. 2022. Vol. 39. P. 100849. DOI 10.1016/j.cdc.2022.100849
14. Gismatulina Y.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose Synthesis from *Miscanthus Cellulose*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2018. Vol. 43. № 1. P. 96 – 100. DOI 10.1002/prop.201700210
15. Klink A., Polechońska L., Ceglowska A., Stankiewicz A. *Typha latifolia* (broadleaf cattail) as bioindicator of different types of pollution in aquatic ecosystems-application of self-organizing feature map (neu-ral network). Environmental Science and Pollution Research. 2016. Vol. 23. № 14. P. 14078 – 14086. DOI 10.1007/s11356-016-6581-9
16. Nepovim A., Hebner A., Soudek P. et al. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by selected helophytes. Chemosphere. 2005. Vol. 60. № 10. P. 1454 – 1461. DOI 10.1016/j.chemosphere.2005.01.073
17. Vroom R.J.E., Xie F., Geurts M.J.J. et al. *Typha latifolia* paludiculture effectively improves water quality and reduces greenhouse gas emissions in rewetted peatlands. Ecological Engineering. 2018. Vol. 124. P. 88 – 98. DOI 10.1016/j.ecoleng.2018.09.008

АНАЛИЗ МАГНЕТИТА В НАНОКОМПОЗИТЕ Fe_3O_4/C

*Годаев Б.С., аспирант,
Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Козлов В.В., доктор технических наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Коровушкин В.В., доктор геолого-минералогических наук,
Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Васильев А.А., научный сотрудник,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ситнов М.А., аспирант,
Национальный исследовательский технологический университет МИСиС*

Аннотация: в настоящей работе представлены результаты исследования магнетита в нанокompозите Fe_3O_4/C , полученном при пиролизе на воздухе гетерогенной системы, включающей тетрагидрат хлорида железа (II), соль, являющаяся источником наночастиц (НЧ) магнетита, а также полиакрилонитрил (ПАН), полимер, являющийся источником углеродной оболочки для защиты указанных НЧ от таких факторов, как агрегация. Для изучения и последующего определения пути формирования НЧ магнетита использовались методы, такие как мессбауэровская спектроскопия (МС) и рентгенофазовый анализ (РФА). Присутствуют два вида НЧ в исследуемой системе: ферримагнитные (ФМ) и суперпарамагнитные (СПМ), различие которых четко отслеживается при снятии мессбауэровских спектров – в виде секстетов и дублетов соответственно. Установлено, что все НЧ магнетита формируются в соответствии с цепочкой реакций, промежуточным звеном которой является карбонат железа двухвалентного, хорошо известный своим разложением при нагревании в магнетит: $FeCl_2 \rightarrow FeCO_3 \rightarrow Fe_3O_4$. Данное превращение происходит в температурном интервале, начиная с $200^\circ C$ до $400^\circ C$, при превышении которого способность углеродной оболочки к защите НЧ постепенно утрачивается, что приводит к агрегации и окислению в гематит $\alpha-Fe_2O_3$.

Для исследования полученного магнетита проведены оценка разброса по размерам кристаллитов и степени нестехиометрии. Средний размер кристаллита по разным подсчетам составляет 9-10 нм.

Для сохранения свойств НЧ важно помнить о методах хранения, поэтому проведена МС нанокompозита Fe_3O_4/C после хранения на воздухе при комнатной температуре в течение 1 года, установив, что произошли агрегация всех СПМ НЧ магнетита и увеличение процента вакансий в ФМ НЧ.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, нанокompозит, магнетит, РФА, мессбауэровская спектроскопия, наночастицы

ANALYSIS OF MAGNETITE IN THE Fe_3O_4/C NANOCOMPOSITE

*Godave B.S., Postgraduate,
National University of Science and Technology MISiS,
Kozlov V.V., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor),
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS,
Korovushkin V.V., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences (Advanced Doctor),
National University of Science and Technology MISiS,
Vasiliev A.A., Research Officer,
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS,
Sitnov M.A., Postgraduate,
National University of Science and Technology MISiS*

Abstract: *this paper presents the magnetite study results of a Fe_3O_4/C nanocomposite obtained with air pyrolysis of a heterogeneous system which includes iron dichloride tetrahydrate – the source of magnetite nanoparticles (NPs) – and polyacrylonitrile (PAN) – the source of a carbon shell for nanoparticles protection from issues like aggregation. Methods such as Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction analysis are used for studying and determine the magnetite NP formation way. There are two types of NPs in the system studied: ferrimagnetic and superparamagnetic ones, the difference between which is clearly watched when taking Mössbauer spectra – sextets and doublets relatively. All magnetite NPs are established to be formed according to the reaction chain the intermediate elements of which is ferrous carbonate well-known for its decomposition into magnetite upon heating: $FeCl_2 \rightarrow FeCO_3 \rightarrow Fe_3O_4$. This transformation occurs in the temperature range from 200 °C to 400 °C above which an ability of the carbon shell to protect NPs is gradually reduced that leads to agglomeration and oxidation to hematite $\alpha-Fe_2O_3$.*

To study the magnetite obtained, size distribution of magnetite crystallites and the degree of nonstoichiometry are estimated. According to various calculations, the average crystallite size is 9-10 nm.

To preserve the NP properties, storage methods are important to be chosen properly, thence Mössbauer spectroscopy of the Fe_3O_4/C nanocomposite is carried out after keeping it in air at room temperature for 1 year.

Keywords: *polyacrylonitrile, nanocomposite, magnetite, XRD, Mössbauer spectroscopy, nanoparticles*

Введение

В последние годы резко увеличилось количество публикаций на тему синтеза и анализа наноматериалов, особое место среди которых занимают материалы на основе магнитных наночастиц (МНЧ) ввиду их уникальных свойств, благодаря чему они перспективны в различных областях, например использование в качестве основы для

водоочистительных фильтров от различных загрязнений [9, 10, 12]. Однако ввиду определенных технологических трудностей масштабирования производства их синтеза, одна из которых является агрегация наночастиц (НЧ), возникла проблема создания условий их стабилизации. Одним из перспективных способов решения является модифицирование поверхности НЧ органическими или

углеродными веществами, но вся процедура является многоступенчатой и сложной для контроля, что включает в себя получение МНЧ из нескольких солей с последующим добавлением стабилизатора. Для упрощения способа получения МНЧ был предложен *in situ* синтез НЧ магнетита в углеродном материале с использованием двух реагентов, полимера и соли металла.

Наноккомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ представляет собой НЧ магнетита (Fe_3O_4) в графитоподобной матрице, полученные при нагревании на воздухе смеси тетрагидрата хлорида двухвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и полиакрилонитрила (ПАН).

Одной из сложностей при разработке данного метода является контроль состава при пиролизе на воздухе, ввиду отсутствия возможности соблюдения постоянных условий, однако преимущество такого нагрева состоит в экономической целесообразности. Поэтому цель данной работы является изучение процесса формирования НЧ магнетита в полученном при таких условиях композите $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа с последующим определением размеров кристаллитов и стехиометрической формулы.

Образцы и методы исследования

$$\text{доля вакансий} = \frac{\text{формульный коэффициент вакансий}}{\text{общий формульный коэффициент железа}} \quad (1)$$

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре «Дифрей-401» на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,229$ нм) с геометрией съемки по Брэггу-Брентано в диапазоне углов 2θ от 14 до 140° при комнатной температуре.

По методике Селиванова-Смыслова [6] рассчитывалось распределение размеров кристаллитов по уширению дифракционных максимумов. Также по функции распределения (ФР) Гаусса произво-

дился расчет среднего размера кристаллита:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right), \quad (2)$$

где A – амплитуда,

w – полуширина гауссиана,

x_c – наиболее вероятное размер кристаллита.

Результаты и обсуждение

Мессбауэровская спектроскопия

На рис. 1 представлены мессбауэровские спектры образца S1, отожженного при 400 и 450°C .

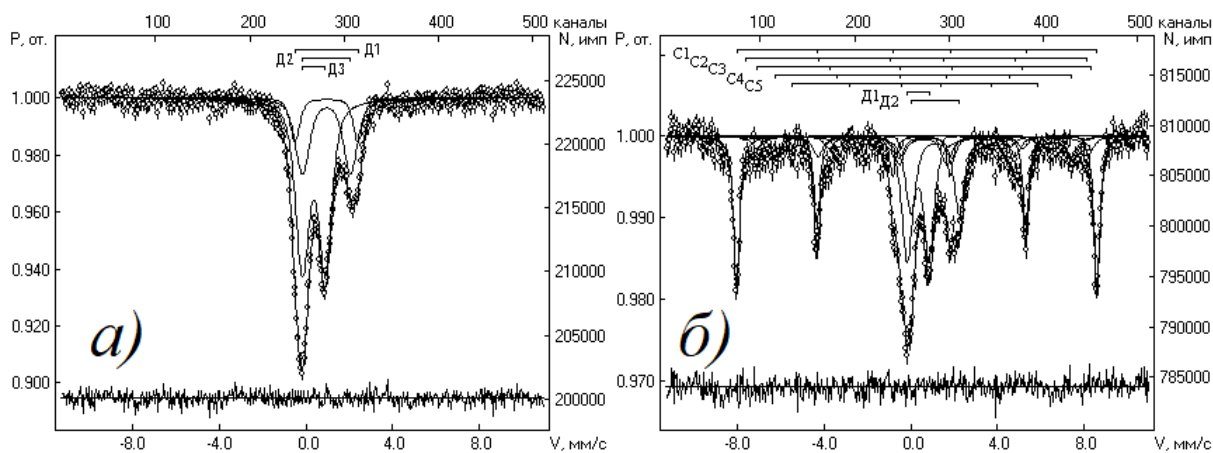


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образца S1 после нагрева при а – 400 °С; б – 450 °С

Таблица 1

Параметры мессбауэровских спектров образца S1

Темп., °С	Компонента	δ , мм/с	Δ , мм/с	S, %	Γ , мм/с	Нэфф, кЭ	Интерпретация
400	Д1	1,01	2,42	46,21	0,58	0	FeCl ₂ ·mH ₂ O FeCl ₂ ·pNH ₃
	Д2	0,97	1,59	22,57	0,58	0	FeCO ₃ ·kH ₂ O FeCO ₃ ·nNH ₃
	Д3	0,23	1,21	31,22	0,58	0	FeCl ₃ ·kH ₂ O FeCl ₃ ·nNH ₃
450	С1	0,38	-0,21	33,18	0,34	517	α -Fe ₂ O ₃
	С2	0,27	0	4,87	0,58	489	Fe ³⁺ A(Fe ₃ O ₄)
	С3	0,66	-0,08	8,86	0,53	480	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ B(Fe ₃ O ₄)
	С4	0,58	0,03	12,17	0,58	425	
	С5	0,32	-0,25	1,9	0,21	352	α -FeOOH
	Д1	0,33	1,0	23,51	0,56	0	СИМ Fe ₃ O ₄
Д2	1,12	2,24	15,51	0,57	0	FeCl ₂ ·mH ₂ O FeCl ₂ ·pNH ₃	

где *m*, *p*, *k*, *n* могут варьироваться от 0 до 2.

Математическая обработка мессбауэровского спектра образца S1-400 (рис. 1а) показала, что дублет Д1 соответствует ионам Fe²⁺ в хлоридах с нарушением симметрии полиэдров в результате частичной дегидратации, происходящей при нагреве соли, а также с измененным окружением в виде аммиачных комплексов. Дублет Д2 также

говорит о присутствии ионов Fe²⁺ в карбонатах двухвалентного железа, которые образуются после контакта с выделяемыми при нагреве водой, углекислым газом и аммиаком. Дублет Д3 указывает на ионы Fe³⁺ в хлориде железа.

Как показывает разложение мессбауэровского спектра образца S1-450 (рис. 1б), магнетит Fe₃O₄

представлен в ферримагнитном (ФМ) и суперпарамагнитном (СПМ) состояниях. Первый тип выражается зеемановыми секстетами С2 – С3 для тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) подрешеток соответственно, указывая на магнетит с небольшой нестехиометрией, что соответствует посчитанной по методике [3] формуле $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}_{0.988} \text{Fe}^{3+}_{1.008} \square_{0.004}] \text{O}_4$. Параметры секстета С4 позволяют предположить, что спектр указывает на не участвующие в электронном обмене ионы Fe^{3+} в В-подрешетке нестехиометрического магнетита, находящегося в поверхностном слое НЧ [1]. Уменьшение эффективного поля $H_{\text{эфф}}$ на ядрах ^{57}Fe для таких ионов составляет 55 кЭ, что является следствием отсутствия половины обменных связей [4]. Для второго типа магнетита соответствует

квадрупольный дублет Д1 ввиду небольшого размера (порядка нескольких нанометров), при котором релаксационная скорость вектора магнитных моментов становится намного больше ларморовской частоты прецессии спина ядер ^{57}Fe в источнике, что соотносится с явлением суперпарамагнетизма [5, 7, 8, 11]. Доля ионов железа, относящихся к магнетиту, составляет 49,41%.

Поэтому в целях обеспечения протекания реакции (3) и предотвращения дальнейшего окисления магнетита с последующим формированием гематита определена конечная температура пиролиза на воздухе, равная 400 °С, с увеличением времени нагрева.

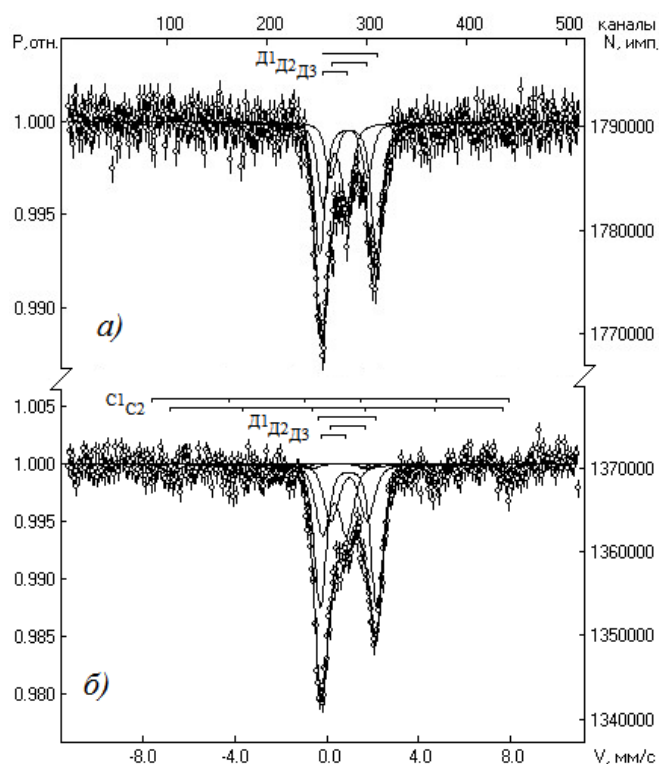
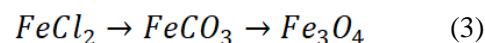


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образца S2 после нагрева при а – 200 °С; б – 400 °С

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров образца S2

Темп., °С	Компонента	δ , мм/с	Δ , мм/с	S, %	Γ , мм/с	H, кЭ	Интерпретация
200	Д1	0,93	2,5	49,1	0,58	0	FeCl ₂ ·mH ₂ O FeCl ₂ ·pNH ₃
	Д2	0,98	1,57	20,5	0,58	0	FeCO ₃ ·kH ₂ O FeCO ₃ ·nNH ₃
	Д3	0,36	1,03	30,4	0,57	0	СПМ Fe ₃ O ₄
400	С1	0,28	-0,09	4,08	0,34	484	Fe ³⁺ А(Fe ₃ O ₄)
	С2	0,53	-0,07	7,61	0,58	451	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ В(Fe ₃ O ₄)
	Д1	0,95	2,48	45,53	0,64	0	FeCl ₂ ·mH ₂ O FeCl ₂ ·pNH ₃
	Д2	0,97	1,56	19,85	0,78	0	FeCO ₃ ·kH ₂ O FeCO ₃ ·nNH ₃
	Д3	0,34	1,04	22,94	0,73	0	СПМ Fe ₃ O ₄

Мессбауэровский спектр (рис. 2б) образца S2-400 говорит о формировании магнетита в разных магнитных состояниях. Данные из таблицы 2 показывают, что ФМ частицы представляют собой магнетит с формулой Fe³⁺ [Fe²⁺_{0,994} Fe³⁺_{1,004} □_{0,002}] O₄ и с долей вакансий, равной 0,1%.

Согласно работе [7] можно утверждать, что размеры Fe₃O₄ меньше в образце S2-400, чем в S1-450, ввиду меньшего δ , усредненного между секстетам тетраэдрической и октаэдрической подрешеток: S1 – $\delta_{\text{сред}} = 0,47$ мм/с, S2 – $\delta_{\text{сред}} = 0,41$ мм/с.

В то же время СПМ частицы, которым соответствует квадрупольный дублет Д3, составляют 22,94%, что примерно равно в предыдущем образ-

це S1-450 (23,51%). Общая доля ионов железа в магнетите составляет 34,63%, что соответствует сумме долей для секстетов С1 и С2 и дублета Д3.

Анализ образца S2-200 дает возможность проследить тенденцию формирования Fe₃O₄: при данной температуре происходит активное взаимодействие полимерной части с кислородом в атмосфере, что способствует формированию НЧ магнетита в углеродной оболочке. В данной системе ПАН, пиролизуясь, становится стабилизирующей матрицей и предотвращает полное окисления солей железа до гематита, поэтому для подтверждения предписанных свойств полимера была нагрета отдельно соль FeCl₂·4H₂O до данной температуры в течение 30 минут и 1 часа на воздухе.

Таблица 3

Параметры мессбауэровских спектров $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Время нагрева, мин	Компонента	δ , мм/с	Δ , мм/с	S, %	Γ , мм/с	Интерпретация
Исходный	Д	1,21	2,98	100	0,29	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
30	Д1	1,14	2,34	79,3	0,26	$\text{FeCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
	Д2	0,45	0,79	20,7	0,27	$\text{FeCl}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$
60	Д1	1,13	2,03	54,8	0,26	$\text{FeCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
	Д2	1,09	0,79	32,4	0,24	$\text{FeCl}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$
	Д3	0,38	0,88	12,8	0,30	СПМ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

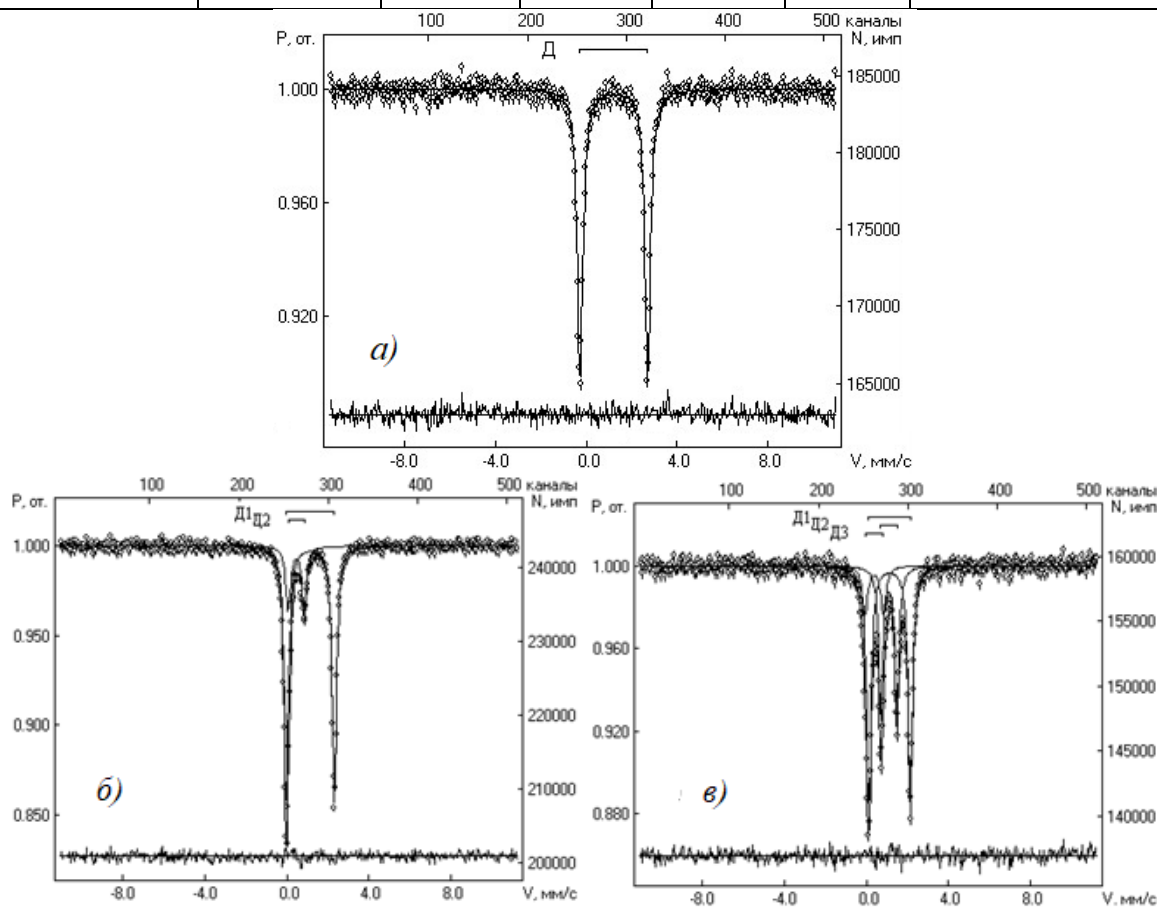


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а – исходный) и после нагрева при 200 °С в течение, мин: б – 30; в – 60

Для спектра с 30 минутным нагревом (рис. 3б) в соответствии с изомерным сдвигом и квадрупольным расщеплением дублет Д1 можно интерпретировать как $\text{FeCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ с небольшой дегидратацией связанной воды, что отражается уменьшением квадрупольного расщепления и изомерно-

го сдвига от исходного (рис. 3а), а дублет Д2 соответствует $\text{FeCl}_3 \cdot l\text{H}_2\text{O}$. Мессбауэровский спектр (рис. 3в) соли, нагретой в течение 1 часа при той же температуре, состоит из трех дублетов. Дублет Д1 от ионов Fe^{2+} также относится к $\text{FeCl}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, но при изомерном сдвиге равным сдвигу в образ-

це, обработанного при 30 минутах, квадрупольное расщепление уменьшается с 2,34 мм/с до 2,03 мм/с. При обратной зависимости квадрупольного расщепления от степени искажения координационного полиэдра, можно говорить о нарушении симметрии полиэдров с ионами Fe²⁺ в процессе окисления железа в образце и образовании FeCl₃. Дублет Д2 также можно относить к хлориду Fe²⁺, представляющего форму с пониженным количеством воды, что указывается уменьшенными зна-

чениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления. Дублет Д3 от трехвалентного железа с изомерным сдвигом 0,38 мм/с указывает на присутствие СПМ α-Fe₂O₃.

Проверка устойчивости НЧ магнетита, полученных в нанокompозите, может помочь при описании условий хранения материала. Данный нанокompозит, образец S2-400, в течение года хранился при комнатной температуре на воздухе.

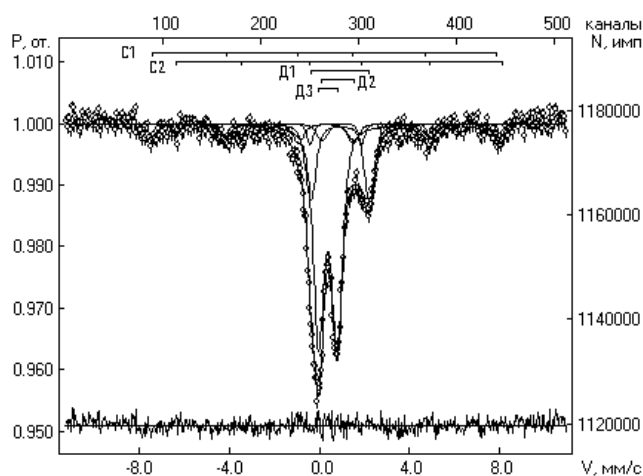


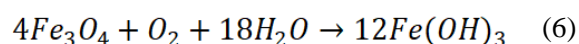
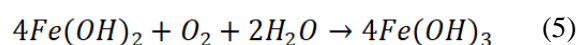
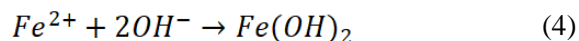
Рис. 4. Мессбауэровский спектр образца S2-400*

Таблица 4

Параметры мессбауэровских спектров образца S2-400*

Компонента	δ, мм/с	Δ, мм/с	S, %	Γ, мм/с	Н, кЭ	Интерпретация
C1	0,26	-0,04	11,7	0,58	474	Fe ³⁺ A(Fe ₃ O ₄)
C2	0,8	0,14	7,3	0,33	450	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ B(Fe ₃ O ₄)
Д1	0,91	2,6	19,5	0,56	0	FeCl ₂ ·mH ₂ O FeCl ₂ ·pNH ₃
Д2	0,82	1,4	4,4	0,58	0	FeCO ₃ ·kH ₂ O FeCO ₃ ·nNH ₃
Д3	0,37	0,82	57,1	0,58	0	Fe(OH) ₃

В соответствии с мессбауэровским спектром (рис. 4) и данными из таблицы 4, при контакте с кислородом и водой в воздухе соли Fe²⁺ в начале гидролизуются, а затем окисляются, как и НЧ магнетита, что соответствует реакциям (4) - (6):



Можно предположить несколько реакций, в которых участвует СПМ магнетит, что является бо-

лее реакционноспособным по сравнению с крупнокристаллическим: во-первых, контакт с воздухом приводит к образованию гидроксида железа III по реакции (5); во-вторых, происходит агрегация НЧ в более крупные частицы, что отражается в виде увеличения общей площади для секстетов.

Соотношение площадей А- и В-подрешеток изменилось, став равным 1,61, что указывает на то, что в В-подрешетке есть дефицит ионов Fe²⁺. Исходя из большей разницы, можно сделать за-

ключение, что доля Fe³⁺ в октаэдрической подрешетке, не участвующих в электронном обмене, вносит вклад в тетраэдрическую компоненту спектра, увеличивая площадь С1 (S = 4,08→11,7 %) и изомерный сдвиг С2 (δ = 0,53→0,8 мм/с). Формула нестехиометрического магнетита: Fe³⁺ [Fe²⁺_{0.559} Fe³⁺_{1.294} □_{0.147}] O₄.

Описанная нестехиометрия для ФМ НЧ магнетита в различных образцах занесены в табл. 5.

Таблица 5

Вариация ФМ магнетита в образцах

Образец	Стехиометрическая формула	Формульный коэффициент x	Доля вакансий, %	Доля магнетита в образце, мас.%
S1-450	$Fe_{0.988}^{2+}Fe_{2.008}^{3+}O_4$	0,004	0,13	12,3
S2-400	$Fe_{0.994}^{2+}Fe_{2.004}^{3+}O_4$	0,002	0,01	22
S2-400* (через год)	$Fe_{0.559}^{2+}Fe_{2.294}^{3+}O_4$	0,147	4,9	4,8

Рентгенофазовый анализ

С помощью РФА (рис. 5) получены дифрактограммы образца S0 – пиролизованного при 400 °С ПАН без железа (а) и образцов S1-400 (б) и S2-400 (в). На них виден размытое гало отражения (002)

для смеси углеродных структур, представляя аморфную фазу, наличие которой является результатом нерегулярного смещения графитовых сеток друг относительно друга, а также малого размера области когерентного рассеяния кристаллитов.

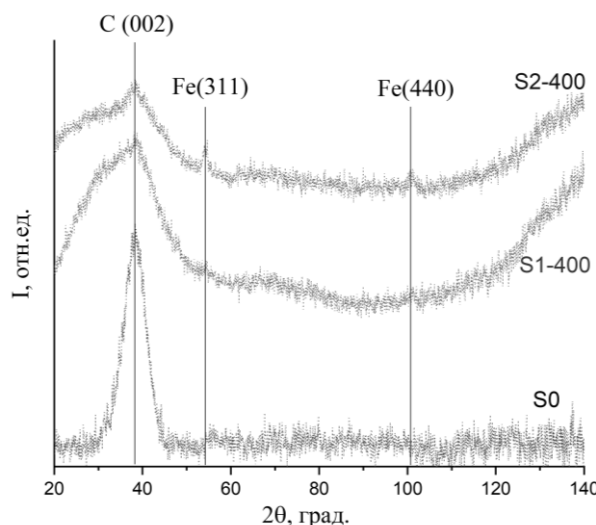


Рис. 5. Дифрактограммы РФА

На дифрактограмме образца S2-400 можно наблюдать два наиболее интенсивных пика Fe_3O_4 (311) и (440). Остальные плоскости отражения можно наблюдать в виде гало, что также подтверждает его присутствие. По формуле Дебая-

Шеррера средний размер кристаллитов магнетита составляет около 10 нм.

По методике Селиванова-Смыслова [66] рассчитано распределение размеров (рис. 6).

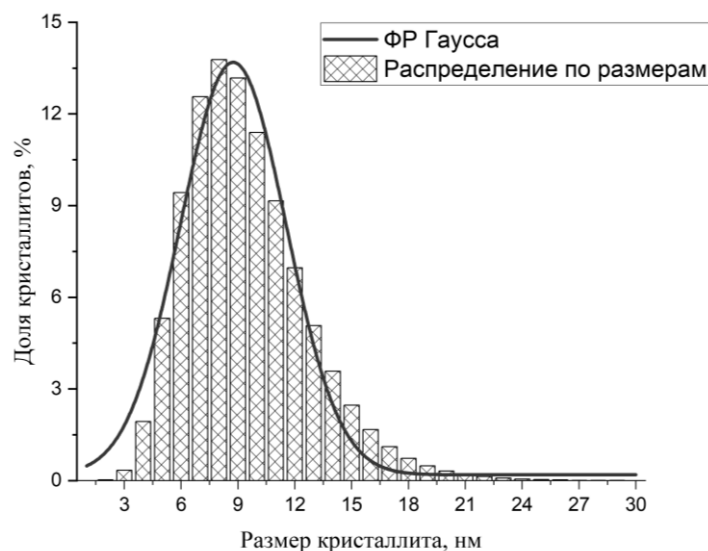
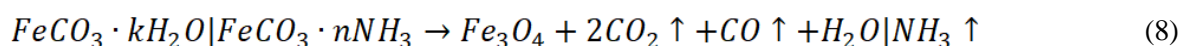
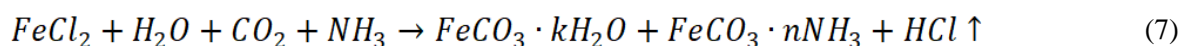


Рис. 6. Распределение размеров кристаллитов магнетита в образце S2

По данным табл. 2 процент содержания СПМ частиц (образца S2-400 дублет Д3) составляет 22,94%, то их доля от общего содержания магнетита – 66,24%, что примерно соответствует общему проценту кристаллитов от 2 до 10 нм (67,92%). Считая, что НЧ состоят из одного кристаллита, можно утверждать, что верхнее значение (10 нм) является условной границей перехода от СПМ к ФМ состоянию, и как следствие, остальной диапазон, от 11 до 30 нм, относится к ФМ частицам.

Также в программе OriginLab построена ФР



С солью Fe^{2+} при нагревании вступают в реакцию вода и продукты пиролиза ПАНа, углекислый газ и аммиак, что приводит к образованию водных и аммиачных комплексов сидерита $FeCO_3$. Далее при 200 °С такие комплексы начинают распадаться

Гаусса, форма которой достаточно хорошо описывает экспериментальные данные ($R^2 = 0,97$) $x_c = 8,7$ нм, что соотносится с ранее посчитанным средним размером кристаллитов.

Предполагаемый механизм образования наночастиц

НЧ магнетита образуются *in situ* в смеси ПАНа и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ при выборе оптимальных температур и времени нагрева. В такой гетерогенной системе происходит несколько последовательных реакций (7), (8).

на СПМ частицы магнетита, и при достижении 400 °С образуются ФМ НЧ Fe_3O_4 .

Заключение

Исследования показали, что с температуры 200 С начинается формирование наночастиц Fe_3O_4

из комплексов, содержащих FeCO_3 . После отжига при 400°C средний размер кристаллитов достигает 9-10 нм, а доля вакансий варьируется около 0,1 %. Установлено, что температура 400°C является наиболее подходящей для конечной температуры термообработки. Наноккомпозит для сохранения

свойств следует хранить в темной непроницаемой таре, так как происходит постепенное окисление наночастиц при контакте с воздухом. Данная статья отражает продолжение исследований, описанных в статье [2].

Литература

1. Гребенников И.С. и т.д. Структура и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа и гибридных нанопорошков типа «ядро-оболочка» на их основе // Известия РАН. Серия Физическая. 2018. Т. 82. № 9. С. 1343 – 1354.
2. Козлов В.В. и т.д. О синтезе наноккомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ на основе полиакрилонитрила и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при термообработке на воздухе // East European Scientific Journal. 2018. Vol. 7. P. 66 – 72.
3. Коровушкин В.В. ЯГР-спектроскопия в практике геолого-минералогических работ // Лабораторные и технологические исследования минерального сырья: Обзор: М., АО «Геоинформмарк». 1993. С. 39.
4. Николаев В.И. и т.д. Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. Вып. 8. С. 1455 – 1457.
5. Нуриев А.В. Разработка основ технологии получения магнитного полимерного наноккомпозита «Магнетит в матрице поливинилового спирта»: дис. ... канд. техн. наук. Москва: НИТУ МИСиС, 2013.
6. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Рентгенографический анализ распределения сферических кристаллитов // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
7. Gabbasov R., Cherepanov V., Chuev M. et. al. Size effect of Mössbauer parameters in iron oxide nanoparticles // Hyperfine Interact. 2014. Vol. 226. P. 383 – 387.
8. Huang H., Wang J., Yao R. e.a. Effects of divalent heavy metal cations on the synthesis and characteristics of magnetite // Chemical Geology. 2020. Vol. 547. № 119669.
9. Iconaru S.L., Beuran M., Turculet C.S. et. al. Application of Biocompatible Magnetite Nanoparticles for the Removal of Arsenic and Copper from Water // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 1932. № 1. P. 1 – 4.
10. Malik H., Qureshi U.A., Muqet M. et. al. Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. Vol. 25. № 4. P. 3557 – 3564.
11. Robinson M.R., Abdelmoula M., Mallet M. et. al. Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties // Journal of Solid State Chemistry. 2019. Vol. 277. P. 587 – 593.
12. Zhao R., Li X., Li Y. et. al. Functionalized magnetic iron oxide/polyacrylonitrile composite electrospun fibers as effective chromium (VI) adsorbents for water purification // J. of Colloid and Interface Sc. 2017. Vol. 505. P. 1018 – 1030.

References

1. Grebennikov I.S. i t.d. Struktura i magnetne svojstva nanoporoshkov oksidov zheleza i gibridnyh nanoporoshkov tipa «jadro-obolochka» na ih osnove. Izvestija RAN. Serija Fizicheskaja. 2018. T. 82. № 9. S. 1343 – 1354.
2. Kozlov V.V. i t.d. O sinteze nanokompozita Fe₃O₄/C na osnove poliakrilonitrila i FeCl₂·4H₂O pri termoobrabotke na vozduhe. East European Scientific Journal. 2018. Vol. 7. P. 66 – 72.
3. Korovushkin V.V. JaGR-spektroskopija v praktike geologo-mineralogicheskikh rabot. Laboratornye i tehnologicheskie issledovanija mineral'nogo syr'ja: Obzor: M., AO «Geoinformmark». 1993. S. 39.
4. Nikolaev V.I. i t.d. Ob ocenke razmerov nanochastic s pomoshh'ju jeffekta Messbaujera. Fizika tverdogo tela. 2001. T. 43. Vyp. 8. S. 1455 – 1457.
5. Nuriev A.V. Razrabotka osnov tehnologii poluchenija magnetnogo polimernogo nanokompozita «Magnetit v matrice polivinilovogo spirta»: dis. ... kand. tehn. nauk. Moskva: NITU MISiS, 2013.
6. Selivanov V.N., Smyslov E.F. Rentgenograficheskij analiz raspredelenija sfericheskikh kristallitov. Kristallografija. 1993. T. 38. № 3. S. 174.
7. Gabbasov R., Cherepanov V., Chuev M. et. al. Size effect of Mössbauer parameters in iron oxide nanoparticles. Hyperfine Interact. 2014. Vol. 226. P. 383 – 387.
8. Huang H., Wang J., Yao R. e.a. Effects of divalent heavy metal cations on the synthesis and characteristics of magnetite. Chemical Geology. 2020. Vol. 547. № 119669.
9. Iconaru S.L., Beuran M., Turculet C.S. et. al. Application of Biocompatible Magnetite Nanoparticles for the Removal of Arsenic and Copper from Water. AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 1932. № 1. P. 1 – 4.
10. Malik H., Qureshi U.A., Muqet M. et. al. Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers. Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. Vol. 25. № 4. P. 3557 – 3564.
11. Robinson M.R., Abdelmoula M., Mallet M. et. al. Starch functionalized magnetite nanoparticles: New insight into the structural and magnetic properties. Journal of Solid State Chemistry. 2019. Vol. 277. P. 587 – 593.
12. Zhao R., Li X., Li Y. et. al. Functionalized magnetic iron oxide/polyacrylonitrile composite electrospun fibers as effective chromium (VI) adsorbents for water purification. J. of Colloid and Interface Sc. 2017. Vol. 505. P. 1018 – 1030.

**ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СОРБЕНТОВ
ИЗ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

*Биштаков Р.Б., аспирант,
Ломакин С.П., кандидат технических наук, доцент,
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Клюев С.В., кандидат технических наук, доцент,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Сабитов Л.С., доктор технических наук, доцент,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казанский государственный энергетический университет*

***Аннотация:** кожевенная промышленность относится к материалоемким отраслям, в которых стоимость сырья составляет около 70-80% себестоимости готовой продукции, поэтому рациональное использование сырьевых ресурсов за счет утилизации отходов имеет особое значение. 40-50% по площади может быть использовано, остальная часть обычно направляется на захоронение или сжигание. Как в первом, так и во втором случае это является не только экономически не рациональным, но и также экологически опасным способом избавления от этих отходов. Одним из путей утилизации таких отходов (гольевая и спилковая обрезь) является переработка их в гидролизаты и использование в производстве желатина, клеев и строительных материалов. В данной работе изучена возможность использования гидролизатов коллагена в качестве модификатора фенолформальдегидных смол. Исследована сорбция ионов тяжелых металлов олигомерным сорбентом, полученным модифицированием фенолформальдегидных смол гидролизатом коллагена, при различных значениях pH, температуры, размерах частиц, концентрации ионов металла. Определены физико-технические характеристики адсорбента.*

***Ключевые слова:** адсорбент, гидролизат, гольевая обрезь, коллаген, коллагеносодержащие отходы, фенолформальдегидная смола, статистическая обменная емкость, адсорбция ионов тяжелых металлов*

PRODUCTION OF PHENOL-FORMALDEHYDE SORBENTS FROM LEATHER INDUSTRY WASTE

*Bishtakov R.B., Postgraduate,
Lomakin S.P., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Ufa State Petroleum Technical University,
Klyuev S.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
Sabitov L.S., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Associate Professor,
Kazan (Volga Region) Federal University,
Kazan State Energy University*

Abstract: *the leather industry refers to material-intensive industries in which the cost of raw materials is about 70-80% of the cost of finished products, therefore, the rational use of raw materials through waste disposal is of particular importance. 40-50% of the area can be used, the rest is usually sent for burial or incineration. Both in the first and in the second case, this is not only economically inefficient, but also an environmentally hazardous way to get rid of these wastes. One of the ways to dispose of such waste (minnow and sawn trim) is to process them into hydrolysates and use them in the production of gelatin, adhesives and building materials. In this paper, the possibility of using collagen hydrolysates as a modifier of phenol-formaldehyde resins has been studied. The sorption of heavy metal ions by an oligomeric sorbent obtained by modifying phenol-formaldehyde resins with collagen hydrolysate was studied at various pH values, temperature, particle sizes, and metal ion concentrations. The physical and technical characteristics of the adsorbent are determined.*

Keywords: *adsorbent, hydrolysate, minnow trim, collagen, collagen-containing waste, phenol-formaldehyde resin, statistical exchange capacity, adsorption of heavy metal ions*

Введение

Ионы тяжелых металлов являются одними из самых опасных загрязнителей окружающей среды, поэтому удаление их из воды является важной задачей водоочистки. Особую опасность представляют такие металлы как ртуть и кадмий, поскольку они практически не удаляются из биологических объектов [1]. Вредное воздействие также оказывают и такие широко распространенные металлы как медь, цинк, никель, кобальт. Попадая в канализационные стоки ионы металлов, нарушают работу очистных сооружений и отравляют водоемы.

В большинстве случаев наилучших результатов достигают, применяя синтетические адсорбенты, например, ионообменные смолы, которым свойственны высокие показатели сорбционных свойств и возможность повторного использования. Недостатком подобных ионитов является их высокая стоимость и многостадийность получения [2].

На сегодняшний день отходы различных производств остаются довольно острой экологической и экономической проблемой – загрязнение окру-

жающей среды, которое несет вместе с собой вред здоровью человека.

Целью работы является модификация фенолформальдегидных смол гидролизатом коллагена, полученным из отходов кожевенного производства, и оценка сорбционных свойств полученных сорбентов.

Отходы кожевенной промышленности содержат ряд веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду: альдегиды, красители, растительные дубильные вещества. Существует ряд способов по утилизации отходов кожевенного производства: захоронение, термическое разложение, естественное разложение, извлечение необходимых компонентов или рециклинг.

В следствие образования большого количества отходов в отрасли действует стандарт ГОСТ Р 54207-2010, предусматривающий энерго- и ресурсосбережение на производствах, также существует ряд способов утилизации кожевенных отходов, которые используются сегодня: получение клеев, картона, компостов, использование гидролизатов коллагена в производстве лекарств. В данной работе предложено частичное решение проблемы по

утилизации отходов кожевенного производства, которые невозможно подвергнуть использованию при производстве целевого продукта, в частности: гольевая обрезь, кожевенный спил и обрезь шкур [3, 4].

Важным составляющим отходов кожевенного производства является коллаген, который представляет собой фибриллярный белок. Процентный состав белковосодержащих отходов меняется в зависимости от вида отхода, так в гольевой мездре, спилке и обрезе процентное содержание белка составляет 10 до 22,5 масс. %. Среди недубленых отходов на долю мездры приходится в среднем от 15 до 30%.

Белок, который в свою очередь является высокомолекулярным органическим соединением из аминокислот. Аминокислоты, по своей природе, интересны наличием кислотной $-\text{COOH}$ и основной $-\text{NH}_2$ групп, за счет них аминокислота в растворах может проявлять амфотерные свойства, поэтому белки, биологические полимеры, являются полиамфолитами [5].

Чаще всего коллаген подвергается гидролизу, после чего из гидролизатов производят различную

продукцию: смачивающие средства, добавки для шампуней и других косметических средств. При связывании с акрилатами получают средства для отделки кож [6].

Материалы и методы исследований

В данной работе гидролизат коллагена получали по методике, разработанной Московским Технологическим институтом легкой промышленности (МТИЛП) [7], при определенном жидкостном коэффициенте (ЖК) в интервале от 2-х до 20 л раствора щавелевой кислоты.

Адсорбент получали реакцией поликонденсации (рис. 1): брали фенол в соотношении с раствором формалина 2:1 для получения резольных олигомеров, добавляли гидролизат коллагена, pH реакционной среды регулировали 20% раствором NaOH, синтез вели на водяной бане и постоянном перемешивании в течение 3 часов [8].

Образовавшийся в результате реакции водный слой сливали, смолу промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при температуре 85 °С в течение 8 часов, затем промывали 0,1 М раствором NaOH в течение 20 минут.

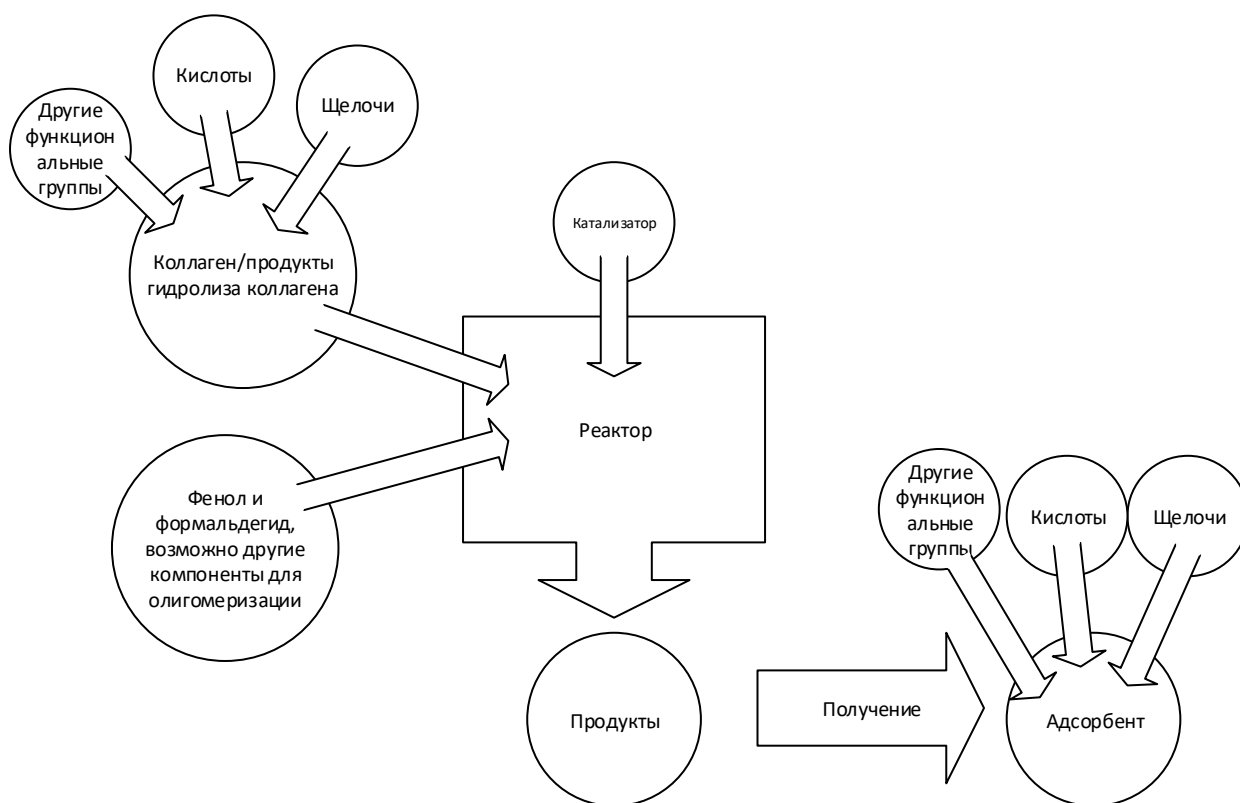


Рис. 1. Блок-схема получения адсорбентов

Кинетика сорбции тяжелых металлов на полученных сорбентах изучалась в статических условиях с использованием модельных растворов сульфатов цинка, кадмия, кобальта, никеля и меди по следующей методике: 0,1 г сорбента помещали в колбу вместимостью 100 мл и заливали 20 мл раствора соли металла известной концентрацией.

Для определения влияния pH-раствора на сорбционную емкость в 20 мл раствора соли металла перед загрузкой навески сорбента по каплям добавлялся аммиачный буфер, контроль pH-среды осуществлялся прибором «pH-410».

Компоненты системы при периодическом перемешивании выдерживали в контакте заданный промежуток времени. После отделения раствора от сорбента в фильтрате определяли концентрацию ионов металлов методом комплексонометрического титрования. В качестве индикатора использовали мурексид или эриохром черный Т, с добавлением аммиачного буфера.

Концентрацию ионов металлов в исследуемом растворе определяли по формуле:

$$C_{p-ра} = \frac{C_{т.б} \cdot V_{т.б} \cdot M_{Me} \cdot V_k}{V_{пробы} \cdot V_a}$$

где $C_{т.б}$ – концентрация Трилона Б, г/моль; $V_{т.б}$ – объем Трилона Б, мл; M_{Me} – молекулярная масса иона металла, г/моль; V_k – объем колбы, мл; $V_{пробы}$ – объем пробы, мл; V_a – объем аликвоты, мл.

Величину адсорбции определяли из уравнения Гиббса:

$$A = \frac{(C_n - C_k) \cdot V_{пр}}{m}$$

где C_n и C_k – начальная и конечная концентрации ионов металла в растворе, мг/л; $V_{пр}$ – объем пробы, л; m – масса сорбента в объеме пробы, г.

Сухой рассев сорбента проводился по методу ГОСТ 10900-84: навеска сухого ионита, взвешенная с погрешностью не более 0,1 г помещалась на верхнее сито набора сит размером ячеек, соответствующим верхнему пределу гранулометрическо-

го состава, после чего сита встряхивались. Полученные фракции выгружались и взвешивались повторно.

Набухаемость ионитов определялась согласно ГОСТ 10900-84: навеска помещалась в мерный цилиндр 50 мл, фиксировался занимаемый объем, после чего доливалась дистиллированная вода, после 5 часов набухания дистиллированная вода сливалась, занимаемый объем повторно фиксировался, после чего степень набухаемости определялась по формуле:

$$N = \frac{V_2}{V_1} * 100$$

где V_1 – объем навески до набухания, см^3 , V_2 – объем навески после набухания, см^3 .

Истинная насыпная плотность определялась пикнометрическим методом по ГОСТ 31992.2012.

Насыпная плотность определялась по ГОСТ 10898.2-74: навеска массой 50 г помещалась в цилиндр 100 см^3 , после чего истинная плотность определялась по формуле:

$$X_i = \frac{m}{V}$$

где m – масса навески, г, V – занимаемый объем, см^3 .

Содержание влаги было определено по ГОСТ 10898.1-84: навеску массой 3 г взвешивали с точ-

ностью до $\pm 0,005$, после чего помещали в сушильный шкаф и выдерживали 6 ч при температуре 80°C , после чего массовая доля влаги определялась по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} * 100$$

где m – масса ионита со стаканчиком для взвешивания до высушивания, m_1 – масса ионита со стаканчиком для взвешивания после высушивания, г, m_2 – масса навески, г.

Удельный объем набухшего адсорбента определялся по формуле, представленной в ГОСТ 10898.4-84:

$$V_{\text{уд}} = \frac{V * 100}{m(100 - W)}$$

где V – объем ионита, мл, m – масса испытуемого сорбента, г, W – массовая доля влаги, %.

Результаты и обсуждение

Для полученных адсорбентов определялось влияние гранулометрического состава ФФСм-ЖК-8 на сорбционную емкость по отношению к катионам Cu^{2+} и Ni^{2+} ; исследования, которые проводились при оптимальном значении pH раствора 9-10 при времени сорбции 1 час, представлены на рис. 2.

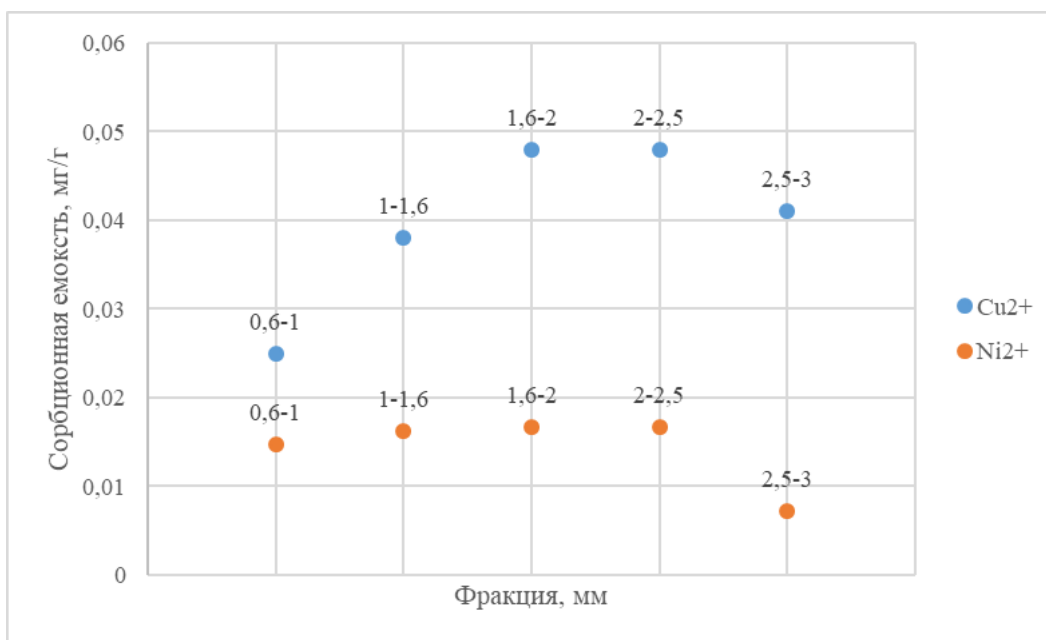


Рис. 2. Влияние размера частиц сорбента ФФСм-ЖК-8 на сорбционную емкость по отношению Cu²⁺ и Ni²⁺

Согласно результатам, наиболее эффективным является размер от 1,6 мм до 2,5 мм, сорбционная емкость по отношению к ионам Cu²⁺ в 2-2,5 раза больше, чем к ионам Ni²⁺.

Было изучено влияние pH реакционной среды в пределах значений от 2 до 10 (рис. 3). Наиболее

эффективным является сорбент, синтезированный при pH=10. При pH реакционной среды более 10 протекает реакция Канницаро, в результате чего смола не образуется.

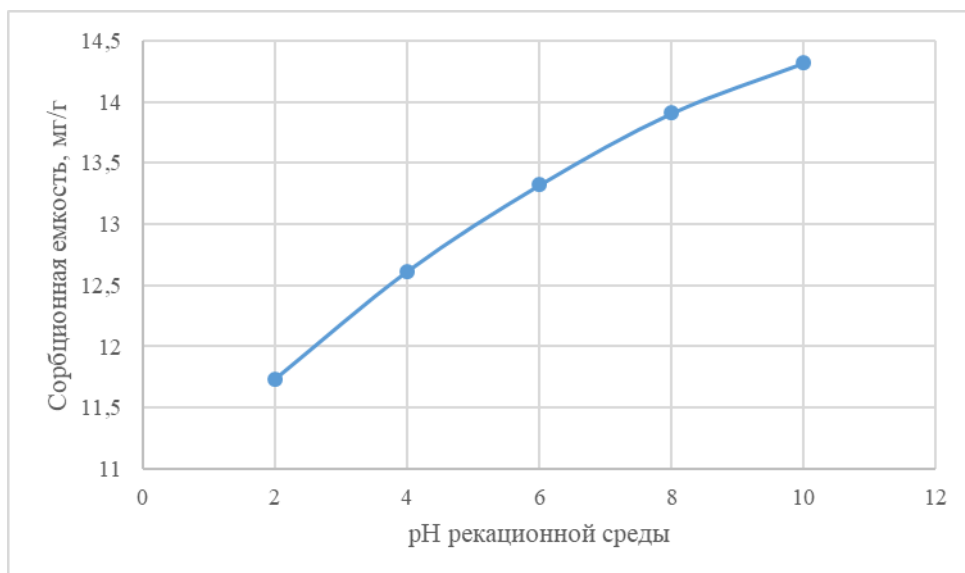


Рис. 3. Влияние pH реакционной среды адсорбента ФФСм-ЖК-10 1М на сорбционную емкость по отношению к ионам Cu²⁺

Увеличение сорбционной емкости с возрастанием рН связано со степенью разветвленности олигомера: резольные смолы имеют значительно более разветвленную структуру, чем новолачные.

Определялась наиболее благоприятная область рН среды раствора для полученных сорбентов: величина среды, в которой адсорбция проходит

наиболее эффективно, зависит от константы диссоциации ионообменных групп смолы. Слабокислотные иониты большую эффективность проявляют в щелочных средах, при $pH > 7$. Результаты при значении рН от 2 до 10 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние рН среды раствора на сорбционную емкость по отношению к Cu^{2+} и Ni^{2+} , при времени сорбции 1 час.

рН, ед	2	4	6	8	10
Адсорбция Cu^{2+}					
ФФСм-ЖК-8	13,45	15,74	22,41	28,38	29,38
ФФСм-ЖК-14	9,58	13,04	15,97	17,63	21,9
Адсорбция Ni^{2+}					
ФФСм-ЖК-8	7,92	17,61	19,54	20,34	23,22
ФФСм-ЖК-14	7,34	10,15	14,28	16,41	18,92

На рис. 4 и 5 представлены исследования сорбционной емкости в зависимости от жидкостного коэффициента гидролизата коллагена 1М щавелевой кислоты.

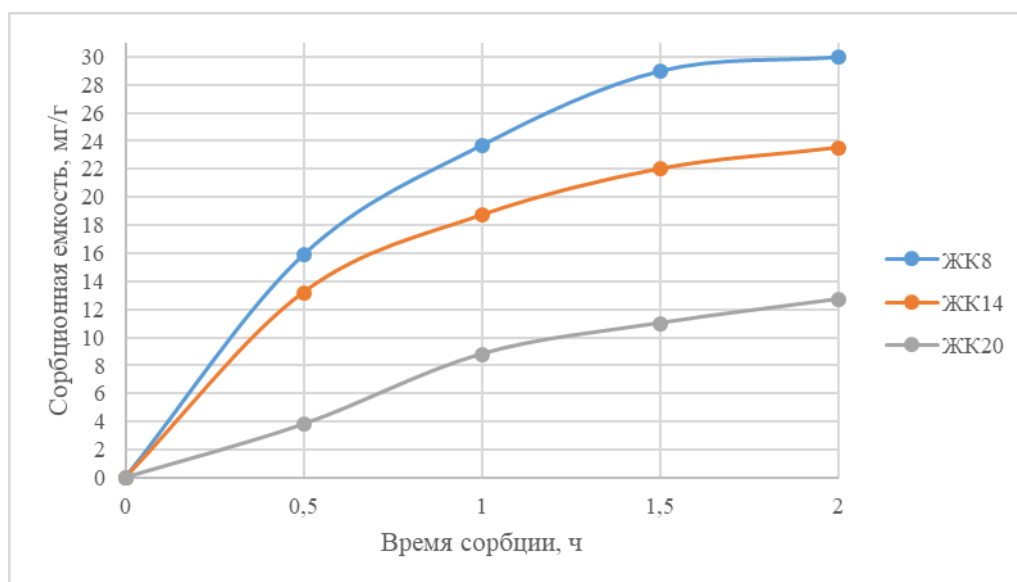


Рис. 4. Сравнение сорбционных свойств образцов ФФСм по отношению к Cu^{2+} , при изменении времени сорбции

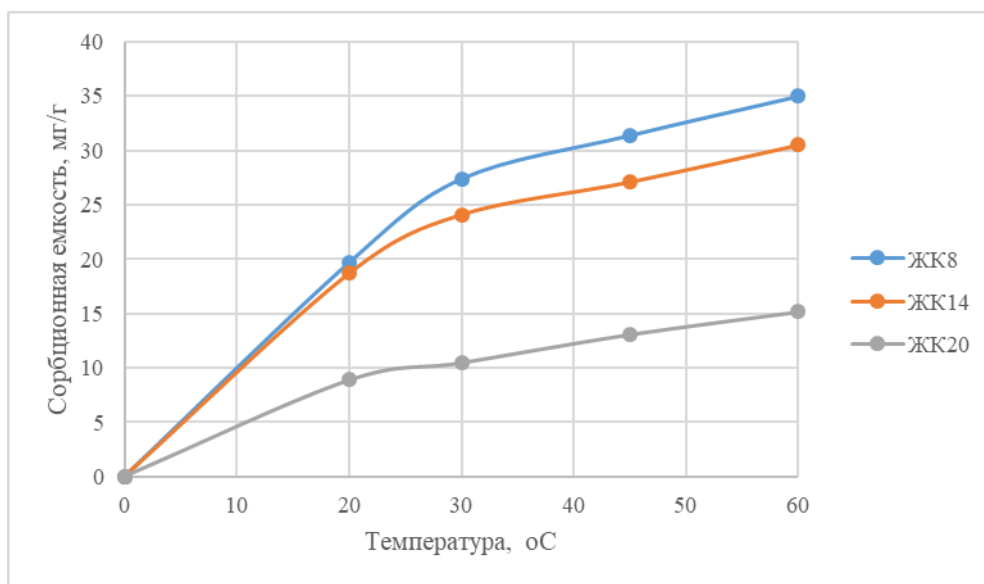


Рис. 5. Влияние температуры на сорбционную емкость ФФСм по отношению к Cu^{2+}

Эффективность сорбции определяется кинетикой этого процесса. В качестве основной кинетической зависимости были получены кривые сорбции металлов на сорбенте ФФСм-ЖК-8, которые представлены на рис. 6. Наибольшая величина

сорбции наблюдается у Co и Zn , тогда как наименьшая у Ni . Также были определены величины максимальной адсорбции, констант уравнения Ленгмюра и коэффициентов корреляции (табл. 2).

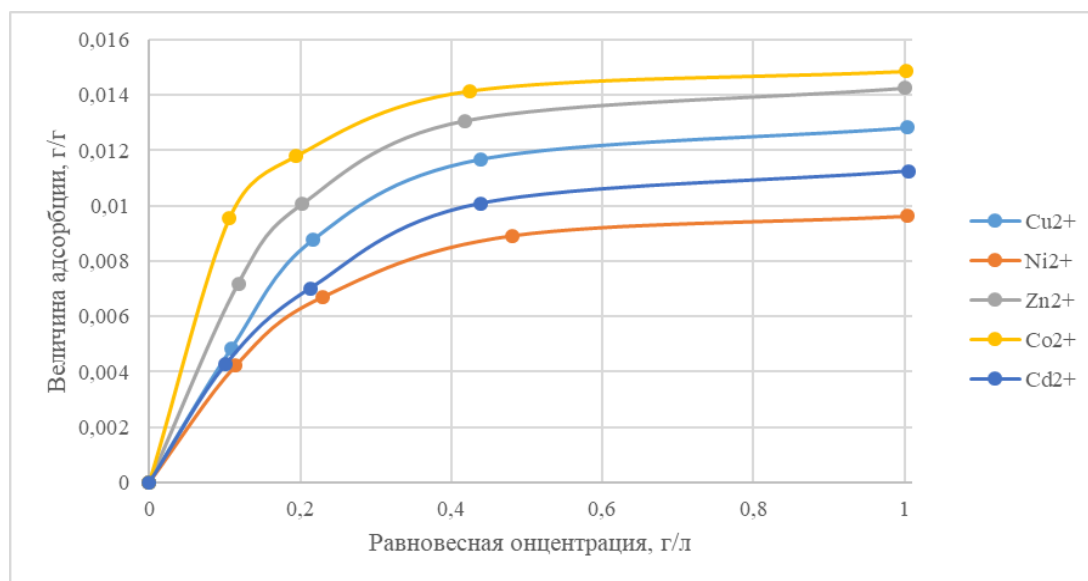


Рис. 6. Сравнение сорбционных свойств образца ФФС-ЖК-8 по отношению к ионам металлов

Согласно уравнению Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{KC_p}{1+KC_p},$$

где C_p – равновесная концентрация, г/л, K – константа адсорбционного равновесия; A_{∞} – максимальная величина адсорбции, г/г.

Таблица 2

Данные о расчетах по уравнению Ленгмюра

Ион металла	A_{∞} , г/г	Радиус иона. пм	Коэф.Кор.
Ni ²⁺	0,051	69	0,941
Co ²⁺	0,178	72	0,947
Cu ²⁺	0,059	73	0,952
Zn ²⁺	0,093	74	0,955
Cd ²⁺	0,056	97	0,946

Для полученных сорбентов с эффективным диаметром частицы 1,6-2,5 мм определялись его физико-технические свойства (табл. 3).

Таблица 3

Физико-технические характеристики фенолформальдегидных сорбентов

Наименование показателя	Марка адсорбента		
	ФФСм-ЖК-20	ФФСм-ЖК-14	ФФСм-ЖК-8
Истинная плотность, кг/м ³ по ГОСТ 31992.2012	1,15-1,25	1,12-1,25	1,10-1,19
Насыпная плотность по ГОСТ 10898.2-74, г/см ³	0,47	0,44	0,43
Удельный объем набухшего адсорбента, мл/г, ГОСТ 10898.4-84	2,1	2,2	2,3
Содержание влаги по ГОСТ 10898.1-84, w, %	менее 5		
Набухаемость, %, ГОСТ 10900-84	менее 5		

*погрешность экспериментов находится в пределах 5%

Выводы

Свойства сорбентов, такие, как насыпная и истинная плотности, удельный объем влияют на характеристики оборудования: при расчетах оборудования они влияют на объем аппарата, а также на скорость очищаемого потока.

Влияние содержания влаги в самом адсорбенте и в реакционной среде на кинетику сорбции носит противоречивый характер, но большинство работ показывает, что ее влияние больше отрицательно, т.к. связанная влага тормозит транспорт сорбируемых ионов к активным центрам.

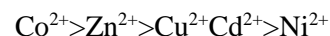
Набухаемость ионитов зависит от макромолекулы ионита и природы противоионов: так ионообменные группы слабонабухающих ионитов не доступны ионам с большим радиусом.

Сорбционные методы очистки не всегда способны обеспечить необходимую степень очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, поэтому разработка новых сорбционных материалов является одним из перспективных методов повышения их селективности. Так применение гидролизатов в качестве модификатора фенолформальдегидных

смола изменяет свойства этих смол, характер их отверждения, увеличивает время синтеза.

Проведенные исследования показали, что полученные фенолформальдегидные смолы обладают сорбционной емкостью к ионам тяжелых металлов. Было определено, что изотермы сорбции соответствуют мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, что подтверждается высоким коэффициентом корреляции: 0,941-0,955. По способности

поглощаться катионы могут быть выделены в следующий ряд:



Таким образом, подобное применение отходов кожевенного производства позволяет утилизировать отходы кожевенного производства и избежать сжигания и захоронения, а также очистить сточные воды от ионов тяжелых металлов.

Литература

1. Чикенева И.В. Последствия влияния тяжелых металлов на окружающую среду в зоне воздействия промышленных предприятий // Концеп. 2013. № 12. С. 66 – 70.
2. Николайкин Н.Н. Николайкина Н.Е. Мелихова Д.П. Экология: учебник для ВУЗОВ. 3-е изд. М. Дрофа 2004, 624 с.
3. Шестов А.В. Технологии переработки отходов кожевенного производства // Инновационная экономика: перспективы развития и совершенствования. 2016. № 8 (18). С. 179 – 184.
4. Кравченя Г.Н., Кордикова Е.И., Спиглазов А.В. Направления и возможности переработки отходов кожевенного производства // Труды БГТУ. 2017. Серия: 2. № 2. С. 220 – 226.
5. Биштаков Р.Б., Гарифуллина Р.А., Садыкова Г.У., Ломакин С.П., О коллагене и гидролизатах коллагена дермы // Электронный журнал «Столица Науки». Февраль 2021. № 2 (31).
6. Гэрет Рис Коллинз, Кристофер Рэймонд Джоунс, Роберт Эрик Тэлбот, Джейн Уилльямз, Мохсен Закихани Способ дубления кожи. Патент EA001976B1 МПК C14C3/02.
7. Моисеева Л.В., Кухарчик М. М., Шалабанова И.А., Бельник Е.А. Способ переработки коллагеносодержащего материала. Патент RU2002805. МПК C14C C08H.
8. Биштаков Р.Б., Ломакин С.П., Просочкина Т.Р. Способ получения слабокислых селективных сорбционных и ионообменных материалов. Патент RU2759524 МПК B01J C08H.

References

1. Chikeneva I.V. Posledstviya vliyaniya tyazhelyh metallov na okruzhayushchuyu sredu v zone vozdeystviya promyshlennyh predpriyay. Koncept. 2013. № 12. S. 66 – 70.
2. Nikolajkin N.N. Nikolajkina N.E. Melihova D.P. Ekologiya: uchebnik dlya VUZOV. 3-e izd. M. Drofa 2004, 624 s.
3. Shestov A.V. Tekhnologii pererabotki othodov kozhevennogo proizvodstva. Innovacionnaya ekonomika: perspektivy razvitiya i sovershenstvovaniya. 2016. № 8 (18). S. 179 – 184.
4. Kravchenya G.N., Kordikova E.I., Spiglazov A.V. Napravleniya i vozmozhnosti pererabotki othodov kozhevennogo proizvodstva. Trudy BGTU. 2017. Seriya: 2. № 2. S. 220 – 226.

5. Bishtakov R.B., Garifullina R.A., Sadykova G.U., Lomakin S.P., O kollagene i gidrolizatah kollagena dermy. Elektronnyj zhurnal «Stolica Nauki». Fevral' 2021. № 2 (31).
6. Geret Ris Kollinz, Kristofer Rejmond Dzhouns, Robert Erik Telbot, Dzhejn Uill'yamz, Mohsen Zakihani Sposob dubleniya kozhi. Patent EA001976V1 MPK S14S3/02.
7. Moiseeva L.V., Kuharchik M. M., SHalabanova I.A., Bel'nik E.A. Sposob pererabotki kollagenosoderzhashchego materiala. Patent RU2002805. MPK S14S S08N.
8. Bishtakov R.B., Lomakin S.P., Prosochkina T.R. Sposob polucheniya slabokislyh selektivnyh sorbcionnyh i ionoobmennyyh materialov. Patent RU2759524 MPK B01J C08H.

КОРРЕЛЯЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАССЕЯННОГО ГАЗА В КРИОЛИТОЗОНЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

*Науменко В.О., инженер,
Заватский М.Д., кандидат геолого-минералогических наук, профессор,
Тюменский индустриальный университет,
Белоносов А.Ю., кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник,
Тюменский индустриальный университет,
Западно-Сибирский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики
Сибирского отделения Российской академии наук,
Пономарев А.А., ассистент,
Тюменский индустриальный университет*

*Работа выполнена в рамках проекта «Цифровой керн» в Западно-Сибирском
межрегиональном научно-образовательном центре мирового уровня*

Аннотация: состав рассеянного газа криолитозоны Западной Сибири характеризуется неоднородностью распределения углеводородных и неуглеводородных компонентов как по площади, так и по разрезу. Данная работа проведена для оценки влияния литологического состава на следующие показатели: метан и его гомологи, олефины и водород. Анализ основан на хроматографическом анализе 199 проб, отобранных из 6 скважин. Выбран профиль скважин широтного распространения для того, чтобы захватить как можно большее разнообразие в литологии в пределах участка работ. Пробы отобраны на участке, расположенном в пределах многопластового газоконденсатного месторождения в Надымском районе Ямало-Ненецкого автономного округа в зоне сплошного залегания многолетнемерзлых пород (ММП). Для минимизации влияния внешних факторов на полученные данные для исследования был использован керн неглубоких скважин, который проходил дегазацию и дальнейший хроматографический анализ для определения углеводородных компонентов от C₁ до C₈, а также неуглеводородных газов: водорода, углекислого газа и гелия. За основу работы были взяты результаты по водороду, олефинам, метану и его гомологам до C₇. Построены схемы корреляции на основе литологического состава, а затем по содержанию отдельных компонентов в скважинах, произведена межскважинная корреляция с распределением показателей. В результате выяснилось, что практически всегда на границе литологических разностей значения газосодержания понижаются, причем падение значений на границах пластов различного состава никак не влияет на распределение компонентов в пределах отдельных пропластков, то есть они не накапливаются в значительном количестве, то данное явление не попадает под понятие «геохимический барьер» в связи с чем предлагается понятие «геохимического экрана».

Ключевые слова: *рассеянные газы, многолетнемерзлые породы, геохимические исследования, литологическая неоднородность*

CORRELATION OF HYDROCARBON AND NON-HYDROCARBON COMPONENTS OF DISPERSED GAS IN THE PERMAFROST ZONE OF WESTERN SIBERIA

*Naumenko V.O., Engineer,
Zavatskiy M.D., Candidate of Geological and Mineralogical Sciences (Ph.D.), Professor,
Industrial University of Tyumen,
Belonosov A.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Senior Research Officer,
Industrial University of Tyumen,
West Siberian Branch of the Institute of Petroleum Geology and Geophysics
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ponomarev A.A., Assistant Professor,
Industrial University of Tyumen*

Abstract: *the composition of dispersed gas in the permafrost zone of Western Siberia characterized by the heterogeneity of the distribution of hydrocarbon and non-hydrocarbon components both over the area and along the section. This work carried out to assess the influence of the lithological composition on the following indicators: methane and its homologues, olefins and hydrogen. The analysis is based on a chromatographic analysis of 199 samples taken from 6 wells. A latitudinal well profile selected to capture as much diversity in lithology as possible within the work area. Samples taken at a site located within a multi-layer gas condensate field in the Nadymsky district of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug in the zone of continuous permafrost (PFR). To minimize the influence of external factors on the data obtained, a shallow well core used for the study, which underwent degassing and further chromatographic analysis to determine hydrocarbon components from C1 to C8, as well as non-hydrocarbon gases: hydrogen, carbon dioxide and helium. The work based on the results on hydrogen, olefins, methane and its homologues up to C7. Correlation schemes built based on the lithological composition, and then on the content of individual components in the wells, an inter-well correlation made with the distribution of indicators. As a result, it turned out that almost always at the boundary of lithological differences, the gas content values decrease, and the drop in values at the boundaries of layers of different composition does not affect the distribution of components within individual layers, that is, they do not accumulate in a significant amount, this phenomenon does not fall under the concept "geochemical barrier" in connection with which the concept of "geochemical screen" is proposed.*

Keywords: *diffuse gases, permafrost, geochemical research, lithological heterogeneity*

Введение

Геохимические методы – один из наиболее широко используемых способов поисков полезных ископаемых во всем мире, так как они результативны и универсальны в отношении самых раз-

личных геологических обстановок. Практически любое полезное ископаемое сопровождается ореолами рассеивания основного элемента и элементов-спутников в различных природных средах

(геосферах) и может быть обнаружено геохимическими методами поиска (ГМП) [2, 5, 6].

На состав газа в верхней части разреза (ВЧР) оказывают влияние различные факторы. Химико-диагенетические процессы приводят к повышенной неоднородности распределения химических элементов в почвах, подпочвенной атмосфере и снеге [3].

Также, на состав влияют влажность почвы, наличие ледяных пропластков, биологическая активность. Те или иные факторы оказывают большее влияние на разные компоненты: влажность почвы больше влияет на содержание метана [9], биологическая активность оказывает влияние как на содержание метана [12], так и олефинов и водорода [11]. Наличие ледяных пропластков в совокупности с другими факторами (термодинамический режим, наличие каналов миграции, либо микробиологической активности) обуславливает вероятность нахождения метана в форме газовых клатратов [13, 14].

Исследуемый участок работ расположен пределах сплошного залегания ММП. Подобные участки вызывают повышенный интерес в связи со сложностью в обнаружении структур сейсморазведкой, что сказывается на стоимости поисковых работ [4]. Получение априорной информации для повышения качества интерпретации сейсморазведочных данных по результатам неглубокого бурения упростит задачу идентификации мерзлого состояния горных пород и сейсмогеокриологических границ [10]. Такой информацией может стать распределение рассеянных газов в породах ВЧР. Целью данного исследования является выяснение особенностей, возможных закономерностей и зависимости от литологии показателей углеводородных и неуглеводородных компонентов в верх-

ней части разреза.

Литологическая разнородность пород ВЧР предполагает сменяемость проводящих и экранирующих пород, что может приводить к формированию геохимических барьеров, под которыми понимаются участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов, что приводит к их концентрации [7, 8, 16]. Диагностика и локализация вероятных геохимических барьеров так же являлось одной из целей данной работы.

Объект и методы исследования

Отбор проб проводился на участке, расположенном в пределах месторождения в Надымском районе Ямало-Ненецкого автономного округа в зоне сплошного залегания многолетнемерзлых пород (ММП) мощностью от 300 м до 400 м.

На месторождении залежи газоконденсатные, нефтяные и нефтегазоконденсатные, все они являются литологически ограниченными. Продуктивные толщи сложены в основном аргиллитами, алевролитами и песчаниками, а верхняя часть разреза представлена песчаниками с линзами гравия, четвертичные отложения представлены озёрно-аллювиальными песками, глинами, супесями, суглинками, с включениями гравийно-галечного материала и остатков древесной растительности. В верхнем слое установлены отложения торфяных болот. Верхняя часть разреза на участке содержит многочисленные газовые включения разных размеров, формы и физического состояния (от газовых пузырей разных размеров до газогидратов) [1].

На участке в разные годы были проведены следующие исследования: геохимическая съёмка по снежному покрову, по подпочвенным грунтам,

съёмка с применением пассивных сорберов и бурение колонковых скважин с целью оценки продуктивности конкретных площадей на основе изучения распределения концентраций углеводородов и связанных с ними химических соединений (или элементов) в верхней части разреза (ВЧР).

Так как концентрации УВ в снежном покрове и донных отложениях сильно изменяются во времени в зависимости от внешних условий [17], то наиболее показательной будет геохимическая съёмка по керну колонковых неглубоких скважин. В сезон были пробурены 11 колонковых скважин и отобраны пробы керна с интервалом 0,8 – 1 м. Карта расположения колонковых скважин и профиль разреза скважин представлены на рис. 1. Применялась технология непрерывного выноса керна с пневматической продувкой для обеспечения сохранности керна. Керна отби-

рался с интервалом в 1 м, привязывался по глубине, маркировался и упаковывался в полиэтиленовую плёнку. В дальнейшем керна хранился в специальном снеговом погребе при постоянной отрицательной температуре для предотвращения разрушения. Далее пробы доставлялись в стационарную химико-аналитическую лабораторию в г.Тюмень, где пробы хранились при постоянной отрицательной температуре в морозильных камерах до проведения анализов. Отобрано 437 образцов керна для проведения хроматографических исследований с целью определения углеводородных компонентов от C₁ до C₈, а также неуглеводородных газов: водорода, углекислого газа и гелия. Дегазация проб проводилась на полевом дегазационном приборе (ПДП) по методу термовакуумной дегазации.

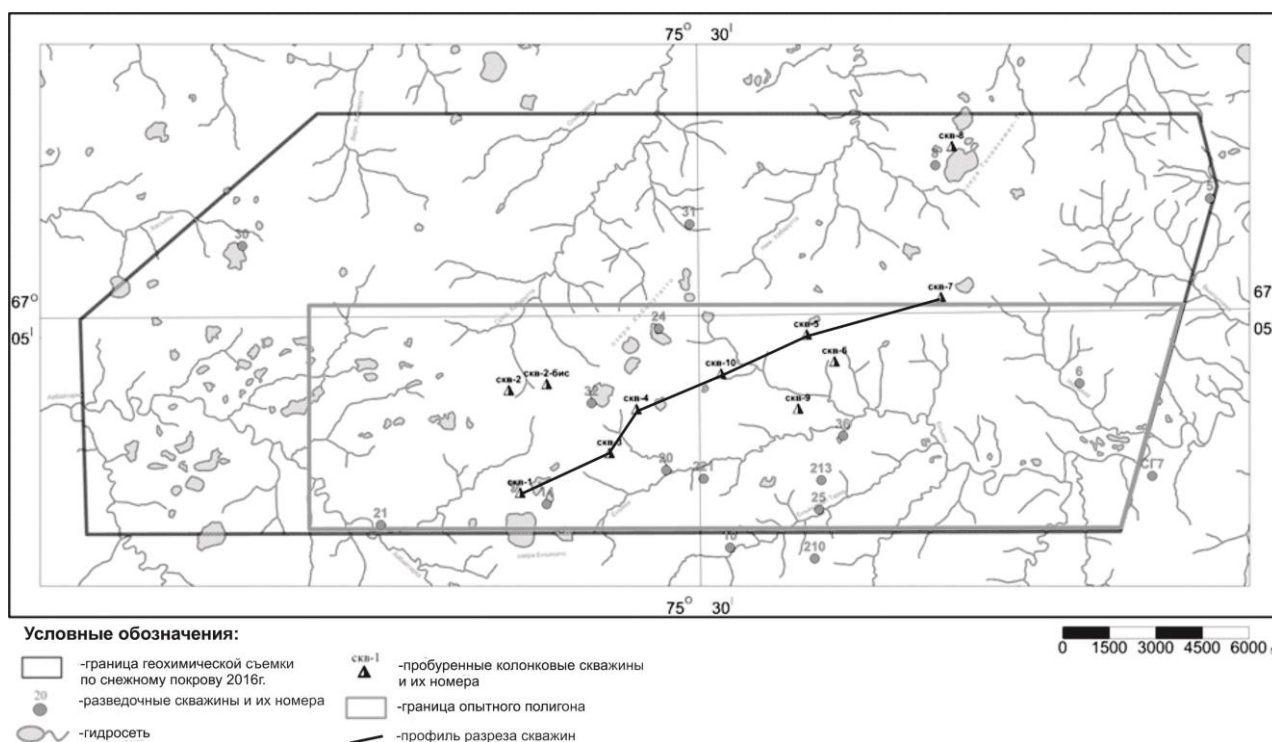


Рис. 1. Карта расположения колонковых скважин и профиля разрезов скважин

Определение газообразных и парообразных УВ проводилось на хроматографе Хром-5 с набивной стальной колонкой длиной 3х3000мм, в качестве сорбента модифицированная окись алюминия 0,25 – 0,5 мм, газ-носитель гелий, питание детектора водород и воздух при изотерме 150 оС. Также использовались аналого-цифровой преобразователь (интерфейс) – «Хроматэк» и программа обработки хроматограмм 2 «Хроматэк-Аналитик».

Для определения неорганических газов использовался хроматограф "Газохром-2000" с порогом чувствительности по горючим газам не более 8×10^{-10} г/мл, по негорючим – 5×10^{-9} г/мл; колонками: а) М ss316 (тип 8) 2м*2мм, HayeSep N 80/100 меш; б) М ss316 (тип 8) 3м*2мм, NaX 60/80 меш; детектирование – детектором по теплопроводности (ДТП) для негорючих газов и термохимическим детектором (ДТХ) для водорода; в качестве газа носителя использовался гелий, анализ проводился при изотерме 80оС;

Калибровка аппаратуры проводилась по поверочной газовой смеси ГСО 10611-2015. Изменение чувствительности детектора в течение рабочего дня контролировалось по отклику на метан атмосферного воздуха.

В пробах определялось содержание следующих компонентов: метан (CH_4), этан (C_2H_6), этилен (C_2H_4) пропан (C_3H_8), пропилен (C_3H_6) изобутан ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$), бутан ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}$), бутен (C_4H_8), изопентаны ($i\text{-C}_5\text{H}_{12}$) в сумме, пентан ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$), изогексаны в сумме ($i\text{-C}_6\text{H}_{14}$), гексан ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), изогептаны в

сумме ($i\text{-C}_7\text{H}_{16}$), гептан ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) изооктаны в сумме ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$), октан ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$), водород (H_2), углекислый газ (CO_2), гелий (He) методом газохроматографического парофазного анализа. Порог определения углеводородных газов не выше 1×10^{-6} % об. по метану, по неуглеводородным – 5×10^{-9} г/мл.

Все полученные хроматограммы обрабатывались в специализированной программе фирмы «Хроматэк». Расчет процентного содержания компонентов производился по ПГС (поверочная газовая смесь), пентан и гексан по бутану с пересчетными коэффициентами ионизации, расчет содержания в грамм на миллилитр – по уравнению Клапейрона-Менделеева. Из грамм/литр через объемы воды и газа в миллиграмм/тонну. Далее проводился статистический анализ по каждому углеводородному компоненту для выявления фоновых и аномальных концентраций.

В программе Excel были построены графики распределения по глубине полученных значений содержания компонентов: метана, суммы гомологов метана (СГМ), водорода и олефинов. Затем, была проведена корреляция по данным показателям на основе межскважинной корреляции по линии скважин №1-№3-№4-№10-№5-№7. (рис. 2). Были рассчитаны коэффициенты корреляции между компонентами рассеянного газа в породах верхней части разреза, также были построены графики распределения компонентов по разрезу каждой скважины отдельно.

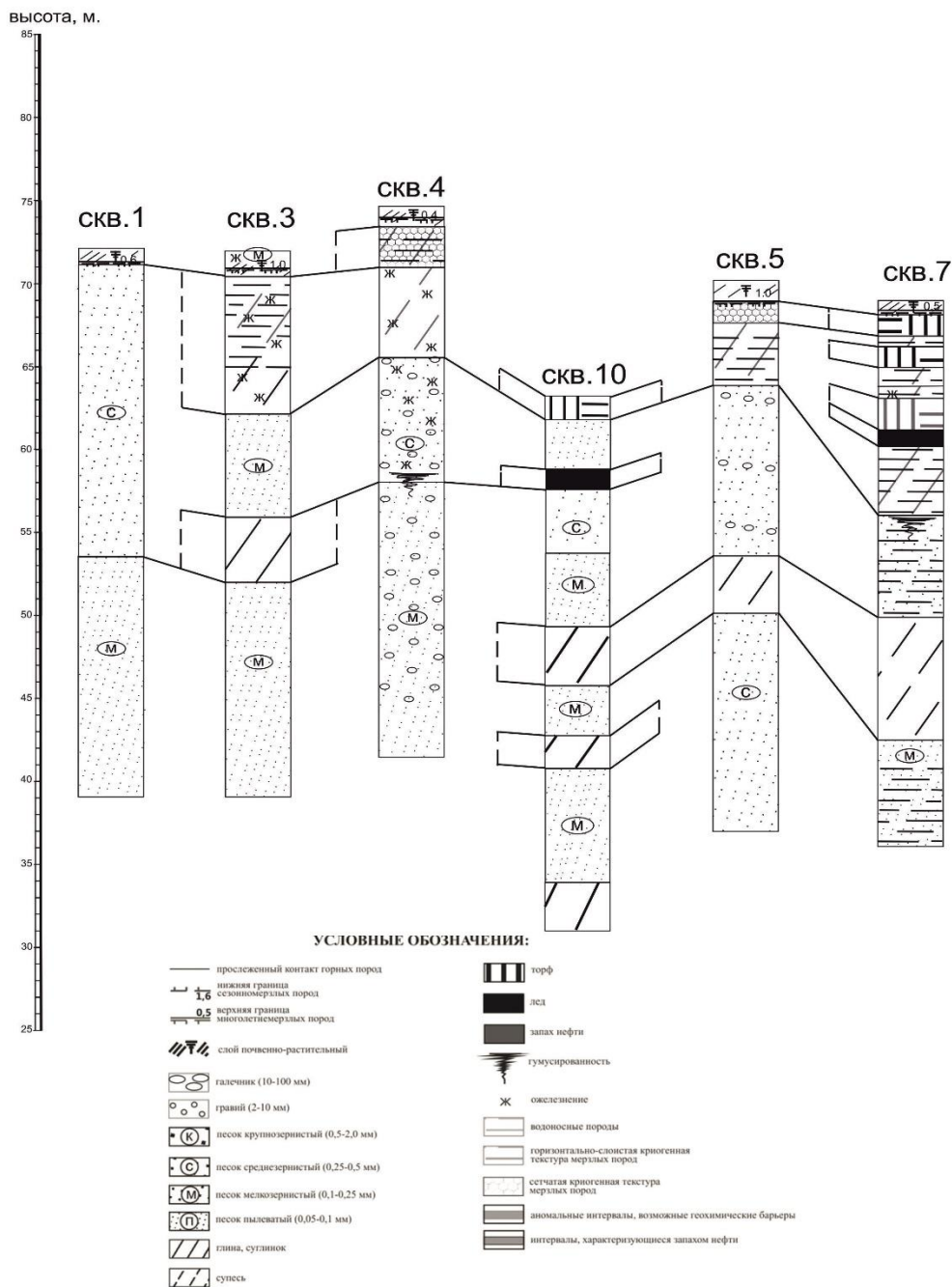


Рис. 2. Корреляция по линии скважин №1-№3-№4-№10-№5-№7

Результаты и обсуждения

Разрез неоднородный, представленный песчаником разной размерности, глиной, торфом, пропластками льда (скважины №7,10). Песчаник и глина находятся в мерзлом состоянии (скважины 5,7, 4 и 3 в пределах от 1,5м до 6-7м), на глубине 16,8м в скважине №4 и 11,5м в скважине №7 вскрыты гумусированные породы.

В скважине №1 (рис. 3) почвенно-

растительный слой характеризуется повышением значений водорода и олефинов до 0,002гр/т, а СГМ до 0,00065гр/т. На границе песчаного слоя значения резко падают, также как и СГМ, метан при этом постоянно растет. Максимальные значения по метану наблюдаются в верхней части среднезернистого песчаного слоя на глубине 3м

(0,0084гр/т), при этом СГМ 0,0018гр/т, а водорода и олефины 0,003гр/т и 0,00031гр/т соответственно. Метан хорошо коррелирует с СГМ ($r=0,9$ с этаном, 0,85 с пропаном, 0,74 с бутаном и 0,6 с пентаном, наблюдается понижение коэффициента корреляции с ростом длины цепи.

На границе среднезернистого и мелкозернистого песчаника наблюдается повышение значений

метана до 0,0015гр/т, СГМ 0,00051гр/т, а непосредственно над границей повышение водорода до 0,003гр/т и олефинов до 0,00015гр/т. На границе слоев показатели водорода и олефинов падают.

По разрезу слоя мелкозернистого песчаника наблюдается максимальное значение метана 0,0086гр/т при СГМ 0,0011гр/т, водорода 0,004гр/т и олефинов 0,00024гр/т.

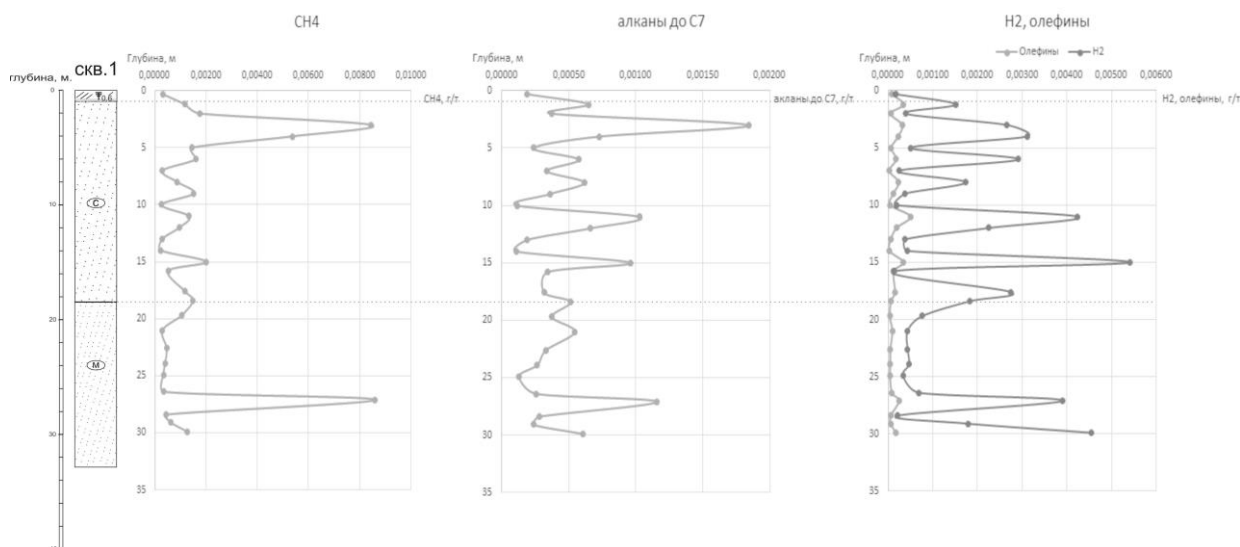


Рис. 3. Распределение метана, СГМ, олефинов и водорода по разрезу скважины №1

В скважине № 3 (рис. 4) почвенно-растительный слой представлен ожелезненными глинами. В пределах этого слоя видны максимальные концентрации метана до 0,638гр/т. В верхней части следующего мерзлого слоя глин с ожелезнением при понижении концентраций метана и СГМ наблюдается совместное увеличение водорода и олефинов (до 0,029гр/т и 0,0016гр/т соответственно). Здесь хорошо прослеживается геохимический экран, а концентрации метана связаны с деятельностью бактерий.

На границе мерзлых глин и глин наблюдается повышение метана до 0,16гр/т, при понижении СГМ, водорода и олефинов.

Далее по разрезу метан не превышает 0,007гр/т, единичное повышение до 0,017гр/т происходит только в нижней части разреза. На глубине 9,4м

СГМ составляет максимальное значение по разрезу 0,005гр/т, при этом наблюдаются повышенные значения водорода до 0,026гр/т и максимальное значение олефинов 0,005гр/т ближе к границе перехода глин к мелкозернистому песчанику.

В пределах песчаного слоя значения метана пониженные, а СГМ, водород и олефины имеют средние значения (до 0,00065гр/т и 0,008гр/т и 0,001гр/т соответственно). На границе перехода к глинам все значения резко падают. В верхнем слое глин на глубинах 16,2-17,6м СГМ повышаются до 0,0014гр/т, водород 0,003гр/т и олефины 0,00021гр/т. На границе глин и следующего песчаного слоя значения снова падают, возрастая лишь в верхней части песчаника на глубине 20,7м. На этой глубине максимальное значение СГМ составляет 0,0014гр/т, водорода 0,003гр/т, а олефины 0,0001гр/т.

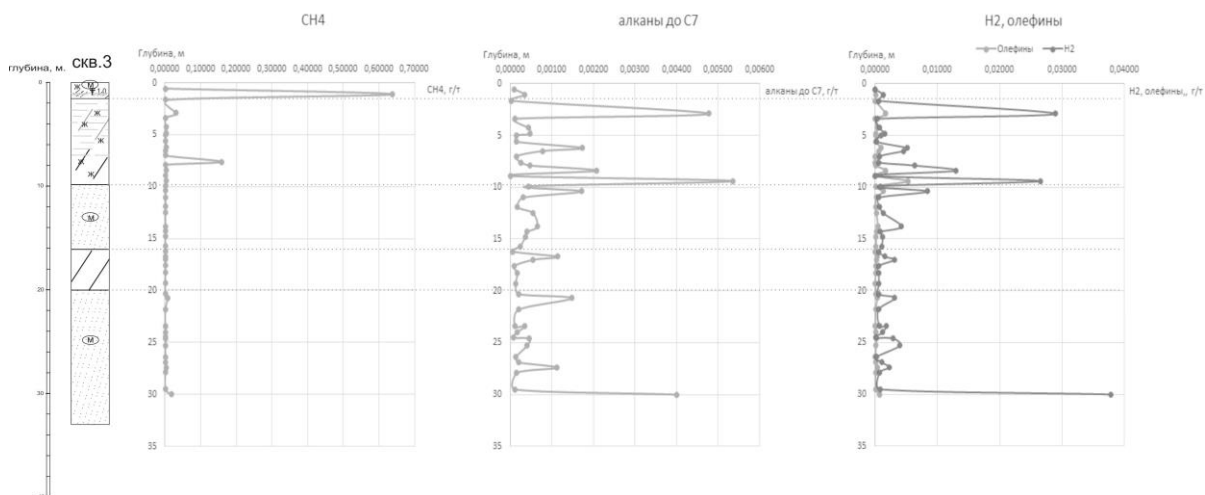


Рис. 4. Распределение метана, СГМ, олефинов и водорода по разрезу скважины №3

В скважине №4 (рис. 5) на глубинах от 1,5м до 4м вскрыты мерзлые породы, которые характеризуются падением концентраций метана и СГМ, увеличением олефинов и водорода.

Следующим слоем вскрыта ожелезненная глина, ближе к 7,8 м наблюдается резкое увеличение метана до 0,012гр/т, СГМ до 0,0064гр/т, водород достигает здесь максимальных значений по разрезу до 0,013гр/т, а олефины до 0,0036гр/т. На границе глины и песчаника все значения падают. Следующий песчаный ожелезненный слой с гравиом характеризуется двумя максимумами повы-

шений СГМ, метана, олефинов и водорода. Граница с мелкозернистым песчаником гумусированна, наблюдается небольшое повышение концентраций метана и СГМ.

В пределах мелкозернистого песчаного слоя метан достигает значений 0,014гр/т, СГМ 0,0036 гр/т, водород 0,006гр/т, а олефины 0,00044гр/т. В общем по разрезу скважины №4 хорошая корреляция метана, СГМ, олефинов и водорода. В данной скважине отчетливо видны границы геохимических экранов, приуроченных к смене пород по разрезу.

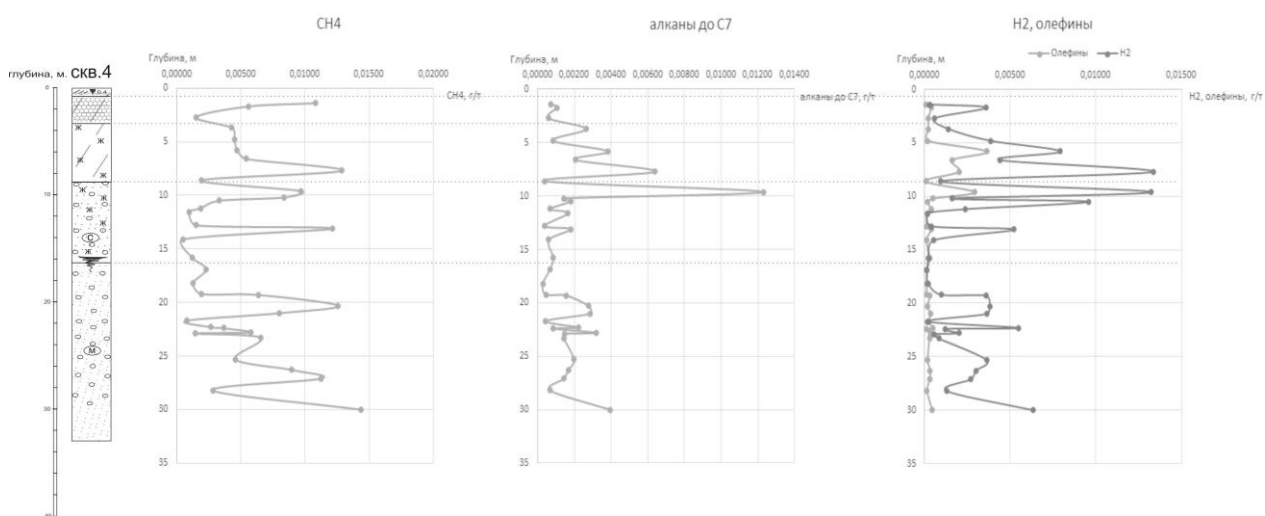


Рис. 5. Распределение метана, СГМ, олефинов и водорода по разрезу скважины №4

В скважине №10 (рис. 6) в верхнем торфяном слое повышение значений метана до максимальных по скважине 0,05гр/т. СГМ имеют пониженные значения, как олефины и водороды. На границе торфяного и следующего песчаного слоя наблюдается резкое падение значений метана и незначительное повышение СГМ, водорода и олефинов. В следующем песчаном слое метан возрастает до 0,03гр/т, в середине пропластка на глубине 3,3 м значения олефинов 0,0014гр/т, водорода 0,0013 гр/т, а СГМ 0,0027гр/т. На границе песчаного и ледяного пропластков наблюдается падение значений метана, СГМ и олефинов, при этом водород повышается до 0,002гр/т. В слое льда на глубинах 4,5-5,5м СГМ имеют средние значения, метан повышается до 0,009гр/т на границе льда и следующего песчаного слоя, при этом водород и олефины имеют значения 0,001 гр/т и 0,0008 гр/т соответственно. В верхней части песчаника значения метана падают до 0,0029гр/т при одновременном повышении водорода до 0,007гр/т. Олефины имеют средние постоянные значения 0,0019гр/т на глубинах 5,5-9м в пределах песчаника. Ближе к переходу от среднезернистого к мелкозернистому песчанику падают значения олефинов, водорода и метана. В верхней части мелкозернистого песча-

ника метан составляет минимальные значения по скважине 0,0002гр/т и СГМ 0,0001гр/т. При этом значения водорода повышаются до 0,0045гр/т. Далее до глиняного слоя СГМ, метан, водород и олефины растут, достигая значений по метану 0,03гр/т, по СГМ максимальное 0,01гр/т и водороду и олефинам 0,025 и 0,004гр/т соответственно в середине глиняного пропластка. На границе глин и песчаника на глубине 17,5м значения метана, СГМ, водорода и олефинов резко падают. В верхней части песчаного слоя значения метана возрастают до 0,005гр/т, также повышается сумма гомологов метана до 0,002гр/т, водород до 0,01гр/т, а олефины в пределах 0,0005гр/т. В следующем глиняном пропластке все значения падают, только в подошве мелкозернистого песчаника значения метана достигают 0,011гр/т, СГМ 0,016гр/т, водорода 0,02гр/т и олефинов 0,002гр/т. К границе песчаника и глины значения снова падают, минимальные в кровле глиняного слоя на глубине 30м метан 0,0007гр/т, СГМ 0,0001гр/т, олефины 0,0003гр/т и водород 0,004гр/т. В середине глиняного слоя наблюдается повышение СГМ до 0,01гр/т при стабильном метане 0,003гр/т, олефинов 0,003гр/т и водороде 0,004гр/т.

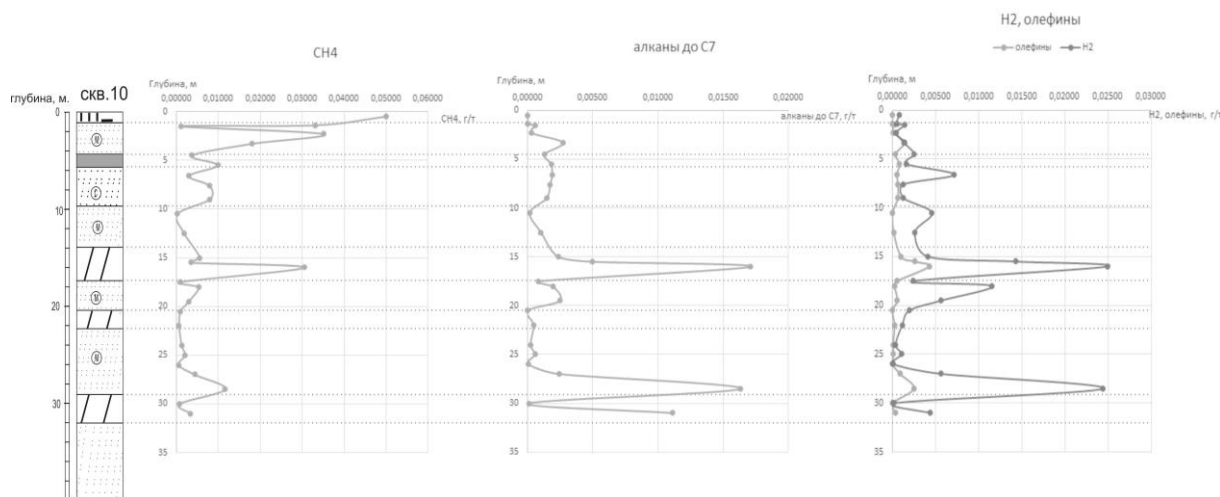


Рис. 6. Распределение метана, СГМ, олефинов и водорода по разрезу скважины №10

В скважине №5 (рис. 7) на глубине 1-2 м в мерзлых породах видно совместное увеличение концентраций метана, СГМ, олефинов и водорода. В нижележащих мерзлых глинах резкое увеличение значений на глубине 3-4м.

В данной скважине отчетливо видны границы геохимических экранов, приуроченных к смене пород по разрезу. В пределах песчаника с гравием значения постоянно изменяются в пределах: по метану от 0,0057гр/т до 0,0087 гр/т, по СГМ достигают минимальных значений по разрезу от

0,00031гр/т до 0,002гр/т, по водороду от 0,001 до 0,003гр/т и олефинам от 0,00007 до 0,00065гр/т.

Следующий пропласток относится к глинам, где мы наблюдаем средние значения по разрезу. Увеличение концентраций происходит на границе глин и среднезернистого песчаника. На глубине 26,1 м метан резко уменьшается, в то время как СГМ достигает максимальных значений 0,015 гр/т. Вместе с увеличением концентраций СГМ происходит увеличение концентраций олефинов и водорода до 0,0011 и 0,049 гр/т соответственно.

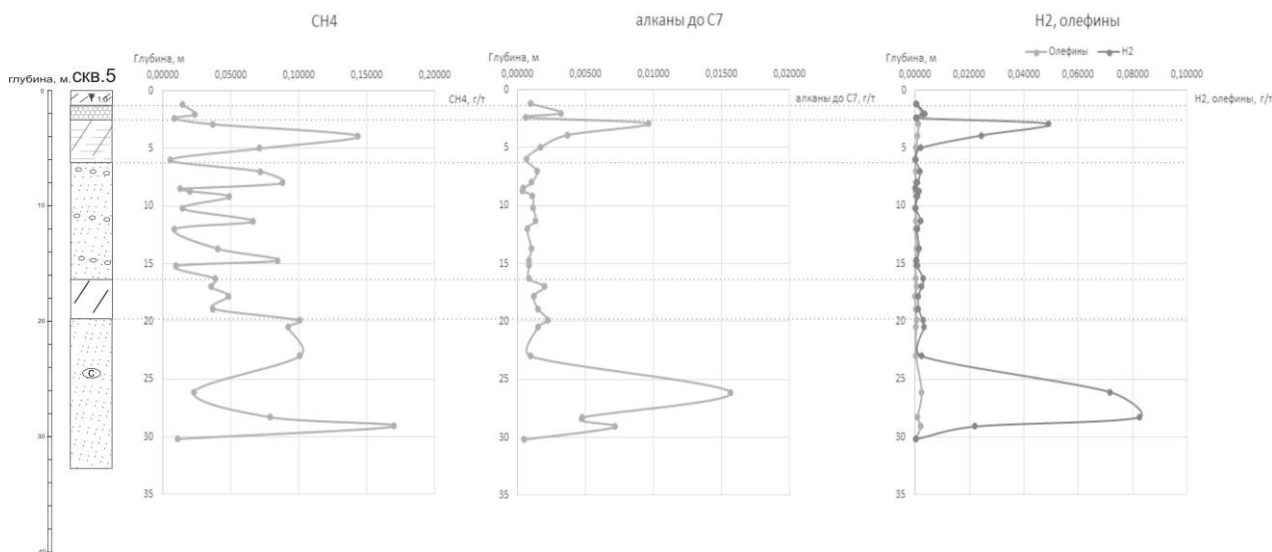


Рис. 7. Распределение метана, СГМ, олефинов и водорода по разрезу скважины №5

В скважине №7 (рис. 8) заметное увеличение количества метана непосредственно над вскрытым ледяным пропластком, что объясняется наличием торфяного пропластка. На тех же глубинах начинается прирост значений концентраций СГМ. Увеличение концентраций метана, СГМ и водорода наблюдается и в вышележащем торфяном слое. В нижележащем глиняном мерзлом слое наблюдаются повышенные концентрации СГМ, а также совместное повышение распределения метана и водорода.

На гумусированном участке происходит падение концентраций всех компонентов, ниже по разрезу наблюдаются максимумы содержаний олефинов и водорода, СГМ, в подошве мерзлого песчаника. Видно совместное распределение метана, СГМ и водорода в середине глиняного пропластка на глубине 18м, их же значения к подошве уменьшаются, затем повышаются в кровле водоносного песчаника.

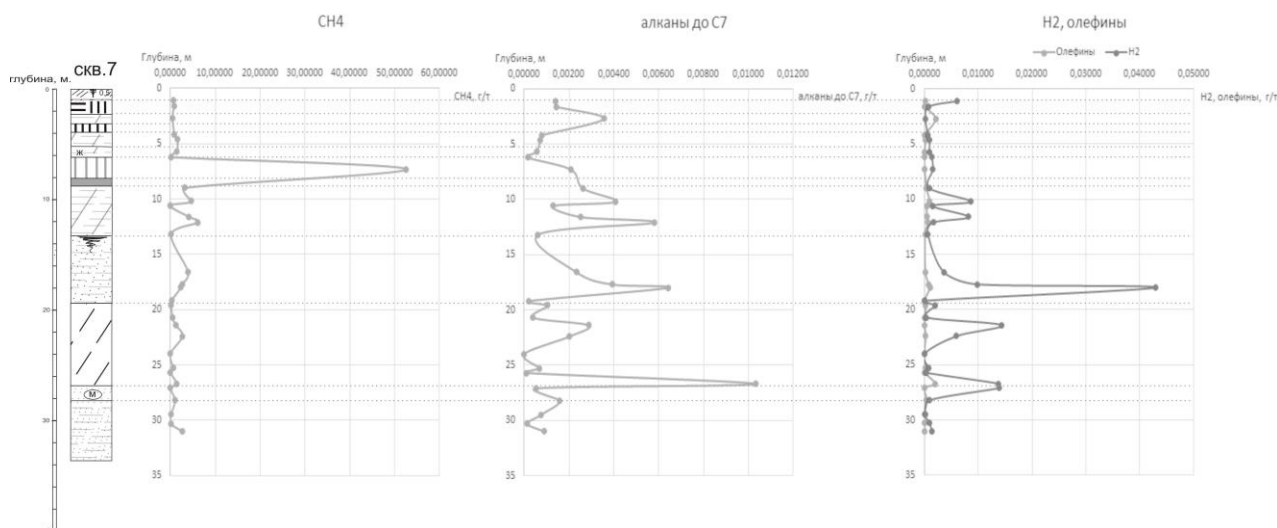


Рис. 8. Распределение метана, СГМ, олефинов и водорода по разрезу скважины №7

В пределах одного литологического слоя на разных глубинах в разных скважинах наблюдается похожее распределение метана, его гомологов, олефинов и водорода.

Можно заметить тенденцию к падению значений ближе к границе литологических разностей. Повышение значений метана в скважинах №1 и №4 на глубине 17-18,5м объясняется тем, что граница условная, так как вся нижняя часть (а в скважине №1 вся толща) представлена песчаником, с разницей только в размерности частиц. В скважине №5 минимальное смещение по границе можно объяснить возможной погрешностью в

определении толщины глинистого слоя, так как СГМ и метан здесь имеют совместное повышение значений содержания, а непосредственно на 0,4м ниже происходит падение значений. В скважинах №10,5 и 7 в нижнем глинистом пропластке совместное повышение содержания метана в середине слоя, при этом к подошве повышение до 0,1 гр/т и 1,4гр/т в скважинах №5 и 7 соответственно при падении до 0,0008гр/т в 10 скважине. В скважине №7 наблюдаем повышение значений СГМ до максимума 0,01гр/т и водорода до 0,014гр/т на границе глиняного и песчаного слоев. Однако, мы наблюдаем на этой же глубине повышение этих

же компонентов в соседних скважинах №10 и №7 в пределах песчаного слоя, что может указывать опять же на ошибку в определении толщины глиняного пропластка в 7 скважине, либо же накопление СГМ, олефинов и водорода не зависит от литологии на данном участке.

По гомологам метана также тенденция к понижению значений на границе пластов, кроме скважин №1, №4 и №5 на глубинах 18,5м, 16,3м и 20м соответственно, здесь значения гомологов, как и метана, повышаются. Схожая картина в распределении олефинов и водорода. Так же в скважинах №1 и №5 на тех же глубинах повышенные значения, с той разницей, что водород в 1 скважине идёт на понижение.

Выводы

Повышение значений показателей метана, СГМ, олефинов и водорода наблюдаются как в кровлях, так и в подошвах пластов. Повышение в

скважине №1 объясняется тем, что граница пластов проведена на основании изменения размерности песчаника, учитывая, что на границе всех пластов значения метана, СГМ, водорода и олефинов понижаются, в 5 скважине повышение можно объяснить вероятной ошибкой в определении толщины глинистого слоя, так же как и в скважине №7, либо же накопление газовых компонентов здесь обусловлены не литологическими факторами.

В ходе исследования выяснилось, что значения содержания метана, СГМ, водорода и олефинов падают на границе пластов различного состава, однако это никак не влияет на распределение компонентов в пределах отдельных пропластков, то есть они не накапливаются в значительном количестве, поэтому данное явление на попадает под понятие «геохимический барьер», и к таким обстановкам более применимо понятие «геохимический экран».

Литература

1. Белоносов А.Ю., Шешуков С.А., Кудрявцев А.Е. и др. «Поверхностные геохимические исследования в объеме 450 кв.км на Санской площади (Песцовый лицензионный участок)», Отчёт по Договору No. 242-16 от 25 января, 2016 г. ЗСФ ИНГГ СО РАН
2. Ворошилов В.Г. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-во Томского Политехнического Университета. Томск, 2011. 104 с.
3. Sobolev I.S., Bredikhin N.P., Bratec T., Falk A.Y., Tolkachev O.S., Rikhvanov L.P., Tishin P.A. Chemical diagenesis in near-surface zone above oil fields in geochemical exploration // Applied Geochemistry. 2018. № 95. P. 33 – 44. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.05.005
4. Бевзенко Ю.П. Многоуровневая высокоточная сейсморазведка в районах развития многолетней мерзлоты: дис. ... докт. геолого-минерал. наук. Тюмень, 2004.
5. Cunningham K.I., Roberts A.A. Helium and C1-C3 Hydrocarbon Concentrations in Permafrost Ice, Marsh Creek Area, Arctic National Wildlife Refuge, Alaska US. Geological Survey. 1988. (No. 88-1). <https://doi.org/10.3133/ofr881>
6. Paré M.C., Bedard-Haughn A. Landscape-scale N mineralization and greenhouse gas emissions in Canadian Cryosols // Geoderma. 2012. № 189. P. 469 – 479. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.06.002
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1966. 496 с.

8. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
9. Sechman H., Dzieniewicz M. Influence of soil moisture on the results of surface geochemical survey applied to petroleum exploration // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2007. № 56 (4). P. 267 – 282. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.09.007>
10. Скворцов А.Г., Садуртдинов М.Р., Царев А.М. Сейсмические критерии идентификации мерзлого состояния горных пород // *Криосфера Земли*. 2014. № 18 (2). С. 83 – 90.
11. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: a review // *Catalysts*. 2017. № 8. (1). P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
12. Rivkina E., Shcherbakova V., Laurinavichius K., Petrovskaya L., Krivushin K., Kraev G., ... & Gilichinsky D. Biogeochemistry of methane and methanogenic archaea in permafrost // *FEMS microbiology ecology*. 2007. № 61 (1). P. 1 – 15. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00315.x>
13. Чувилин Е.М., Давлетшина Д.А., Лупачик М.В. Гидратообразование в мерзлых и оттаивающих метанонасыщенных породах // *Криосфера Земли*. 2019. № 23 (2). С. 50 – 61.
14. Якушев В.С., Перлова Е.В., Махонина Н.А., Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Газовые гидраты в отложениях материков и островов // *Российский химический журнал*. 2003. № 47 (3). С. 80 – 90.
15. Косков В.Н., Косков Б.В. Геофизические исследования скважин и интерпретация данных ГИС: учеб. пособие. Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. 317 с.
16. Huang B., Gong Z. Geochemical barriers and element retention in soils in different landscapes of the Tianshan Mountain area, Xinjiang, China // *Geoderma*. 2005. № 126 (3-4). P. 337 – 351. DOI:10.1016/j.geoderma.2004.10.008
17. Тимшанов Р.И., Белоносов А.Ю., Шешуков С.А. Применение геохимической съемки на разных стадиях геолого-разведочных работ // *Геология нефти и газа*. 2018. № 3. С. 103 – 109.

References

1. Belonosov A.Ju., Sheshukov S.A., Kudrjavcev A.E. i dr. «Poverhnostnye gazohimicheskie issledovanija v ob#eme 450 kv.km na Sanskoj ploshhadi (Pescovyj licenzionnyj uchastok)», Otchjot po Dogovoru No. 242-16 ot 25 janvarja, 2016 g. ZSF INGG SO RAN
2. Voroshilov V.G. Geohimicheskie metody poiskov mestorozhdenij poleznyh iskopaemyh. Izd-vo Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta. Tomsk, 2011. 104 s.
3. Sobolev I.S., Bredikhin N.P., Bratec T., Falk A.Y., Tolkachev O.S., Rikhvanov L.P., Tishin P.A. Chemical diagenesis in near-surface zone above oil fields in geochemical exploration. *Applied Geochemistry*. 2018. № 95. P. 33 – 44. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.05.005
4. Bevzenko Ju.P. Mnogourovnevaja vysokotochnaja sejsmorazvedka v rajonah razvitija mnogoletnej merzloty: dis. ... dokt. geologo-mineral. nauk. Tjumen', 2004.
5. Cunningham K.I., Roberts A.A. Helium and C1-C3 Hydrocarbon Concentrations in Permafrost Ice, Marsh Creek Area, Arctic National Wildlife Refuge, Alaska US. Geological Survey. 1988. (No. 88-1). <https://doi.org/10.3133/ofr881>

6. Paré M.C., Bedard-Haughn A. Landscape-scale N mineralization and greenhouse gas emissions in Canadian Cryosols. *Geoderma*. 2012. № 189. P. 469 – 479. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.06.002
7. Perel'man A.I. *Geohimija landshafta*. M.: Vysshaja shkola, 1966. 496 s.
8. Perel'man A.I., Kasimov N.S. *Geohimija landshafta*. M.: Astreja-2000, 1999. 768 s.
9. Sechman H., Dzieniewicz M. Influence of soil moisture on the results of surface geochemical survey applied to petroleum exploration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2007. № 56 (4). P. 267 – 282. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.09.007>
10. Skvorcov A.G., Sadurtdinov M.R., Carev A.M. Sejsmicheskie kriterii identifikacii merzlogo sostojanija gornyh porod. *Kriosfera Zemli*. 2014. № 18 (2). S. 83 – 90.
11. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: a review. *Catalysts*. 2017. № 8. (1). P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
12. Rivkina E., Shcherbakova V., Laurinavichius K., Petrovskaya L., Krivushin K., Kraev G., ... & Gilichinsky D. Biogeochemistry of methane and methanogenic archaea in permafrost. *FEMS microbiology ecology*. 2007. № 61 (1). P. 1 – 15. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2007.00315.x>
13. Chuvilin E.M., Davletshina D.A., Lupachik M.V. Gidratoobrazovanie v merzlyh i ottaivajushhih metanonasysshennyh porodah. *Kriosfera Zemli*. 2019. № 23 (2). C. 50 – 61.
14. Jakushev V.S., Perlova E.V., Mahonina N.A., Chuvilin E.M., Kozlova E.V. Gazovye gidraty v otlozhenijah materikov i ostrovov. *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 2003. № 47 (3). S. 80 – 90.
15. Koskov V.N., Koskov B.V. *Geofizicheskie issledovanija skvazhin i interpretacija dannyh GIS: ucheb. posobie*. Perm': Izd-vo Perm. gos. tehn. un-ta, 2007. 317 s.
16. Huang B., Gong Z. Geochemical barriers and element retention in soils in different landscapes of the Tianshan Mountain area, Xinjiang, China. *Geoderma*. 2005. № 126 (3-4). P. 337 – 351. DOI:10.1016/j.geoderma.2004.10.008
17. Timshanov R.I., Belonosov A.Ju., Sheshukov S.A. Primenenie geohimicheskoj s#emki na raznyh stadijah geologo-razvedochnyh rabot. *Geologija nefi i gaza*. 2018. № 3. S. 103 – 109.