





## Содержание

Введение.....	8
1 Литературный обзор .....	10
1.1 Нефть и развитие методов её переработки .....	10
1.2 Тиофен и его производные .....	13
1.3 Проблемы гидроочистки нефтяных фракций от тиофена и его производных.....	14
1.4 Фуран в процессах нефтепереработки .....	18
1.5 Проблема очистки нефтяного сырья от минеральных солей ....	20
1.6 Влияние водных систем на процессы очистки и переработки нефти .....	21
1.7 Использование методов ИК-спектроскопии в нефтехимии .....	23
2 Экспериментальная часть.....	25
2.1 Измерение ИК-спектров .....	25
2.2 Исследуемые компоненты .....	29
2.3 Кристаллизация жидкого раствора на оптическое окно .....	29
2.4 Добавление воды в кристаллизованную на оптическом окне плёнку .....	30
2.5 ИК-диагностика в тонком слое между окнами жидкой фазы....	32
2.6 Методика проведения неэмпирических квантовохимических расчётов .....	36
3 Обсуждение результатов .....	39
3.1 Исследование водных систем методами ИК-спектроскопии ....	39
3.2 Исследование солей в водных системах .....	42
3.2.1 ИК-спектроскопия.....	42
3.2.2 Квантовохимические расчёты.....	52
3.3 Исследование водных комплексов гетероциклических соединений .....	55
4 Безопасность и экологичность.....	62
4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов .....	62
4.2 Безопасность научно-исследовательской работы .....	63
4.2.1 Безопасность научно-исследовательского технологического процесса и оборудования. ....	63
4.2.2 Электробезопасность. ....	66
4.2.3 Пожарная безопасность. ....	68

					<b>ВКР-НГТУ-М18ХТЭ-000-20</b>			
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>				
Разраб.		Капустин Р.В.		30.06.20	<b>ИК-спектральный контроль экстракции комплексов с водой органическими растворителями</b>	<i>Литера</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
Пров.		Гринвальд И.И.		30.06.20			6	85
Н. Контр.		Бажан Л.И.		30.06.20				
Утв.		Михаленко М.Г.		30.06.20				

4.3	Производственная санитария .....	70
4.3.1	Микроклимат в производственных помещениях. ....	70
4.3.2	Расчёт местной вытяжной вентиляции. ....	71
4.3.3	Производственное освещение.....	72
4.4	Экологическая экспертиза .....	72
4.4.1	Характеристика используемых вредных веществ. ....	72
4.4.2	Техническое решение по защите окружающей среды .....	74
5	Экономическая часть .....	77
5.1	Затраты на материалы и химикаты для экспериментов .....	77
5.2	Затраты для оплаты электроэнергии на эксперименты.....	78
5.3	Затраты на лабораторную посуду .....	78
5.4	Заработная плата исполнителей.....	79
5.5	Амортизация .....	80
5.6	Накладные расходы.....	80
5.7	Сводная смета затрат на НИР .....	81
5.8	Экономическая целесообразность работы.....	81
	Заключение .....	82
	Список использованной литературы .....	83

					<b>ВКР-НГТУ-М18ХТЭ-000-20</b>						
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>	<b>ИК-спектральный контроль экстракции комплексов с водой органическими растворителями</b>						
Разраб.		Капустин Р.В.		30.06.20					<i>Литера</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
Пров.		Гринвальд И.И.		30.06.20						7	85
Н. Контр.		Бажан Л.И.		30.06.20							
Утв.		Михаленко М.Г.		30.06.20							

## Введение

На сегодняшний день нефть является важнейшим природным энергоносителем, который находит применение в транспортной, строительной, сельскохозяйственной, энергетической, продовольственной и других отраслях, имеющих первостепенное значение для существования и развития человеческого общества. Более того, согласно прогнозам, доля нефтехимической промышленности в мировой экономике будет стремительно расти в течение ближайших 20 лет. Несмотря на то, что объём мощности российского сектора по нефтепереработке всё ещё находится на третьем месте в мире, добыча этого ресурса в нашей стране падает с 2008 года. Хотя на территории Российской Федерации и присутствуют значительные запасы нефтяного сырья, большая его часть уже относится к разряду трудноизвлекаемого. По сведениям, которые приводятся Минэнерго, таких запасов в стране 5-6 млрд тонн, а это 50-60% от всех нефтяных ресурсов России. Добыча трудноизвлекаемой нефти требует внедрения принципиально новых технологий как по разработке месторождений, так и по очистке получаемого сырья.

В последнее время в мировых научных исследованиях и публикациях по физической и структурной химии проявляется тенденция отхода от традиционной модели взаимодействий веществ, представляющей нереагентные компоненты системы как независимые и невзаимосвязанные. Вполне обоснованно, с опорой на научные данные, можно говорить о том, что два вещества могут взаимодействовать и образовывать сложные многокомпонентные структуры, даже если классической химической реакции между ними не происходит. Хотя стабильные межмолекулярные кластеры могут формироваться в любой неизолированной системе и оказывать значительное влияние на протекание ряда процессов в ней, зафиксировать и тем более описать их с помощью общепринятых методов анализа веществ не представляется возможным. Одной из немногих технологий, дающих информацию о строении и поведении таких структур, является ИК-спектроскопия.

Целью данной выпускной квалификационной работы (ВКР) магистранта являлась разработка метода обнаружения, выделения и фиксации комплексов хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов, а также тиофена и фурана с водой в тонких слоях, установление их молекулярной структуры в рамках ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов.

В соответствии с целью ВКР были поставлены следующие задачи:

а) разработать метод экстракции органическими растворителями комплексов хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов, а также тиофена и фурана с водой с последующей фиксацией их в тонких кристаллических и аморфных слоях;

б) в рамках ИК-спектральных измерений и неэмпирических квантово-химических расчётов провести моделирование молекулярной структуры комплек-

сов хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов, а также тиафена и фурана с водой;

в) выявить роль переноса атома водорода в механизме образования и особенностях межмолекулярных взаимодействий в комплексах с водой хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов, а также тиафена и фурана.

					ВКР-ИГТУ-М18ХТЭ-000-20	Лист
						9
Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата		

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Нефть и развитие методов её переработки

Существование и развитие человеческого общества неразрывно связано с источниками энергии и исследованием их геологических ресурсов. Источники энергии на планете представлены возобновляемыми и невозобновляемыми ресурсами. Горючие полезные ископаемые относятся ко второму типу. К ним относятся каменный уголь, нефть, природный газ, сланец и торф, из которых первые три используются в настоящее время. На их долю приходится примерно 90% мировой энергетики. Разведанные запасы каменного угля в мире значительны, однако его добыча и использование сопряжены с определёнными трудностями. В первую очередь, это сама добыча угля: разработка открытым методом вызывает разрушение поверхностного слоя на большой площади, в то время как подземные методы разработки трудоёмки и опасны. При сгорании каменного угля в больших количествах выделяется окисленная сера, что приводит к возникновению кислотных дождей и смога. По этой причине два других типа горючих полезных ископаемых – нефть и природный газ – на сегодняшний день имеют основное применение в качестве источников энергии [1].

Нефть является уникальным полезным ископаемым, её экономическое значение для современного мира очень велико. Продукты переработки нефти применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т.д. [2]. Из нефти получают авиационное, автомобильное, дизельное, реактивное, печное и котельное топлива, смазочные масла. В топливном направлении переработки используется 90% всей добываемой нефти. Особенно востребованы в ней светлые нефтепродукты – бензин, дизельное топливо, керосин. В начале XX века бензина, получаемого прямой перегонкой нефти (15%), стало не хватать для всё возрастающих нужд транспортной индустрии. Чтобы увеличить его количество, был разработан процесс термического крекинга, при котором высококипящие фракции нефти при высокой температуре (400-5000°C) расщепляются и в результате образуются молекулы газообразных и жидких углеводородов меньшей молекулярной массы. Таким путём удалось увеличить количество светлых нефтепродуктов, получаемых из нефти. Но бензин, получаемый при термическом крекинге, содержал большое количество непредельных и нормальных парафиновых углеводородов, вследствие чего был нестабильным и низкооктановым. Совершенствование двигателей внутреннего сгорания, особенно повышение степени сжатия карбюраторных двигателей, требовало высокооктановых бензинов, качественных дизельных, реактивных и других топлив. В результате в нефтеперерабатывающей промышленности всё большее значение стали приобретать вторичные методы переработки нефти, преимущественно каталитические. Из числа таких процессов следует отметить: каталитический крекинг, каталитический риформинг (платформинг), гидрокре-

кинг, гидроочистку; такие каталитические процессы, как полимеризация, алкилирование, изомеризация, ароматизация и другие [1].

Начиная с середины XX века, возник новый раздел химии, заложивший научные основы химической, а не топливной переработки нефти – нефтехимия. Если в первой половине XX века промышленность органического синтеза и полимерных материалов базировалась в основном на растительном сырье и продуктах переработки угля, то в настоящее время преобладающим видом сырья являются углеводороды нефти и природного газа. В рамках нефтехимии изучаются процессы получения нефтяных и химических продуктов, а также различных материалов. Под химическими продуктами подразумеваются функциональные производные углеводородов – спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, галоид- и нитропроизводные, а также неорганика – аммиак и водород. Материалы – это пластмассы, каучуки, волокна, моющие средства, душистые вещества, лекарства, средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями. Производство нефтехимической продукции возросло в начале XXI века на 25%. В настоящее время сырьём для таких производств служит 10% от всей перерабатываемой нефти. Основа современной нефтехимии закладывалась путём изучения состава, строения и свойств углеводородов и гетероатомных компонентов нефти ещё такими учёными, как Д.И. Менделеев, В.В. Марковников, М.И. Коновалов, Н.М. Кижнер, Н.Л. Демьянов, Н.Д. Зелинский, Н.Н. Лебедев и А.Н. Несмеянов [1].

Важную роль нефтехимия играет и в решении проблемы питания. По данным ООН, сегодня около 50% населения земного шара не получает достаточного питания. Необходима отрасль, темпы развития которой могли бы обеспечить необходимый прирост производства продуктов питания. Такой отраслью является нефтехимия. Прежде всего, без развития нефтехимии невозможна химизация сельского хозяйства. Основа всех азотистых удобрений – аммиак, а 75% его производится на базе водорода, получаемого из нефтехимического сырья. Большинство средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями получают на основе полупродуктов нефтехимии. Исключительно важное значение имеют открытые ещё в 1957 году микробиологические превращения парафиновых углеводородов нефти в кормовые концентраты, основу которых составляют белки, содержащие 11 незаменимых для живых организмов аминокислот и ряд витаминов группы В. Это так называемые белково-витаминные концентраты (БВК). Использование для микробиологического синтеза белка 2% мировой добычи нефти может удовлетворить потребности в питании двух миллиардов человек. Сейчас такой метод получения кормового белка получил широкое распространение в мире. Добавление аминокислот в корма, в частности метионина, компенсирует их недостаток в белке зерна, потребляемого в пищу. Сейчас примерно 80% всех органических химических продуктов получается на основе нефти и газа. В ближайшие 20-25 лет нефтехимическая промышленность во всем мире будет развиваться опережающими темпами по сравнению с другими отраслями промышленности [1].

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ – 50-100 м<sup>3</sup>/т, воду – 200-300 кг/т, минеральные соли – до 10-15 кг/т, механические примеси. В начальный период эксплуатации месторождения обычно добывается малообводнённая нефть, но по мере её добычи обводнённость увеличивается и достигает 90-98%. Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает её транспортировку и переработку. Механические примеси, состоящие из взвешенных частиц песка, глины, известняка, а также поверхностно-активных соединений нефти, адсорбируясь на поверхности глобул воды, образуют нефтяные эмульсии. На нефтепромыслах сырую нефть из группы скважин подают в трапы-газосепараторы, где за счёт последовательного снижения давления попутный газ отделяют от нефти. Затем газ частично освобождают от увлечённого конденсата в промежуточных приёмниках и направляют на газоперерабатывающий завод. После газо-сепараторов в нефтях остаётся ещё до 4% растворённых газов. В трапах газосепараторов одновременно с отделением газа происходит первичная очистка сырой нефти от механических примесей и основной массы воды. Далее нефть подают в отстойные резервуары, из которых затем направляют на установку подготовки нефти (УПН), включающую процессы её обезвоживания, обессоливания и стабилизации [1].

С точки зрения химии, нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до чёрного цвета со специфическим запахом [2]. В её состав входит около тысячи индивидуальных веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды (более 500 веществ или 80-90% по массе) и гетероатомные органические соединения (4-5%), преимущественно сернистые (около 250 веществ), кислородсодержащие (около 85 веществ), и азотистые (более 30 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворённые углеводородные газы (С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, от десятых долей до 4%), вода (обычно до 10%), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1-4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси. Чистая нефть, не содержащая неуглеводородных примесей, и пресная вода взаимно нерастворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии примесей система нефть–вода образует трудноразделимую смесь [1].

Согласно традиционному подходу, проблема экстракции воды из нефти сводится к устранению веществ, способствующих образованию и стабилизации эмульсий между ними – эмульгаторов. Эмульгаторами, как правило, являются такие полярные вещества в нефти, как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, парафины и церезины, а также различные органические примеси. На установках обезвоживания и обессоливания нефти широко применяются водорастворимые, водонерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Наибольшее применение нашли неионогенные деэмульгаторы. В качестве промышленных деэмульгаторов используются оксиалкенилированные органические соединения, например, оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК), с числом углеродных атомов более 20 [1]. Тем не менее,

согласно современным исследованиям, традиционный подход к обработке систем нефть – вода только как дисперсных, без учёта межмолекулярных взаимодействий, не обеспечивает полноценной очистки. Ниже будет разъяснено, каким образом происходит химическое связывание воды с примесями в нефти, и как, в итоге, это сказывается на качестве переработки сырья.

В настоящее время процесс обезвоживания и обессоливания нефти на производствах осуществляется на установках ЭЛОУ (электрообезвоживающая, обессоливающая установка) в электродегидрататорах, где происходит химическая, электрическая, тепловая и механическая обработка нефтяных эмульсий. Содержание воды в нефти составляет при этом, согласно анализам, от следов до 0,1% [1]. Однако, как будет показано далее, применяемый метод анализа направлен в первую очередь на определение содержания воды суспензированной или эмульсионной, а растворённую воду он не фиксирует [3]. После предварительной подготовки нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы. Здесь продолжается процесс очистки от солей и воды. Первичной переработкой (прямой перегонкой) называется процесс получения нефтяных фракций, различающихся по температуре кипения, без термического распада компонентов нефти. Вторичная переработка предусматривает деструктивные процессы и очистку нефтепродуктов (каталитический крекинг, риформинг, гидрокрекинг, гидроочистку и др.). Эти процессы предназначены для изменения химического состава нефти путём термического и каталитического воздействия [1].

Для правильного выбора метода переработки нефти и составления материальных балансов некоторых процессов необходимо знать элементный состав нефти – содержание отдельных химических элементов, выраженное в процентах по массе. Анализ нефтей различных месторождений показал, что их элементный состав меняется мало. Основными элементами, составляющими нефть, являются углерод и водород: С – 83-87%, Н – 11,5-14%. Из других элементов в состав нефти в заметных количествах входят сера, азот и кислород. Хотя массовое содержание серы, кислорода и азота в нефти невелико и в сумме редко превышает 3-4%, на каждую единицу массы этих элементов приходится 15-20 единиц массы углеводородных радикалов, откуда на долю углеводородной части нефти приходится только 40-50% от общей массы нефти. Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок для очистки нефти и полученных из неё продуктов; очистка всегда связана со значительными затратами энергии, реактивов, времени и рабочей силы, а некоторые её способы – также и с потерей ценных продуктов и загрязнением окружающей среды [1,4].

## 1.2 Тиофен и его производные

Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании товарных нефтепродуктов. Содержание серы в нефти колеблется от сотых долей процента (бакинские, туркменские, сахалинские нефти) до 5-6% (нефти Урало-Поволжья и Сибири), реже до 14% (месторождение Пойнт, США). Наиболее богаты серосодержащими соединениями нефти,

					ВКР-НГТУ-М18ХТЭ-000-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата		13



приуроченные к карбонатным породам. Нефти песчаных отложений содержат в 2-3 раза меньше серосодержащих соединений, причём максимум их содержания наблюдается у нефтей, залегающих на глубине 1500-2000 м, то есть в зоне главного нефтеобразования [1]. Сера в нефтях присутствует в двух формах: в виде свободной серы и в виде её органических соединений – сульфиды, гидрированные и простые тиофены, меркаптаны и т. д. [5].

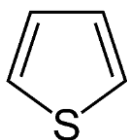


Рисунок 1.1 – Теофен

Тиофен, структурная форма которого показана на рис. 1.1, а также его производные содержатся, главным образом, в средне- и высококипящих фракциях нефти, в которых они составляют 45-84% всех серосодержащих соединений. В настоящее время идентифицированы, главным образом, различные алкилтиофены. Значительно реже встречаются циклоалкилтиофены. Как правило, они содержат одно, редко два конденсированных с тиофеном полиметиленовых цикла. Гораздо более распространены арилтиофены: бензотиофен и дибензотиофен. Тетра- и пентациклические системы, включающие тиофеновое кольцо, характерны для тяжёлых и остаточных фракций нефти. Эти системы, помимо ароматических, содержат нафтеновые кольца и алкильные заместители. При изучении химических превращений тиофенов следует учитывать, что во многих случаях гетероатом серы и группа  $-CH=CH-$  бензольного кольца идентичны по химическому поведению. Наиболее важными для тиофенов являются реакции электрофильного замещения и металлирования, дающие начало процессам получения многочисленных важных продуктов: алифатических кислот, гидроксикислот, высших спиртов, кетонов, ацеталей, аминов, лактамов. Тиофены мало реакционноспособны и устойчивы к действию окислителей. Атом серы в кольце тиофена инертен. Среди сернистых соединений нефти тиофены обладают самой высокой термостабильностью. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных сернистых соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Многие исследователи считают, что в составе большинства молекул высших сернистых соединений имеется тиофеновое кольцо, сконденсированное с углеводородными циклами или связанное с ними через углеродный мостик [1,6].

### 1.3 Проблемы гидроочистки нефтяных фракций от тиофена и его производных

На современных производствах для очистки нефти от гетероциклических соединений применяют гидроочистку – каталитический процесс, протекающий в среде водородсодержащего газа с использованием специально подобранного сочетания катализаторов. Целью процесса является удаление как соединений серы, кислорода и азота, так и металлоорганики и непредельных углеводородов. Процесс гидроочистки основывается на реакции гидрогенизации, в результате

которой органические соединения серы, кислорода и азота превращаются в углеводороды с образованием сероводорода, воды и аммиака. Гидрогенолиз гетероатомных соединений, таким образом, происходит в результате разрыва связей C-S, C-N и C-O и насыщении водородом образующихся гетероатомов. Одновременно с реакцией гидрогенизации в процессе гидроочистки протекают реакции изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов, реакции гидрирования непредельных углеводородов, гидрирования ароматических углеводородов и гидрокрекинга. К основным реакциям, протекающим в реакторах гидроочистки, можно отнести следующие: превращение серы сераорганических соединений в сероводород, превращение азота азотистых органических соединений в аммиак, превращение кислорода кислородсодержащих соединений в воду, превращение олефинов в насыщенные углеводороды, удаление металлоорганических соединений. В процессе гидроочистки сернистые соединения, в зависимости от строения, превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода. Отмечено, что из всех сернистых соединений легче всего гидрируются меркаптаны и сульфиды, а труднее всего – тиофены.

Химический состав сырья является существенным фактором, влияющим на процесс гидроочистки. Сырье с низкими температурами кипения содержит меньшее количество сернистых соединений и поэтому очищается лучше. Тяжёлое сырье содержит большее количество сернистых соединений, и очистка от них идёт в более жёстких условиях. Таким образом, расход водорода на реакцию гидрообессеривания тем меньше, чем легче сырье. Условия проведения процесса зависят главным образом не от количества сернистых соединений, а от их модификаций. В тяжёлом сырье содержится большее количество тиофенов. При гидроочистке тяжёлого сырья расход водорода на реакцию повышается из-за присутствия в сырье, кроме сернистых соединений, значительного количества непредельных соединений и ароматических веществ. Кроме этого, состав сырья влияет на активность катализатора. Чем тяжелее сырьё, тем быстрее падает активность катализатора, так как при очистке тяжёлого сырья коксование катализатора идёт более интенсивно [1,7].

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

- а) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- б) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
- в) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидрогидрирующие свойства, но они не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы по отдельности в гидрогенизационных процессах. Молибден, вольфрам и их оксиды являются n-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обуславливается

наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции и гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd. Сульфиды же Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Такой характер проводимости должен обеспечивать протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности, расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях. Сочетание Ni или Co с Mo или W придаёт их смесям и сплавам бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно гомолитические и гетеролитические реакции и стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье. В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмо-кобальт-молибденовые (АКМ), алюмоникель-молибденовые (АНМ) и смешанные алюмо-никель-кобальт-молибденовые (АНКМ), а также алюмо-никель-молибден-силикатные (АНМС) катализаторы на цеолитной основе (10-40% MoO<sub>3</sub> и 2-3% CoO и/или NiO) при температуре 400-420°C и давлении 7-8 МПа. Оптимальная каталитическая активность достигается, когда оксиды металлов катализатора переводятся в более активную сульфидную форму. Это обеспечивается за счёт осернения катализатора сераорганическими соединениями. Со временем активность катализатора падает за счёт отложения кокса на его поверхности. В этих случаях для восстановления активности катализатор подвергается газовоздушной регенерации. Сырьём для процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла [1,7].

Вопросы производственной гидроочистки были изучены более детально в процессе прохождения технологической практики на современном нефтеперерабатывающем предприятии ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез с 24 июня по 21 июля 2019 г., на установке гидроочистки вакуумного газойля. Помимо газойля, через эту установку также проходит нефтяное и дизельное топливо, некондиционный продукт, деасфальтизат, слоп-вокс, дисульфидное масло; установка включает в себя блок каталитического риформинга серосодержащих газов, предназначенный для обеспечения водородом процесса гидроочистки. Блок гидроочистки вакуумного газойля включает в себя две секции: гидроочистка и фракционирование (блок приёма и нагрева сырья, реакторный блок, блок отпарки гидрогенизата, блок стабилизации бензина, блок фракционирования, блок очистки циркуляционного водородсодержащего и углеводородного газов, блок компрессоров – дожимного компрессора свежего водородсодержащего газа и циркуляционного компрессора; вспомогательные системы (узел подготовки топливного газа и жидкого топлива, факельные и дренажные ёмкости, контур охлаждения насосов, контур промывки, ресиверы воздуха КИП). Сам процесс осуществляется в соответствии с механизмом, изложенным выше. Образующийся в процессе гидроочистки сероводород перерабатывают в элементарную серу и серную кислоту [1,7].

По итогам прохождения практики и изучения техрегламента были выделены некоторые отрицательные факторы промышленной гидроочистки. Во-первых, в неё вовлечено много различных катализаторов, большинство из которых имеют в своём составе дефицитные, дорогостоящие и близкие к полному исчерпанию на планете металлы. А поскольку объём нефтеперерабатывающих производств весьма значителен, то даже при небольшом расходе катализаторов на одной установке за счёт максимального продления срока их службы, каждое следующее запускаемое производство будет требовать всё новых и новых ресурсов, и, таким образом, дефицитные материалы могут исчерпаться полностью, что недопустимо. Важно отметить, что даже при таких серьёзных и затратных мерах по увеличению эффективности процесса очистки всё равно не является полной. Во-вторых, процесс гидроочистки сопряжён со значительными выбросами вредных веществ; ниже приведена актуальная на 2019 год информация по фактическим выбросам в атмосферу на установке гидроочистки вакуумного газойля завода ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез через трубы и неплотности оборудования согласно технологическому регламенту, а также добавлена краткая информация по выбрасываемым веществам – об их воздействии на здоровье человека при содержании в воздухе и о влиянии на экологическую ситуацию – в таблице 1.1 [7].

Таблица 1.1 – Вредные выбросы на установке гидроочистки.

Наименование	Количество выбросов	Общие сведения
1	2	3
<b>Дымовая труба печей</b>		
Оксид ванадия (V)	35 г/ч	Чрезвычайно токсичен, при вдыхании вызывает раздражение дыхательной системы, может вызывать патологии при продолжительном контакте и влиять на здоровье будущих детей. Наносит большой и долгосрочный вред окружающей среде при попадании в водоёмы.
Оксиды азота (II, IV)	11 кг/ч	Ядовитые газы, действующие на дыхательные пути и лёгкие. Выбросы оксидов азота в атмосферу представляют серьёзную опасность для экологии, поскольку вызывают кислотные дожди. Образующаяся в результате взаимодействия диоксида азота с водой азотная кислота является сильным коррозионным агентом.
Оксид серы (IV)	5 кг/ч	В высоких дозах очень токсичен, может вызвать острый отёк лёгких. Выбросы в атмосферу приводят к кислотным дождям.
Оксид углерода (II)	385 г/ч	Высокотоксичен
Углеводороды (метан)	166 г/ч	Метан является долгоживущим парниковым газом, более сильным, чем углекислый газ.
<b>Неплотности оборудования</b>		
Аммиак	108 г/ч	Малоопасен

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
Сероводород	76 г/ч	Высокотоксичен, вдыхание при небольших концентрациях вызывает головокружение и головную боль, при значительных – кому, судороги, отёк лёгких, вплоть до летального исхода.
Углеводороды	8 кг/ч	Некоторые токсичны
<b>Труба компрессорной установки</b>		
Углеводороды	3 кг/ч	Некоторые токсичны

Таким образом, инновационные подходы в очистке нефтяного сырья могли бы не только снизить расход ценных материалов, но и существенно снизить вредные выбросы в атмосферу за счёт более глубокой переработки всех компонентов, с перспективой дальнейшего применения. В последние годы во многих странах мира разрабатываются и интенсивно вводятся многотоннажные промышленные процессы по синтезу сернистых соединений, аналогичных нефтяным, имеющих большую народно-хозяйственную ценность [1]. Тиофен, равно как и другие гетероциклы, сегодня используется в таких значимых сферах, как электроника, сенсорные устройства, защита от коррозии. Гетероатомные интермедиаты используются в качестве защитных групп при проведении синтеза в мягких условиях. Производные тиофена применяются для получения лекарственных препаратов, стимуляторов роста растений, полимерных материалов, обладающих повышенными диэлектрическими свойствами и способных к флуоресценции отбеливателей, а также присадок к топливам и маслам [8,9]. Тиофен и 2-метилтиофен являются эффективными выносителями соединений марганца из карбюраторных двигателей при использовании в качестве антидетонатора циклопентадиенил-карбонил-марганца. В настоящее время этот антидетонатор широко применяется в США, где около 40% неэтилированных бензинов содержат несвинцовые антидетонаторы. Таким образом, учитывая наличие значительных ресурсов серосодержащих соединений в нефтях, исключительно актуальной является проблема их извлечения и рационального использования [1].

#### 1.4 Фуран в процессах нефтепереработки

Большая часть кислорода в нефти входит в состав смолисто-асфальтеновых соединений и только 10% его приходится на долю кислородсодержащих соединений. Эти компоненты нефти представлены кислотами, фенолами, кетонами, эфирами и лактонами, а также ангидридами и фурановыми соединениями. Количество кислородсодержащих соединений нефти тесно связано с её геологическим возрастом и характером вмещающих пород. Так, по обобщённым данным, полученным при анализе различных нефтей, установлено, что среднее содержание кислорода (в %) возрастает от 0,23 в палеозойских отложениях до 0,40 в кайно-

зойских для терригенных (песчаных) пород коллекторов. Содержание кислорода в нефтях, связанных с карбонатными породами, убывает с увеличением возраста нефти, но оно всегда выше, чем в терригенных породах (0,31% в палеозойских отложениях). Наиболее распространёнными кислородсодержащими соединениями нефти являются кислоты и фенолы, которые обладают кислыми свойствами и могут быть выделены из нефти или её фракций щёлочью. Нефтяные кислоты представляют собой наиболее изученный класс кислородсодержащих соединений нефти, в то время как нейтральные соединения изучены очень мало, и имеющиеся о них сведения не носят систематического характера. Литературные обзоры, перечисляя примеси, как правило, ограничиваются кетонами, простыми и сложными эфирами. Фурановые соединения зачастую даже не упоминаются. В вышеупомянутом техрегламенте установки гидроочистки фуран также отсутствует [1,7].

По своим свойствам он находится в одном ряду с тиафеном и пирролом – лучше изученными и более востребованными в современной химии веществами. Так же, как и они, фуран является пятичленным гетероциклом с одним гетероатомом и проявляет ароматические свойства. У тиафена гетероатомом – сера, у пиррола – азот, а у фурана – кислород. Ароматический характер этих соединений обусловлен тем, что в них происходит сопряжение шести электронов; в отличие от ароматических соединений, в которых во взаимодействие вступают шесть  $\pi$ -электронов, в пятичленных гетероциклах четыре  $\pi$ -электрона взаимодействуют с двумя свободными р-электронами гетероатомов, как показано на рис. 1.2 [10,11].

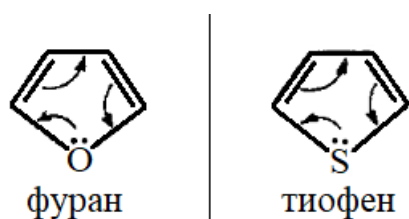


Рисунок 1.2 – Взаимодействия в молекулах фурана и тиофена

На данный момент фуран в основном применяют для синтеза более значимых соединений из того же класса – тиофена и пиррола, а также селенофена и малеинового ангидрида, используют в качестве растворителя и экстрагента масел и жиров. Производные фурана могут быть востребованы как лекарственные средства и средства защиты растений [12]. На воздухе фуран окисляется и темнеет. Фуран легко разрушается кислотами и вступает в реакции электрофильного замещения, но устойчив к действию кислот [13,14]. Фуран близок по строению и ароматическим свойствам к упомянутому выше тиофену; в то же время, его роль и влияние на процессы нефтепереработки гораздо менее изучены и потому имеют больший потенциал для исследования. По этой причине он также был рассмотрен в настоящей работе.

## 1.5 Проблема очистки нефтяного сырья от минеральных солей

Помимо вышеперечисленного, в нефти также присутствуют минеральные соли. Определённое количество солей всегда содержится в воде, присутствующей в сырых нефтях. Катионами солей, входящих в состав буровых вод, являются чаще всего  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^+$ , реже  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ ; обычные анионы буровых вод  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ , реже  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Нередко в состав буровых вод входят недиссоциированные окислы, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и особенно  $\text{SiO}_2$ , находящиеся в растворе в коллоидном состоянии. Из перечисленных ионов преобладают  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , содержание которых, к примеру, в нефтяных месторождениях Урало-Поволжья, Гурьевской области и др. доходит до 90% от сухого остатка [3]. Все эти примеси необходимо выделять из нефти, так как они, во-первых, вызывают коррозию аппаратуры, а во-вторых, являются каталитическими ядами, то есть ухудшают протекание многих химических процессов последующей переработки нефти [4]. На нефтеперерабатывающих заводах сырьё в первую очередь подвергается очистке именно от солей и воды [1]. Обессоливание начинается с того, что нефть подаётся из заводского резервуара, смешивается с промывной водой, деэмульгаторами и щёлочью, если в сырой нефти есть кислоты. Затем смесь нагревается до 80-120°C и подаётся в электродегидратор. Здесь под воздействием переменного электрического поля и температуры капли воды и растворенные в ней неорганические соединения укрупняются и отделяются от нефти. Требования к процессу обессоливания следующие: в нефти должно остаться не более 3-4 мг/л солей и около 0,1% воды. Поэтому чаще всего в производстве применяется двухступенчатый процесс, когда нефть последовательно проходит через два электродегидратора [4]. С технологической точки зрения, этого вполне достаточно для устранения минеральных примесей, во всяком случае, до такой степени, чтобы обеспечить требуемое качество продукта. Но с точки зрения современной науки очевидно, что, во-первых, такая механическая очистка неэффективна в условиях химических взаимодействий между компонентами смеси, а во-вторых, методики количественного анализа воды и солей, по которым определяется степень очистки, также должны быть переработаны в соответствии с современными представлениями о том, что и вода, и соли в нефти могут находиться как в свободном, так и в связанном (кластерном) состоянии. И если для первого случая общепринятые методы анализа работают, то для второго необходим принципиально иной подход. Именно из-за того, что связанные системы зачастую могут быть неидентифицируемы стандартными методами, степень очистки оказывается существенно ниже ожидаемой, и в нефти по-прежнему остаются примеси, влияющие на её свойства и на качество конечного продукта. Вдобавок, использование промывной воды в процессе очистки может существенно увеличивать количество связанных водных структур с содержанием солей. Современные научные данные свидетельствуют, что соли могут сохраняться в нефти даже после всех производственных циклов очистки, в первую очередь, из-за устойчивых интермедиатов, которые соли образуют с водой [15-18].

					ВКР-НГТУ-М18ХТЭ-000-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата		20

## 1.6 Влияние водных систем на процессы очистки и переработки нефти

Вода всегда присутствует в нефти. В добываемом сырье, как правило, воды много, причём она может находиться в виде простой взвеси, в виде эмульсий и в растворённом виде. Защитные плёнки водных эмульсий могут быть образованы солями карбоновых кислот нефтей, смолисто-асфальтовыми веществами, частицами глины и т.д. Вода содержится и в продуктах переработки нефти. Её наличие оказывает отрицательное влияние при производстве и применении, а также при анализе нефтепродуктов. Было экспериментально показано, что даже 0,1% воды влияет на параметр условной вязкости, снижая его на 4%. В техническом анализе нефтепродуктов под отсутствием воды обычно понимают отсутствие суспензированной или эмульсионной воды, но в нефти также присутствует и другая вода – растворённая, или, как её более правильно называть, связанная. Эта форма воды долгое время вообще не была определена, пока в какой-то момент не было замечено, что в нефтепродуктах, применяемых при очень низких температурах, выпадают кристаллики льда – это и оказалась растворённая вода. Поскольку данный эффект крайне негативно сказывался на эксплуатационных свойствах продукта, была начата разработка методик определения и экстракции такой связанной воды [3]. Уже тогда было отмечено, что растворённая вода крайне энергично удерживается нефтепродуктом: она начинает удаляться из него не при 80-100°C, как суспензированная и эмульсионная влага, а при 140-160°C, причём удаление сопровождается вскипанием и потрескиванием. Механически взвешенную воду можно сравнительно легко удалить посредством обычных лабораторных способов сушения, но связанную воду удалить значительно труднее. Более того, её наличие даже не всегда удаётся определить существующими способами испытаний [3]. В настоящем обзоре термин «растворённая вода» фигурирует по той причине, что в отечественных литературных обзорах ещё с 60-х годов закрепилось именно такое обозначение данной формы воды. Однако очевидно, что вода в действительности не может быть растворённой в нефти – как уже было сказано выше, чистая нефть и вода взаимно нерастворимы и при их отстаивании быстро происходит расслоение. Как, в таком случае, объяснить столь сильное удержание воды в нефтяной смеси при термическом и прочем воздействии? С точки зрения современного научного подхода, это объясняется тем, что вода активно вступает в супрамолекулярные взаимодействия с различными соединениями в нефти, становясь, таким образом, связанной, что существенно затрудняет идентификацию и экстракцию как самой растворённой воды, так и различных органических примесей в нефти, с которыми она образует кластеры [11]. Ранее считалось, что межмолекулярные структуры не могут оказывать существенного влияния на процесс очистки, поскольку при термохимическом воздействии их слабые взаимодействия легко разрываются [11,19,20]. Но впоследствии было обнаружено, что на самом деле связи в кластерах воды с ароматикой по силе могут быть сопоставимы с взаимодействиями молекул воды между собой [11,21]. Современные исследования показали также, что супрамолекулярные структуры воды и соединений с ароматическими свойствами не только



стабильны, но и играют ключевую роль во многих химических и биологических процессах – формировании белков, распределении пар оснований ДНК, связывании лекарственного препарата с акцептором, структурировании ионных жидкостей и многих других [11,22-24]. Оказалось, что и тиофен, и фуран образуют даже более стабильные кластеры с водой, чем другие соединения с ароматическими свойствами, и не поддаются очистке обычными способами, применяемыми на нефтеперерабатывающих производствах. Это подтверждено научными исследованиями, которые показали, что на многих установках по переработке нефтепродуктов происходит выброс значительных объёмов тиофена и фурана в атмосферу [8,23]. Таким образом, стало очевидно, что применяемые в настоящее время методы определения и очистки для некоторых нефтяных примесей не являются достаточно надёжными, поскольку не учитывают специфический характер их супрамолекулярного взаимодействия с водой.

Уже давно известно, что и тиофен, и фуран образуют азеотропные смеси с водой [14,25]. Тем не менее, их вовлечённость в более глубокие взаимодействия через водородные связи долгое время оставалась мало изучена и не рассматривалась в рамках нефтехимии. Считалось, что, поскольку гетероциклические соединения проявляют ароматические свойства, то и водородные связи они образуют по тому же принципу, что и ароматические соединения – арены. Однако, используя последние достижения в компьютерном моделировании молекул, учёные смогли показать, что гетероароматические кольца, в отличие от бензольных, имеют сразу два участка для потенциального образования водородных связей – сопряжённые  $\pi$ -электроны в кольце и непосредственно гетероатом [23]. Некоторые исследования также приводят данные в пользу того, что вместо гетероатома во взаимодействие вступают смежные с ним ( $\alpha$ ) атомы углерода [8]. В любом случае, было доказано, что образование водородных связей в случае с гетероциклами возможно сразу с нескольких сторон молекулы. Это и объясняет высокую стабильность их водных интермедиатов. По всей видимости, выведение таких кластеров из системы оказывается затруднительным даже в жёстких условиях нефтеперерабатывающих производств; соответственно, мы можем наблюдать присутствие этих компонентов и на стадии уже отработанных нефтепродуктов.

Всё это показывает, насколько значимой для современной нефтехимии является проблема воды и её интермедиатов в нефтяном сырье. Даже в рамках традиционного подхода (т.е. без учёта супрамолекулярных структур) точное знание количества влаги в органической смеси безусловно необходимо при изучении многих процессов – в первую очередь гидратации и экстракции [26]. И тем более это верно в отношении современной науки, придающей водным системам куда большее значение. По этой причине даже определение весьма малых количеств воды в нефти и нефтепродуктах имеет большое практическое применение [3]. При контроле технологических процессов в условиях промышленного производства в первую очередь необходимы быстрые и надёжные методы анализа. Существующие химические методы позволяют установить только общее

(валовое) содержание воды в органических соединениях, но не позволяют исследовать состав ассоциатов между молекулами воды и органической смеси, не позволяют определить её содержание в различных комплексах, образующихся в растворе. Новые возможности открываются при исследовании данных систем с использованием методов инфракрасной спектроскопии [26].

### 1.7 Использование методов ИК-спектроскопии в нефтехимии

ИК-спектроскопию широко используют при анализе нефтей. В инфракрасной области, в отличие от ультрафиолетовой, поглощают все органические соединения. Эта область электромагнитного спектра связана с колебаниями атомов в молекулах. Каждая структурная группа характеризуется своим набором полос поглощения, число, положение и интенсивность которых в большей или меньшей степени зависят от состава остальной части молекулы. Для определения группового состава сложных смесей используют обычно характеристические, т. е. интенсивные полосы, при  $\epsilon > 10^{\text{моль}}/(\text{л-см})$  практически сохраняющие интенсивность и общий вид независимо от строения остальной части молекулы; положение характеристических полос меняется в небольших пределах – до полуширины полосы [1].

ИК-спектры можно использовать для определения типа нефтей. Кроме того, применение ИК-спектроскопии для структурно-группового анализа высококипящих алкано-циклоалкановых фракций позволяет получать количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. Достаточно широко используют ИК-спектроскопию и для исследования гетероатомных соединений нефти после её выделения и разделения на узкие фракции. В ИК-спектрах сырых нефтей и их фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения основных функциональных групп. Многокомпонентность состава, внутри- и межмолекулярная структура нефтяных систем обуславливают сложную картину перекрывания и наложения полос поглощения с искажением их формы и интенсивности. Поэтому прямая идентификация и тем более количественное определение функциональных групп по интенсивностям поглощения в ИК-спектрах оказываются невозможными. Однако возможности ИК-спектроскопии расширяются по мере развития методов разделения нефти на однотипные группы компонентов [1].

Предложенный в данной работе метод использует ИК-спектроскопию для целенаправленной фиксации супрамолекулярных взаимодействий между водой и органическими компонентами, содержащимися в нефти, а также для контроля комплексной экстракции воды растворителями. Для эксперимента в качестве представителей серо- и кислородсодержащих примесей были выбраны вышеупомянутые гетероорганические соединения тиофен и фуран. Они присутствуют во всех видах нефтей, особенно высоко содержание тиофена – до 84% от всех серосодержащих примесей. В отличие от большинства нефтяных примесей, идентификация и экстракция именно гетероциклов, как уже было отмечено, существенно затруднена ввиду их высокого потенциала к образованию межмоле-

кулярных кластеров через водородные связи [11,23]. Кроме того, были проведены эксперименты с солями, которые, как указывалось выше, также способны образовывать стабильные водные интермедиаты [15-18]. Рассмотренные кластеры проявляют некоторые уникальные спектроскопические и термодинамические свойства, что делает их крайне интересными объектами для исследования [15]. Сохранение различных примесей в нефти за счёт кластеров с водой приводит к тому, что эксплуатационные характеристики товарных нефтепродуктов сильно ухудшаются. А в наше время, когда нефтяные ресурсы планеты в целом и нашей страны в частности подходят к концу, всё большую долю от добываемого сырья будет составлять трудноизвлекаемая нефть, а потому крайне важно обеспечить полноценную очистку и рациональное использование этих ресурсов, для чего, в свою очередь, в нефтеперерабатывающей промышленности необходимо внедрять новые надёжные и быстрые методы анализа в соответствии с современными научными представлениями о межмолекулярных взаимодействиях. В данной работе представлено исследование воды как постоянного спутника нефти, активно связывающегося с примесями в ней, за счёт чего образуются стабильные супрамолекулярные структуры. В лабораторных условиях были воспроизведены сочетания компонентов нефтяного сырья: вода с тиофеном, фураном и солями; было показано, как эти соединения могут образовывать с водой кластеры, и как можно идентифицировать такие интермедиаты по инфракрасным спектрам. Простота, надёжность и быстрота Фурье-ИК-спектрального метода открывают большие возможности для его промышленного применения.

## 2 Экспериментальная часть

В этом разделе представлены общие сведения об использованном оборудовании, исследованных соединениях и разработанных методах фиксации их водных интермедиатов, а также квантовохимические расчёты.

### 2.1 Измерение ИК-спектров

Для измерения инфракрасных спектров использовался лабораторный инфракрасный спектрометр ФСМ 1202. Технические данные спектрометра представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики спектрометра ФСМ 1202

Характеристика	Значение
Рабочая область спектра, $\text{см}^{-1}$	400-5000
Спектральное разрешение, не более, $\text{см}^{-1}$	0,5
Абсолютная погрешность шкалы волновых чисел, не более, $\text{см}^{-1}$	$\pm 0,1$
Отклонение линии 100% пропускания от номинального значения (1950-2050 $\text{см}^{-1}$ , разрешение 4 $\text{см}^{-1}$ , 20 сканов), не более, $\text{см}^{-1}$	$\pm 0,5$
Среднее квадратическое отклонение линии 100% пропускания (1950-2050 $\text{см}^{-1}$ , разрешение 4 $\text{см}^{-1}$ , 20 сканов), не более, $\text{см}^{-1}$	0,025
Уровень положительного и отрицательного псевдорассеянного света, не более, $\text{см}^{-1}$	0,25

Основным элементом оптической схемы Фурье-спектрометра ФСМ 1202 является двухлучевой интерферометр Майкельсона, состоящий из полупрозрачного светоделителя и двух плоских зеркал. Фурье-спектрометр позволяет получать информацию о спектральном составе ИК-излучения и об оптических свойствах исследуемых образцов. Принципиальная схема измерения спектров показана на рисунке 2.1.

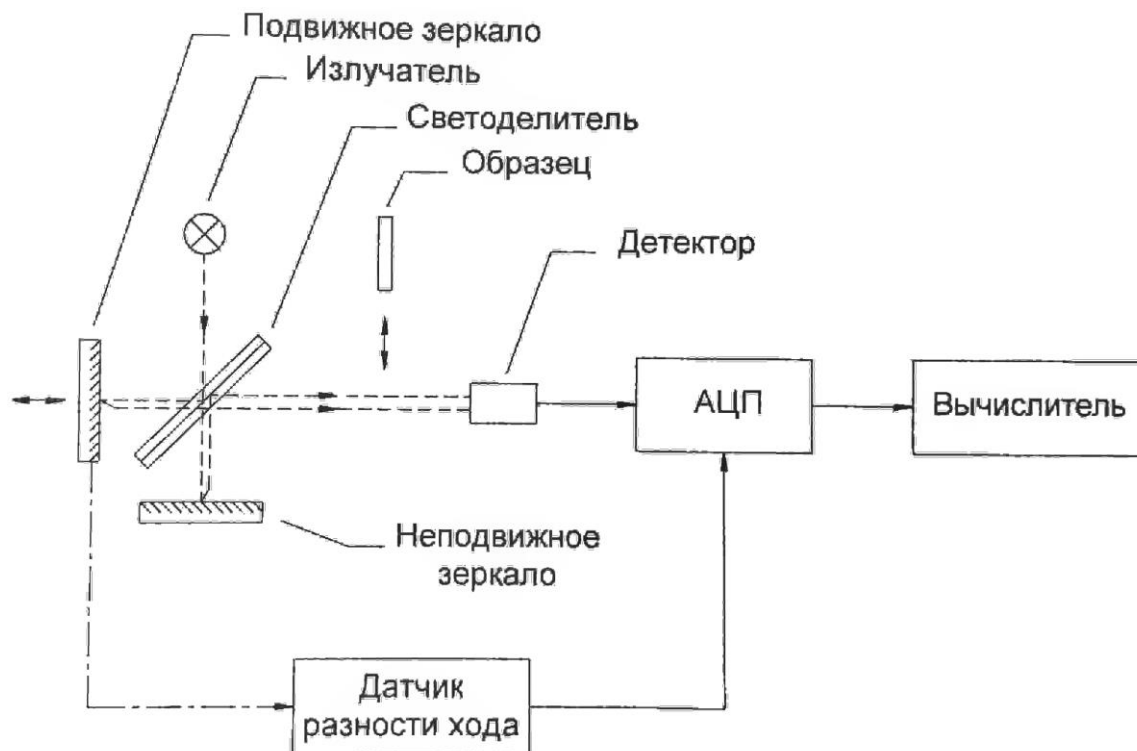


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема измерения спектров

Излучение от излучателя падает на полупрозрачную поверхность светоделителя и расщепляется на два пучка. После отражения от соответствующих зеркал излучение двух пучков складывается на светоделителе и направляется на детектор, преобразующий его в электрический сигнал. Зависимость регистрируемого сигнала  $I(x)$  от оптической разности хода пучков в интерферометре  $x$  называется интерферограммой. Максимум сигнала интерферограммы соответствует нулевой разности хода, так как в этом случае все спектральные составляющие излучения пучков приходят в точку приёма в фазе. Спектр интенсивности  $S(\sigma)$  получается с помощью обратного Фурье-преобразования интерферограммы

$$S(\sigma) = 2 \int_0^{x_{\max}} \left[ I(x) - \frac{1}{2} I(0) \right] \exp(i2\pi\sigma x) dx, \quad (2.1)$$

где  $\sigma$  – волновое число,

$x_{\max}$  – максимальная оптическая разность хода [28].

Спектр интенсивности зависит от спектра излучателя, спектральных характеристик элементов оптической схемы Фурье-спектрометра и детектора.

Спектр пропускания – отношение спектра интенсивности излучения, прошедшего через образец  $S(\sigma)$ , к спектру интенсивности излучения, падающего на образец  $S_0(\sigma)$  [28].

$$T(\sigma) = \frac{S(\sigma)}{S_0(\sigma)} \quad (2.2)$$

Спектр пропускания зависит только от свойств исследуемого образца. Из величины пропускания можно определить оптическую плотность.

Оптический блок спектрометра включает в себя следующие составляющие: модуль интерферометра, камеру объектива, кюветное отделение, камеру детектора, как показано на рис. 2.2.

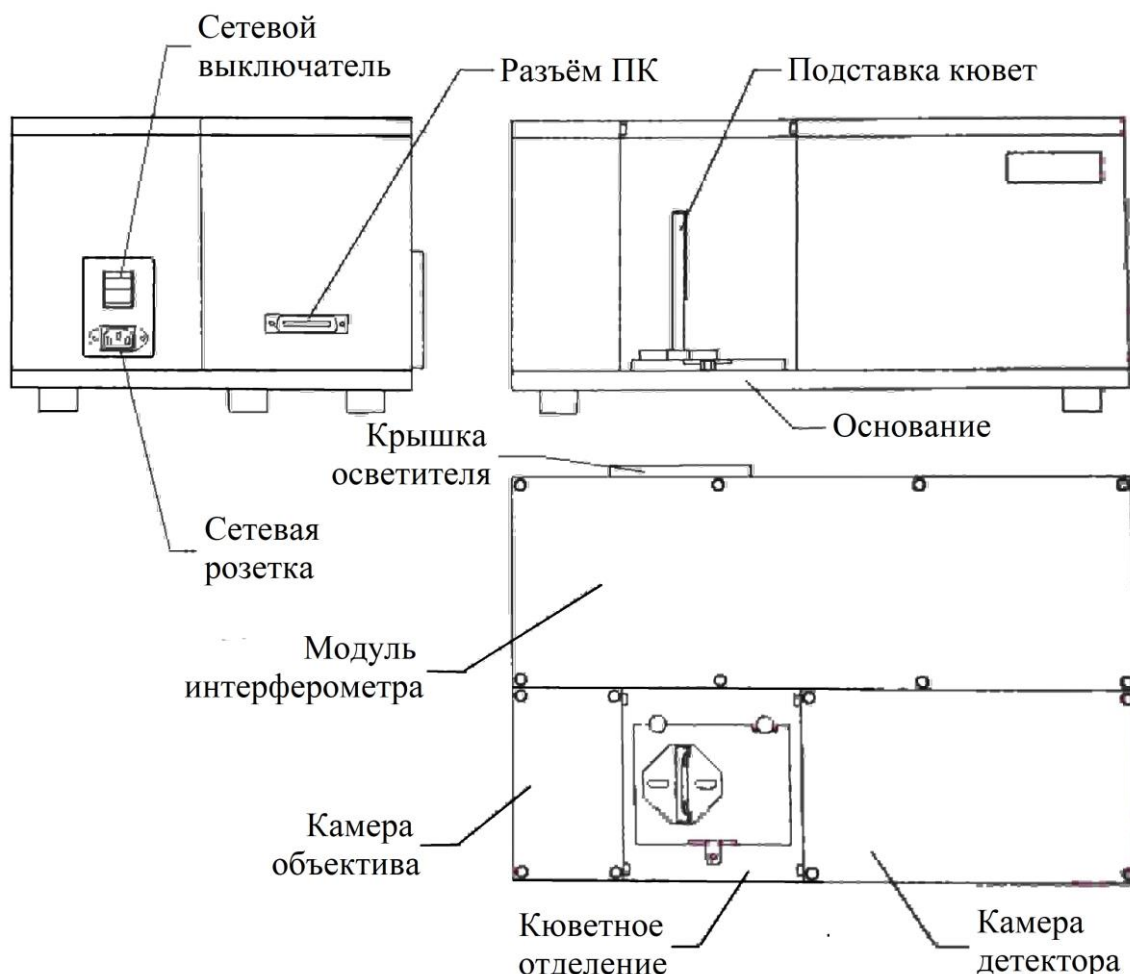


Рисунок 2.2 – Общий вид спектрометра

Модуль интерферометра включает в себя осветитель с ИК-излучателем, двухлучевой интерферометр Майкельсона, блок управления спектрометром и блок питания [29]. Используется тепловой излучатель с температурой около 1200°C. Осветитель расположен вблизи задней стенки камеры. Излучение от него коллимируется внеосевым параболическим зеркалом и в виде параллельного пучка попадает на вход интерферометра Майкельсона. Параллельный пучок с выхода интерферометра с помощью параболического зеркала через окно направляется в камеру объектива, и далее в кюветное отделение. Для передачи ИК-излучения в стенках герметичных модулей имеются окна, прозрачные в ИК-области спектра. Параллельное перемещение подвижного зеркала интерферометра обеспечивается использованием прецизионного подшипника скольжения и осуществляется с помощью линейного электродвигателя. Для точного отсчёта оптической разности хода имеется вспомогательный референтный канал,

Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата

использующий в качестве источника гелий-неоновый лазер, излучение которого регистрируется после прохождения через тот же интерферометр. Длина волны гелий-неонового лазера составляет 0,6328 мкм, референтный сигнал представляет собой серию импульсов, соответствующих изменению оптической разности хода на 0,3164 мкм. Импульсы референтного канала используются для запуска аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

В кюветном отделении имеется возможность устанавливать образцы, в том числе газовые и жидкостные кюветы. Для регистрации сигнала используется неселективный пироэлектрический детектор, который размещён в модуле детектора. Сигнал детектора транслируется усилителем с программируемой мощностью и подаётся на вход АЦП, запуск которого осуществляется импульсами от референтного канала. Оптическая схема спектрометра и вид кюветного отделения представлены на рисунках 2.3 и 2.4 соответственно.

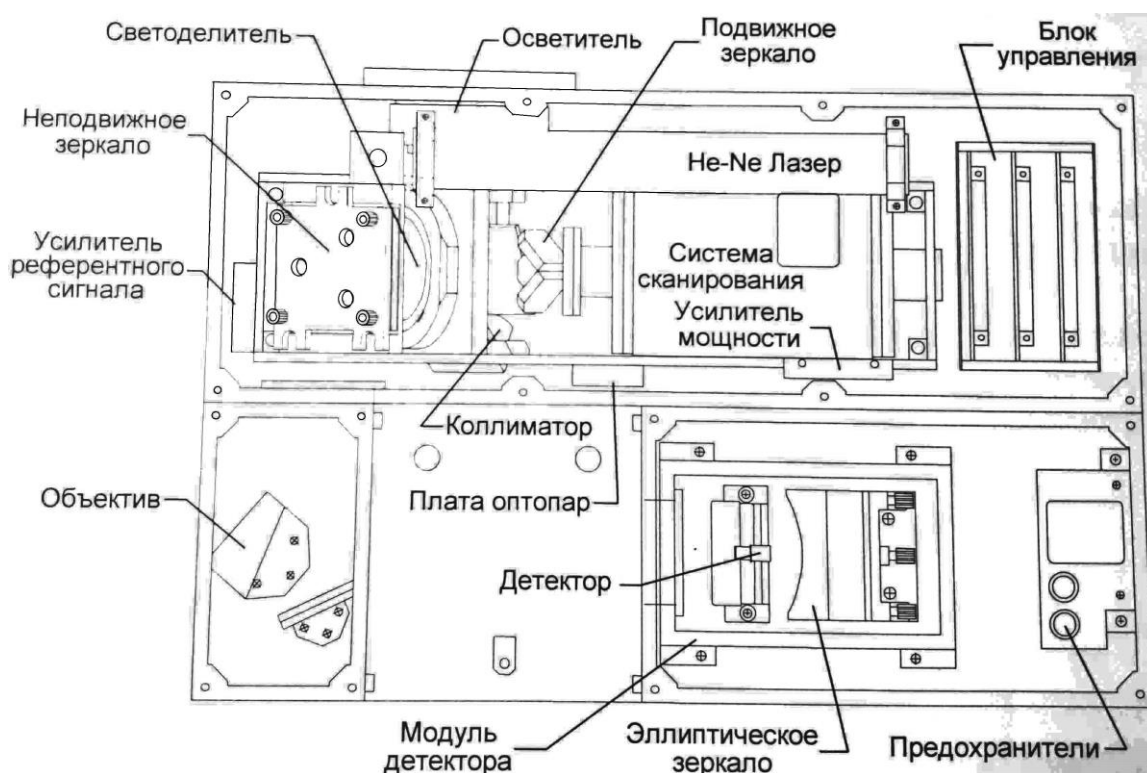


Рисунок 2.3 – Оптическая схема Фурье-спектрометра ФСМ 1202

Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата

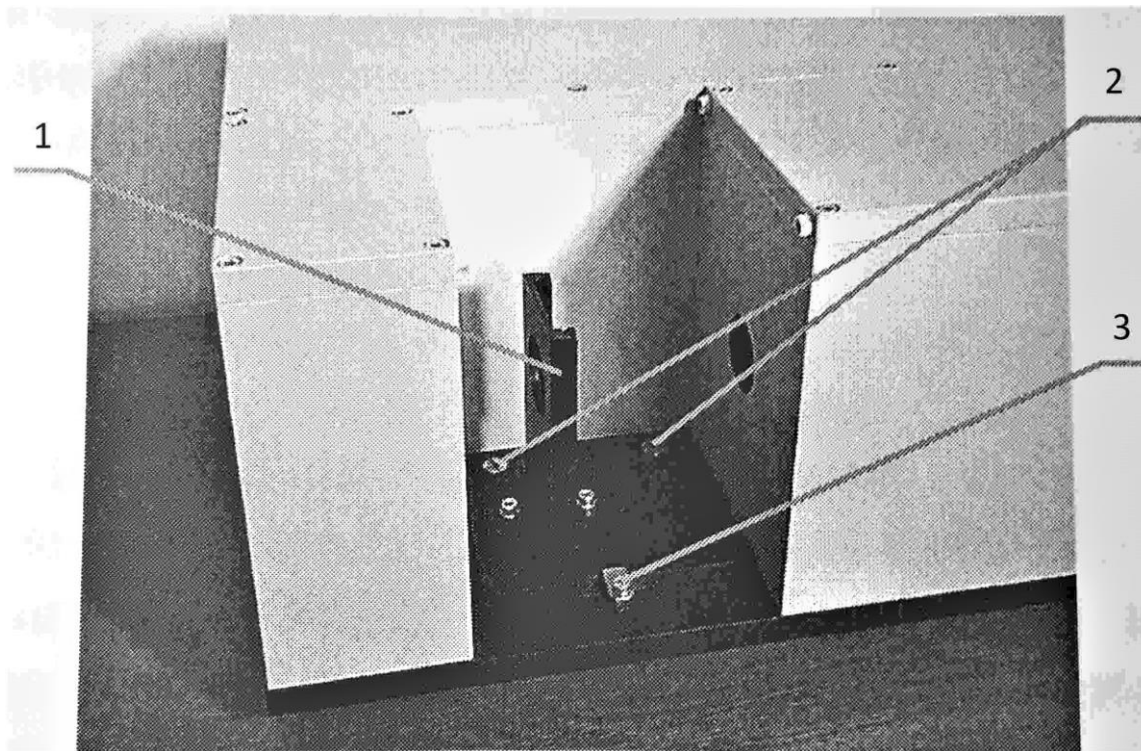


Рисунок 2.4 – Кюветное отделение: 1 - подставка для кювет, 2 - установочные опоры, 3 - установочные винты

## 2.2 Исследуемые компоненты

Для моделирования комплексной экстракции систем с водой были использованы смеси минеральных солей в различных органических растворителях, а также тиофен и фуран. В каждом случае требовалась разработка отдельного метода для осуществления спектрального анализа. Поскольку наиболее часто используемые в ИК-спектроскопии и сравнительно дешёвые оптические окна из KBr и NaCl являются гигроскопичными, для данной работы были выбраны нейтральные по отношению к исследуемым водным системам стёкла из селенида цинка (ZnSe). В следующих разделах описаны разработанные методы нанесения плёнок (для солей) и фиксации испарений в тонком слое жидкой смеси (для тиофена и фурана).

## 2.3 Кристаллизация жидкого раствора на оптическое окно

Смесь для нанесения плёнок на оптическое окно подготавливалась следующим образом. Минеральная соль растворялась в воде до насыщения, после чего в определенном соотношении смешивались раствор минеральной соли в воде и ацетон. В полученной смеси в ряде случаев наблюдалось разделение на два или три устойчивых слоя, имевших разную концентрацию растворённого вещества и менявших положение относительно друг друга с течением времени в результате изменения структуры комплексов, как видно на рис. 2.5.



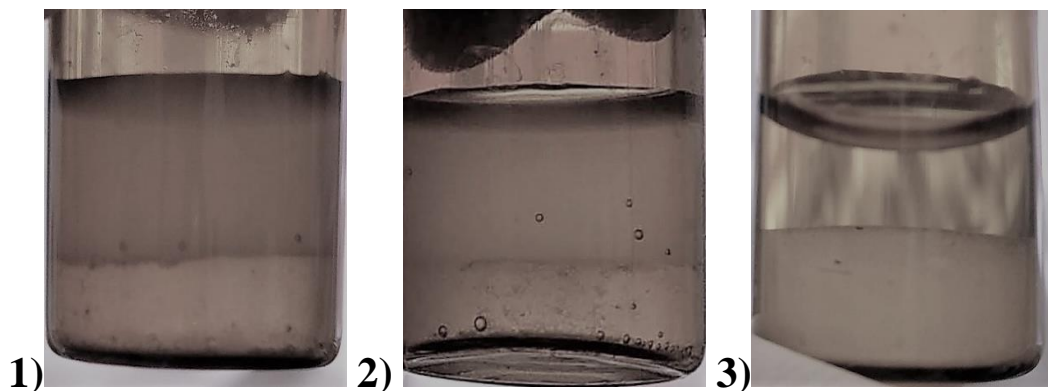


Рисунок 2.5 – Разделение слоёв при добавлении водного раствора соли к ацетону и его изменение с течением времени – через 10 минут (1), через 20 минут (2), через 30 минут (3).

В ряде случаев в растворе также наблюдались устойчивые эмульсии с водой, как видно на рис. 2.6.

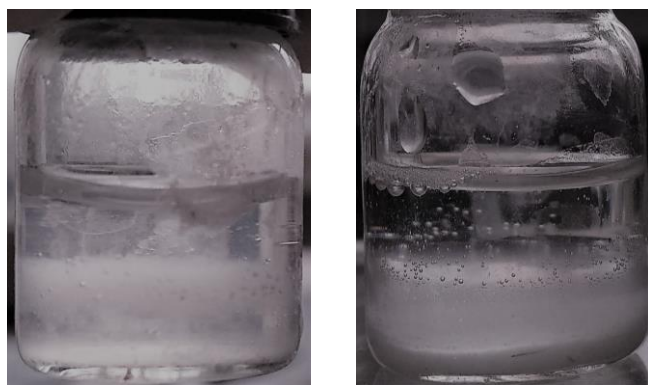


Рисунок 2.6 – Образование многослойных эмульсий при добавлении водного раствора соли к ацетону.

После оттаивания жидкая смесь с помощью шприца наносилась ровным тонким слоем на оптическое окно. В расслоившихся растворах проба отбиралась шприцом отдельно из каждого слоя. В течение небольшого промежутка времени, длительность которого варьировалась в зависимости от использованного растворителя, на поверхности оптического окна происходила кристаллизация. Получившаяся плёнка высушивалась на воздухе, в некоторых случаях также дополнительно нагревалась в муфельной лабораторной печи до 50°C с целью катализа межмолекулярных взаимодействий.

#### 2.4 Добавление воды в кристаллизованную на оптическом окне плёнку

Данный метод был также использован для исследования комплексов минеральных солей с водой. В этом случае соль смешивалась с диметилсульфоксидом, а затем эта смесь наносилась на оптическое окно, как показано на рис. 2.7.

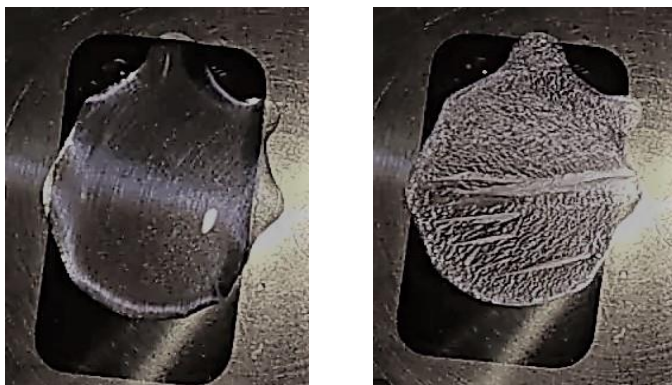


Рисунок 2.7 – Плёнка соли, кристаллизованная из раствора диметилсульфоксида через 10 (слева) и через 20 минут (справа) после нанесения.

Получившаяся плёнка соли в первый момент представляет собой однородную систему и в течение примерно 15 минут практически не меняется. После этого в плёнке появляются участки образования кристаллов правильной формы (иглы). Затем картина кристаллизационных участков на плёнке меняется: они становятся более мелкими и равномерными, и в дальнейшем процесс останавливается, как показано на рис. 2.8.



Рисунок 2.8 – Вид плёнки через 30 минут (окончание кристаллизации)

После высушивания на поверхности окна образуется плёнка, к которой добавляется вода. При этом картина кристаллизационной структуры плёнки существенно видоизменяется, переходя в аморфную систему, как показано на рис. 2.9.

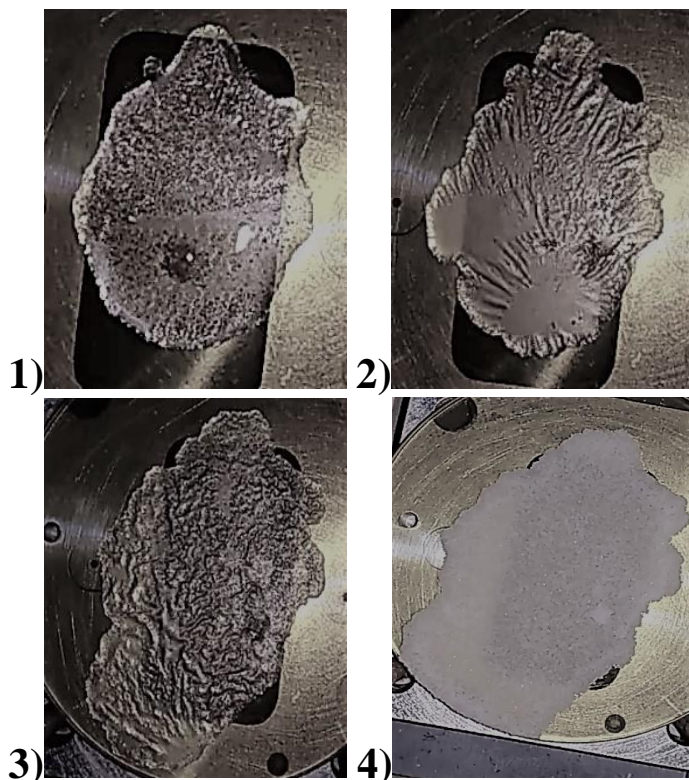


Рисунок 2.9 – Вид плёнки в первый момент после добавления воды (1), через 3 минуты (2), через 5 минут (3) и через 10 минут (4).

Цель такого метода – во-первых, инициировать взаимодействие соли с водой напрямую, без участия растворителя, а во-вторых, изучить возможность трансформации кластерных систем в условиях связывания вблизи твёрдофазной поверхности. В опытах с некоторыми солями этот второй метод позволял получать на окне плёнку с другими структурными характеристиками.

## 2.5 ИК-диагностика в тонком слое между окнами жидкой фазы

Метод кристаллизации плёнки на окно используется, как правило, для анализа предварительно растворённых твёрдых компонентов. Жидкая фаза вещества в ИК-спектроскопии обычно исследуется путём фиксации 1-2 капель между двумя оптическими окнами. Тем не менее, из-за высокой интенсивности характеристических полос даже при таком малом количестве жидкости они плохо воспроизводятся и имеют низкое разрешение из-за сильного поглощения ИК-излучения в диапазоне проявления этих полос. При исследовании интермедиатов слабые полосы комплексов не имеют достаточно надёжного способа фиксации в ИК-спектре. Поэтому для анализа жидких систем нами был разработан метод получения растворов для тонких слоёв, в котором жидкая фаза исследуется после испарения с последующей конденсацией в тонком слое вблизи поверхности оптического материала. Этот метод был применён в настоящей работе для исследования водных интермедиатов тиофена и фурана.



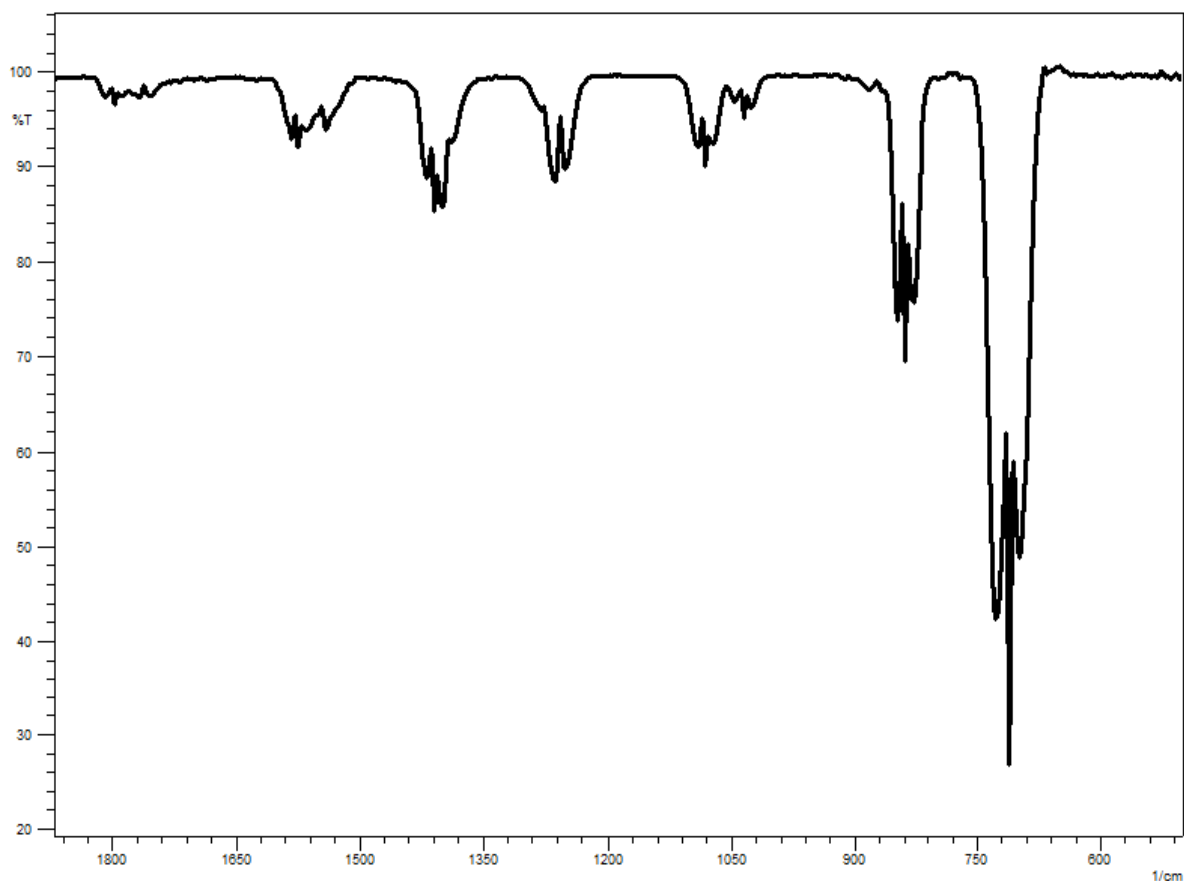


Рисунок 2.11 – ИК-спектр тиафена в газовой фазе в тонком слое между окнами.

В течение определенного времени, обычно через 20-30 минут, спектр газовой фазы превращался в спектр жидкого состояния, как показано на рис. 2.12. Причём характер спектра соответствует плёнке, получаемой в тонком слое при конденсации из газовой фазы при температуре 100К [30].

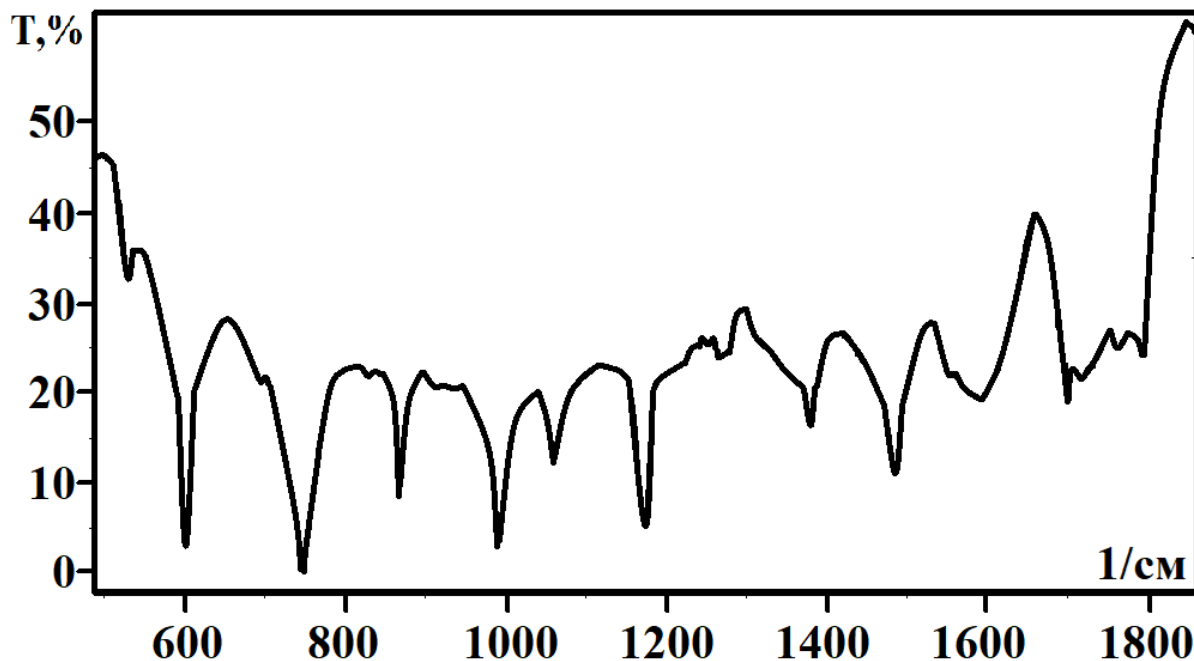


Рисунок 2.12 – ИК-спектр жидкого состояния тиофена в тонком слое на поверхности окна.

Аналогичная картина пропускания в ИК-диапазоне наблюдается и для фурана. Сначала между окнами образуется спектр, соответствующий газовой фазе. Это подтверждается структурой полос, которые представляют собой совокупность Р, Q, R ветвей, как показано на рис. 2.13.

Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата

ВКР-ИГТУ-М18ХТЭ-000-20

Лист

35

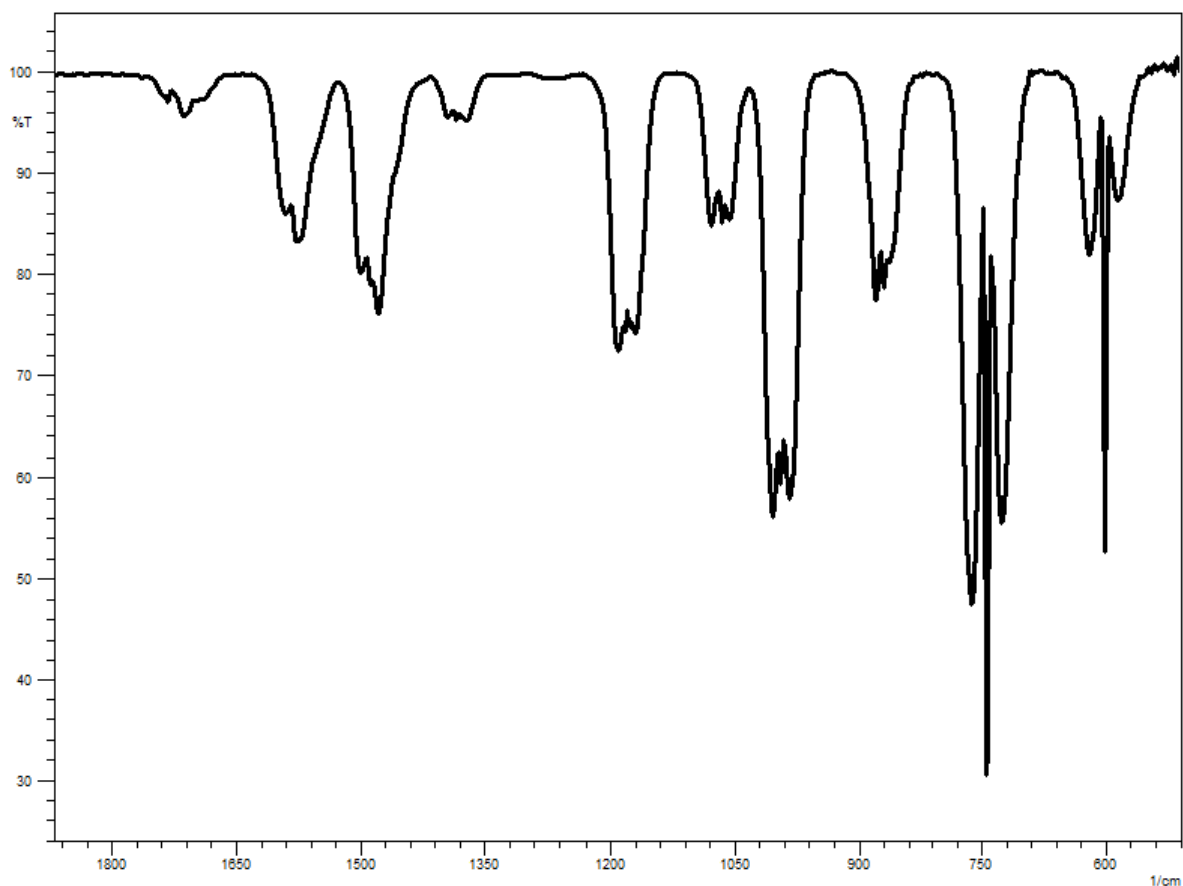


Рисунок 2.13 – ИК-спектр газового состояния фурана между окнами в тонком слое.

Затем в тонком слое между окнами образуется плёнка жидкой фазы, которая так же, как в предыдущем случае, соответствует ИК-спектру твёрдой плёнки на поверхности оптического окна, полученной при конденсации из газовой фазы при температуре на поверхности оптического материала около 100К [30].

Описанный подход позволяет моделировать экстракцию комплексов с водой из жидкой фазы в газовую, с последующим образованием жидкой плёнки в тонком слое, содержащей водные интермедиаты. Разработанный метод ИК-диагностики в тонком слое вблизи твёрдой поверхности, полученной при конденсации из газовой фазы между окнами, позволяет наблюдать образование комплексов с водой, которые до этого удавалось исследовать только при измерении ИК-спектров в плёнках при низкой температуре [30].

## 2.6 Методика проведения неэмпирических квантовохимических расчётов

В настоящей работе были проведены неэмпирические квантовохимические расчёты изучаемых систем. Расчёты проводились в рамках теории функционала плотности, основанной на идее о зависимости свойств атомов или молекул от распределения электронной плотности в этих системах. Теория функционала плотности [31] позволяет корректно описать термодинамические свойства основного состояния и геометрическую структуру молекул. Полная энергия молекулы содержит в качестве основного слагаемого электростатическое взаимодействие

Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата





Довольно часто в литературе встречаются сочетания функционалов, полученных различными исследователями. Существуют и гибридные методы, в которые входят обменные и корреляционные потенциалы разных типов. Среди них наиболее распространён функционал B3LYP, описываемый следующим уравнением:

$$E_{xc} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}, \quad (2.10)$$

где  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$ ,  $a_c = 0,81$ ,  $E_X^{B88}$  – градиентная поправка для обменного потенциала.

Квантовохимические расчёты были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) в базисе 6-311++G(2d,2p) с использованием функционала B3LYP в программе Gaussian-09 [32].

### 3 Обсуждение результатов

#### 3.1 Исследование водных систем методами ИК-спектроскопии

Как было описано выше, вода в нефтехимии присутствует на всех стадиях процесса нефтепереработки – и как компонент нефтяного сырья, и как участник заводского цикла очистки – при этом принято считать, что существующие технологии позволяют однозначно идентифицировать наличие воды в любой форме и избавляться от неё. Многие из этих технологий были внедрены в промышленность ещё во второй половине прошлого века и используются до сих пор, хотя научные представления о воде и о её поведении с тех пор претерпели значительные изменения. Более современные технологии, как, например, ИК-спектроскопия, хотя и уже применяются в нефтепромышленности, но пока подходят лишь для технологического анализа, поскольку более глубокое исследование требует серьёзного подхода к подготовке образцов и должно проводиться исключительно в лабораторных условиях.

В рамках настоящей работы была предпринята попытка провести исследование на стыке двух направлений современной химии – спектрального и квантово-химического анализа веществ, и нефтехимии. Применяя современные научные знания из спектроскопии, физической и квантовой химии к нефтепереработке – отрасли сугубо прикладной и достаточно консервативной, мы смогли показать, что участие воды в нефтехимических процессах и её влияние на эксплуатационные характеристики нефтепродуктов, вероятно, существенно недооценены. Разработка экспериментальных методов исследования воды, которые при своей простоте и доступности позволили бы делать далеко идущие выводы, требует изучения целого пласта различных по своему подходу и во многом противоречивых научных исследований. Для разьяснения предложенной интерпретации необходимо прежде всего проанализировать имеющиеся на данный момент научные сведения о молекулярном строении и спектроскопии воды.

На сегодняшний день принято считать, что каждая молекула воды способна образовать по четыре водородных связи. В соответствии с этим представлением, в жидкой воде связанные молекулы должны образовывать каркас по типу тетраэдра, а свободные – заполнять полости этой структуры [26]. Денфорд и Леви высказали предположение о том, что приблизительно 20% от общего числа молекул воды в жидком состоянии находятся в качестве «свободных» и не образуют связи между собой.

Колебательный спектр является ценным источником информации о структуре, строении органических и неорганических соединений, и о связи их молекул между собой. Изолированная молекула воды обладает тремя нормальными колебаниями (правило  $3 \cdot n - 6$ , где  $n$  – число атомов в молекуле), что соответствует правилам отбора для молекул с симметрией  $C_{2v}$ . Частоты колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи О-Н, а частота  $\nu_2$  – к деформационным колебаниям угла Н-О-Н. Разброс значений частот  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , полученных разными авторами, не превышает величины 20-30  $\text{см}^{-1}$ . В

таблице 3.1 представлены частоты колебаний воды в различных агрегатных состояниях, а также частоты колебаний изотопозамещенных производных воды по данным работы [33].

Таблица 3.1 – Частоты колебаний воды и её дейтерозамещенных производных

Соединение	Агрегатное состояние	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
H <sub>2</sub> O	газ	3657	1595	3756
	жидкость	3450	1640	3615
	твёрдое	3400	1620	3220
OND	газ	2727	1402	3707
	твёрдое	2416	1490	3275
D <sub>2</sub> O	газ	2671	1178	2788
	твёрдое	2495	1210	2432

В отличие от спектров водяного пара, в спектрах жидкой воды полосы с частотами  $\nu_1$  и  $\nu_3$  уширяются и смещаются в низкочастотную область, что связано с увеличением роли межмолекулярных взаимодействий при переходе от газовой фазы к конденсированной. Часто вместо двух разрешённых полос поглощения в области валентных колебаний наблюдается одна широкая полоса.

Ближняя ИК-область спектра воды изучена более детально, чем дальняя. Однако исследования в ближнем диапазоне ИК-спектра, как правило, связаны с неоднозначностью при отнесении полос за счёт большого числа возможных вариантов составных и комбинационных частот. Это относится и к проблеме отнесения частот колебаний гидроксоний-катиона в ближней области. В дальней ИК-области были обнаружены полосы либрационных (движение молекул воды вокруг оси, проходящей через атом кислорода) и трансляционных колебаний (перемещение молекулы вдоль некоторого направления) с частотами в диапазонах  $100-500 \text{ см}^{-1}$  и  $150-200 \text{ см}^{-1}$  соответственно [34]. Различные ассоциаты молекул воды дают довольно большое число полос поглощения в данном спектральном диапазоне, и потому его использование для качественной оценки межмолекулярных взаимодействий становится затруднительным. Поэтому наиболее информативной считается средняя ИК-область, в которой наблюдаются основные колебания органических и неорганических соединений ( $4000-600 \text{ см}^{-1}$ ).

Для рассмотрения поведения химических систем, включающих воду, было предложено использовать гармоническое приближение, основной смысл которого сводится к тому, что два нормальных колебания молекулы совершенно независимы, а колебательные уровни не взаимодействуют между собой. В связи с тем, что

молекула воды обладает двумя ОН-осциллирующими группами, некоторыми исследователями высказывались сомнения касательно использования гармонического приближения при описании водных систем, поскольку по мере уменьшения массы осциллятора амплитуда его колебаний возрастает, и соответственно растёт и ангармоничность) [34]. Однако, существуют надёжные доказательства в пользу того, что само по себе возникновение межмолекулярной водородной связи и движение протона в рассматриваемых системах приводит к уменьшению ангармоничности колебаний. Расчёты, в которых ангармоничность колебаний была учтена, привели к понижению средней невязки частот колебаний до  $1 \text{ см}^{-1}$ . Это вполне достаточно для указания максимума поглощения в получаемом спектре, поскольку в конденсированных системах положение полос точнее  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$  не определяется. Таким образом, сам фактор образования водородной связи не требует обязательного учёта ангармоничности.

Явление переноса протона, которое наблюдается при образовании водородной связи, обладает рядом особенностей. Протон не имеет электронов вокруг ядра, радиус протона в сравнении с радиусами других ионов крайне мал ( $10^{-13} \text{ см}$ ). Поэтому протон способен поляризовать другие ионы или молекулы. Он играет решающую роль в каталитических превращениях органических и неорганических соединений и обладает аномальной проводимостью по сравнению с другими ионами. Быстрый обмен протонов в растворах (ультразвуковые исследования показали, что среднее время жизни  $\text{H}_3\text{O}^+$  составляет приблизительно  $2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ , [34]) создаёт трудности при изучении строения и фиксации гидратов протона физико-химическими методами анализа.

Симметрия гидроксоний-катиона принадлежит к точечной группе  $\text{C}_{3v}$  (молекула гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  представляет собой пирамиду). В соответствии с правилами отбора для группы  $\text{C}_{3v}$  в ИК-спектре должны быть активными четыре колебания. Однако полоса антисимметричных О-Н валентных колебаний гидроксоний-катиона ( $3400\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ ) лежит в той же области, что и полосы валентных колебаний воды, а полосы антисимметричного ( $1700 \text{ см}^{-1}$ ) и симметричного ( $1200 \text{ см}^{-1}$ ) деформационного колебания угла Н-О-Н обладают очень низкой интенсивностью. Поэтому наиболее информативной является полоса симметричных О-Н валентных колебаний ( $2200\text{-}2100 \text{ см}^{-1}$ ).

Наиболее широко проблема ИК-спектрального отнесения полос гидратов протона в комплексах с катионами металлов обсуждалась при объяснении экстракционных процессов. Так, например, в [35] при экстракции ионов трёхвалентного железа из кислых растворов было обнаружено, что молекулы воды на первой стадии сольватируют катион железа, а затем взаимодействуют в виде гидроксоний-катиона с органическим растворителем, используемым для экстракции железа. Подобный подход был также предложен при исследовании экстракции трёхвалентного таллия из  $\text{HTlCl}_4$ , ионов рения из  $\text{HReO}_4$ . В качестве экстрагирующих растворителей использовались органические эфиры (диизопропиловый, дибутиловый, диэтиловый), амилацетат, циклогексанон, трибутилфосфат. В литературе нет данных о том, как изменяется частота и интенсивность каждой из

компонент составного колебания при формировании того или иного комплекса. Это являлось одним из главных недостатков ИК-спектральных исследований в области обертонов. Кроме того, в отношении подобных тройных систем (органический растворитель-вода-экстрагируемый катион) был сделан вывод о том, что протон кислоты взаимодействует предпочтительно с молекулами воды, а органическое вещество было интерпретировано только как среда для проведения подобного рода исследований – и это было некорректно, поскольку органические соединения, как известно сейчас, являются активными участниками ряда взаимодействий с участием протона (многочисленные реакции присоединения, кислотный катализ ряда превращений органических веществ, межмолекулярные перегруппировки, элиминирование протона) [36].

Катионы и анионы способны изменять энергию связи О-Н групп молекул воды, которые находятся в ближайшем окружении к иону, из-за чего молекулы воды из первого гидратного слоя оказываются по-другому связаны с молекулами второго гидратного слоя. Таким образом, катионы и анионы проявляют дальнейшее действие поля [35]. На рис. 3.1 представлена модель сольватации иона. Вода гидратной оболочки ориентирует часть молекул слоя В, ориентирование В приводит к упорядоченной структуре молекул в слое С.

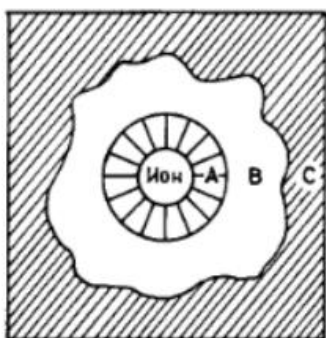


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение сольватации иона [37]

## 3.2 Исследование солей в водных системах

### 3.2.1 ИК-спектроскопия

Для обнаружения и фиксации комплексов галогенидов щелочных металлов с водой была использована техника измерения в плёнках, полученных кристаллизацией из ацетона и диметилсульфоксида. В рамках этого метода удалось зафиксировать ряд закономерностей в характере поглощения связанной воды, а также в положении полос поглощения.

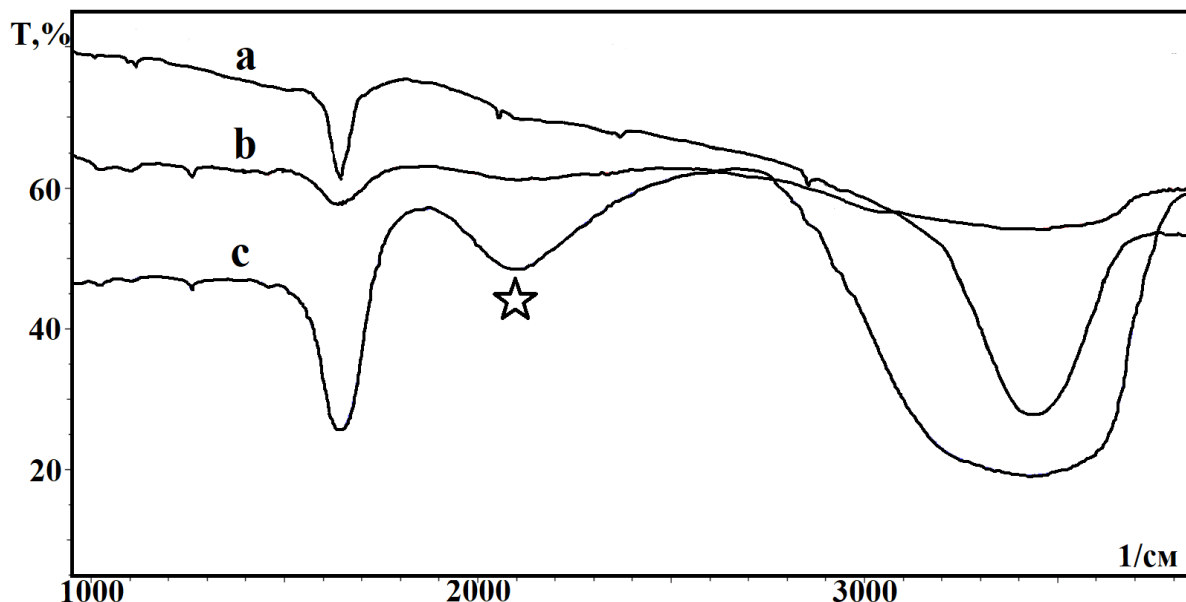


Рисунок 3.2 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора LiF:

**a** - спектр воды; **b** - спектр LiF при соотношении компонентов водный раствор соли/ацетон при кристаллизации 1:3, **c** - при соотношении 1:1

На рисунках 3.2 – 3.3 представлены спектры плёнок насыщенных водных растворов солей лития (фтористого и бромистого). Как показывает картина поглощения, частота деформационных колебаний воды нечувствительна к замене галогенид-иона и не изменяется при варьировании соотношения количества водного раствора соли и ацетона. При уменьшении количества ацетона при кристаллизации возрастает интенсивность полос поглощения воды за счёт увеличения её массовой доли в плёнке соли. Полоса валентных колебаний O-H связи воды в случае солей лития находится в диапазоне частот  $2800-3800\text{ см}^{-1}$ . Подобный широкий контур полосы поглощения объясняется природой катиона  $\text{Li}^+$ . Имея наименьший радиус среди других катионов щелочных металлов, ион лития гидратируется в наибольшей степени.

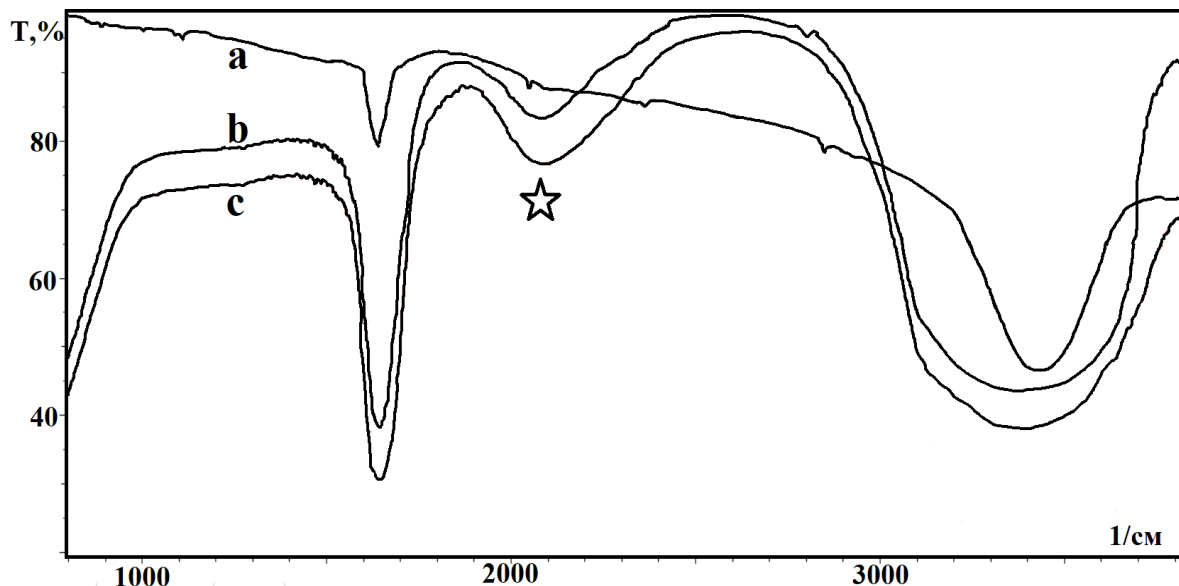


Рисунок 3.3 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора LiBr:  
**a** - спектр воды; **b** - спектр LiBr при соотношении компонентов водный раствор соли/ацетон при кристаллизации 1:1, **c** - при соотношении 2:1

Полоса при 1870-2330  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связанного гидроксоний-катиона (показана звёздочкой на рисунках 3.2 и 3.3). Это колебание оказалось чувствительным к замене галогенид-иона в соли, а именно, при переходе от фторида к бромиду лития максимум поглощения гидроксония смещается в низкочастотную область, что видно из представленного ниже рисунка 3.4.

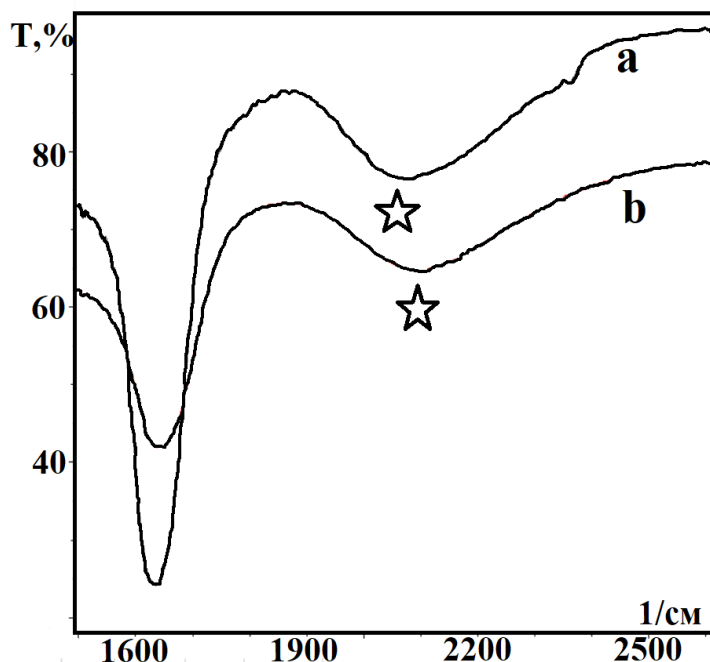


Рисунок 3.4 – Спектры поглощения плёнок насыщенных растворов LiBr (**a**), LiF (**b**)

Максимум поглощения связанного гидроксония смещается от частоты 2096  $\text{см}^{-1}$  в случае фторида лития до частоты 2063  $\text{см}^{-1}$  в случае бромида. Полоса колебания гидроксоний-катиона находится в области 2000-2100  $\text{см}^{-1}$  и, следовательно, претерпевает красный сдвиг относительно стандартного положения поглощения иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в диапазоне частот 2200-2300  $\text{см}^{-1}$ . Фторид-ион обладает наибольшей электроотрицательностью в сравнении с другими галогенидами [38]. Поэтому для объяснения положения полосы поглощения иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  при более низких частотах в случае бромистого лития следует исходить из того, что атом водорода водного кластера формирует комплекс по типу  $[(\text{Галогенид-ион})^- \cdots \text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]$ . Частота валентных колебаний обратно пропорциональна приведённой массе атомов. Поэтому низкочастотное смещение может быть связано с увеличением массы бромид-иона по сравнению с относительно лёгким фторидом. Кроме того, известно, что частота валентных колебаний связи  $\text{H}-\text{H}\text{al}$  в галогенводородных кислотах смещается от значения 4138,5  $\text{см}^{-1}$  в случае плавиковой кислоты до 2649,7  $\text{см}^{-1}$  в бромной кислоте (данные приведены для газовой фазы) [33].

Подобные изменения наблюдались в случае плёнок хлорида натрия, что показано на рис. 3.3. Полоса  $\text{O}-\text{H}$  валентных колебаний воды в высокочастотной области спектра имеет такой же характер, как и в случае галогенидов лития. Таким образом, ион натрия гидратируется в значительной степени, как и ион лития. Положение полосы деформационных колебаний остаётся прежним (1644  $\text{см}^{-1}$ ).

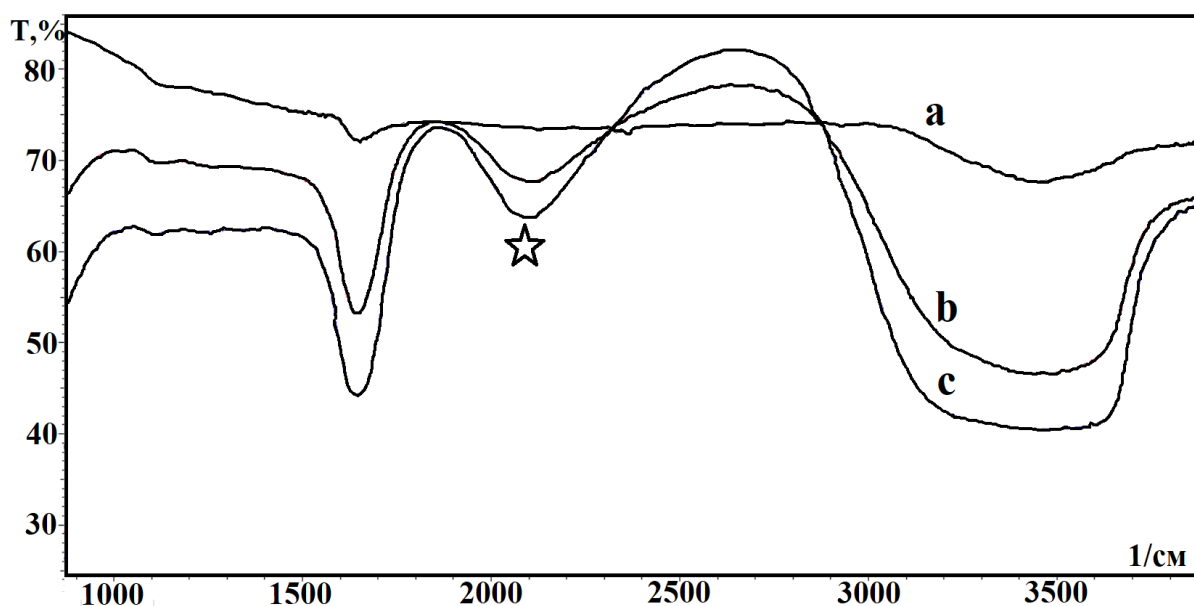


Рисунок 3.5 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора  $\text{NaCl}$ :  
**a** - спектр воды; **b** - спектр  $\text{NaCl}$  при соотношении компонентов водный раствор соли/ацетон при кристаллизации 1:3, **c** - при соотношении 1:1



Однако спектральная картина усложняется при переходе к плёнке NaBr, спектр которой показан на рис. 3.6.

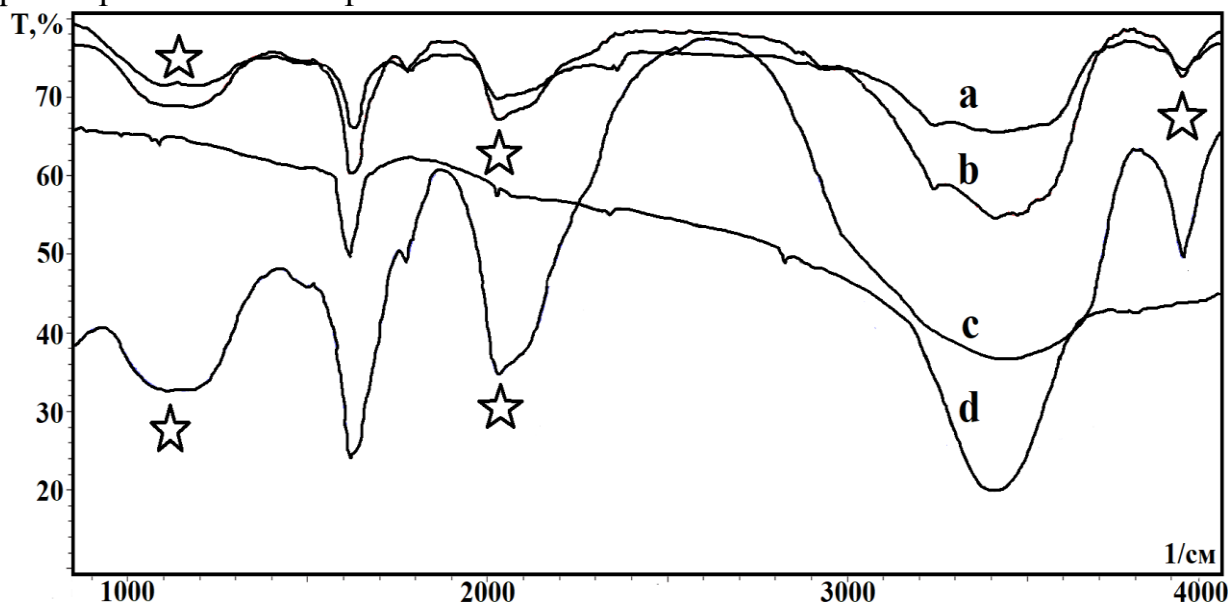


Рисунок 3.6 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора NaBr:  
**a** - спектр NaBr при соотношении компонентов водный раствор соли/ацетон при кристаллизации 1:3, **b** - при соотношении 1:1, **c** - при соотношении 1:3, **d** - спектр воды

Колебаниям гидроксония соответствует полоса с частотой  $2029 \text{ см}^{-1}$ . Однако в отличие от плёнки хлорида натрия полоса поглощения связанного гидроксония имеет плечо при  $2125 \text{ см}^{-1}$ . В области частот  $930\text{-}1420 \text{ см}^{-1}$  зафиксировано широкое поглощение, которое было отнесено к колебаниям подвижного атома водорода в водном кластере. Наличие в соли аниона брома приводит не только к возникновению новых полос в ИК-спектре, но и к уменьшению относительной интенсивности полосы O-H валентных колебаний воды в области высоких частот. Последнее может быть обусловлено уменьшением числа молекул воды в гидрате за счёт увеличения размера галогенид-иона. Наконец, в области высоких частот была зафиксирована новая полоса при  $3630 \text{ см}^{-1}$ , отнесённая к валентным колебаниям несвязанных молекул воды.

Характер смещения полосы колебания связанного с анионом иона гидроксония показан на рис. 3.7. Как и в случае литиевых солей увеличение массы и размера галогенид-иона приводит к смещению частоты валентных колебаний воды в низкочастотную область (от  $2083 \text{ см}^{-1}$  в хлориде до  $2028 \text{ см}^{-1}$  в бромиде натрия).

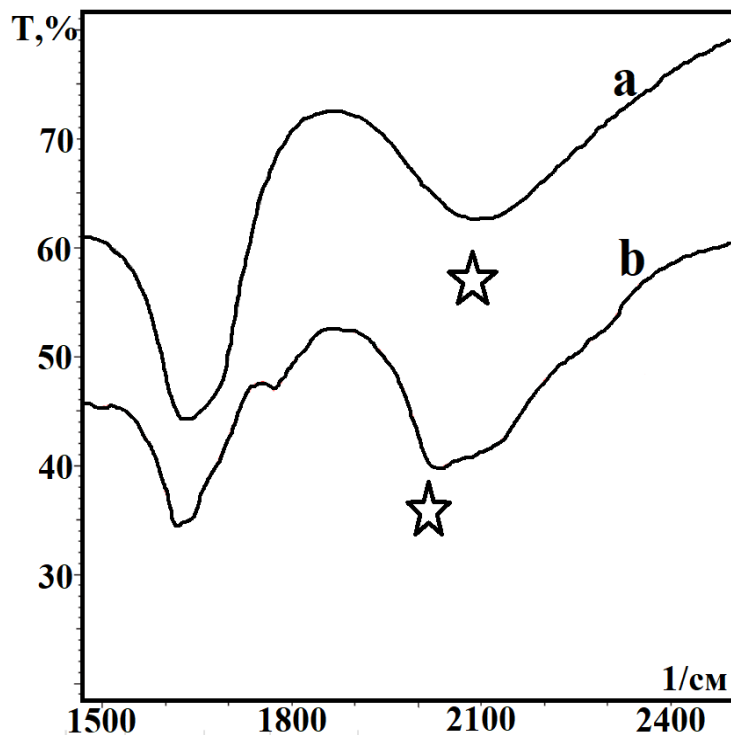


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения плёнок насыщенных водных растворов NaCl (a), NaBr (b)

На рисунках 3.8 - 3.10 представлены ИК-спектры плёнок насыщенных водных растворов галогенидов калия KCl, KBr, KI.

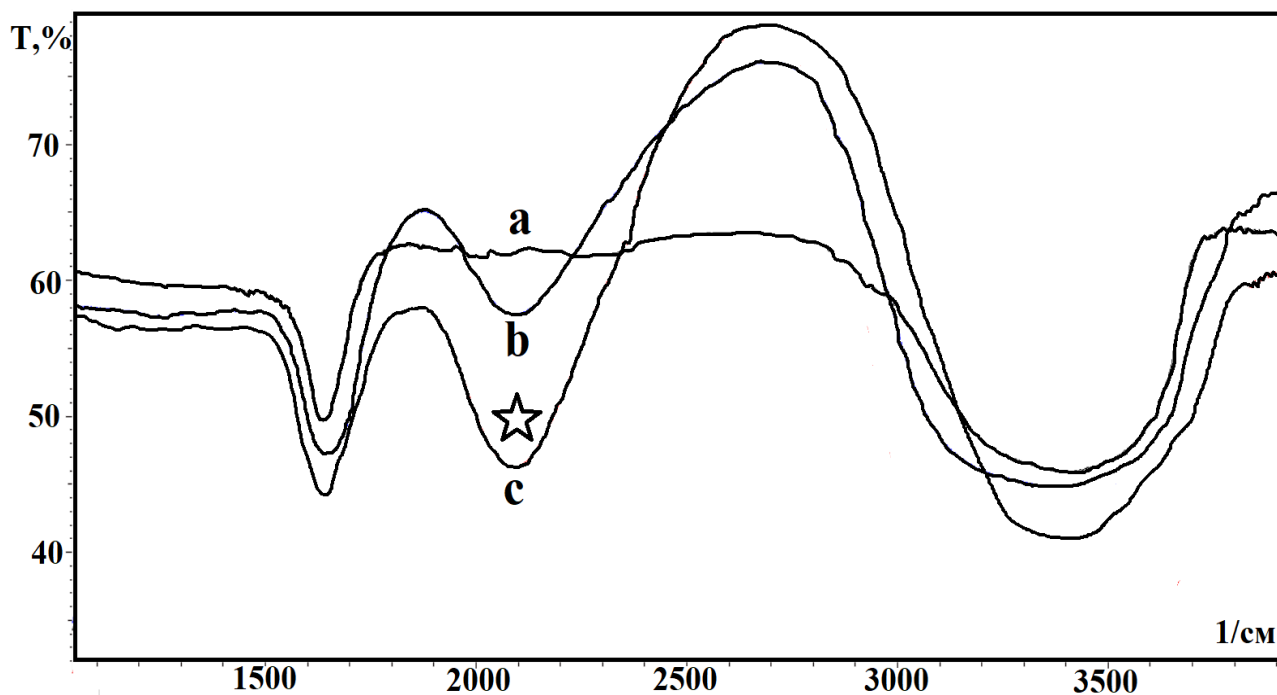


Рисунок 3.8 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора KCl:  
**a** - спектр воды; **b** - спектр KCl при соотношении компонентов водный раствор соли/ацетон при кристаллизации 1:3, **c** - при соотношении 1:1

При соотношении компонентов водный раствор/ацетон (1:3) в спектре плёнки KI наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при  $1358\text{ см}^{-1}$ , отмеченная звёздочкой на рисунке 3.10 (спектр «b»). Можно предположить, что как и в случае плёнки бромида натрия данная полоса относится к колебанию протона в водном кластере  $[\text{H}^+\cdots(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

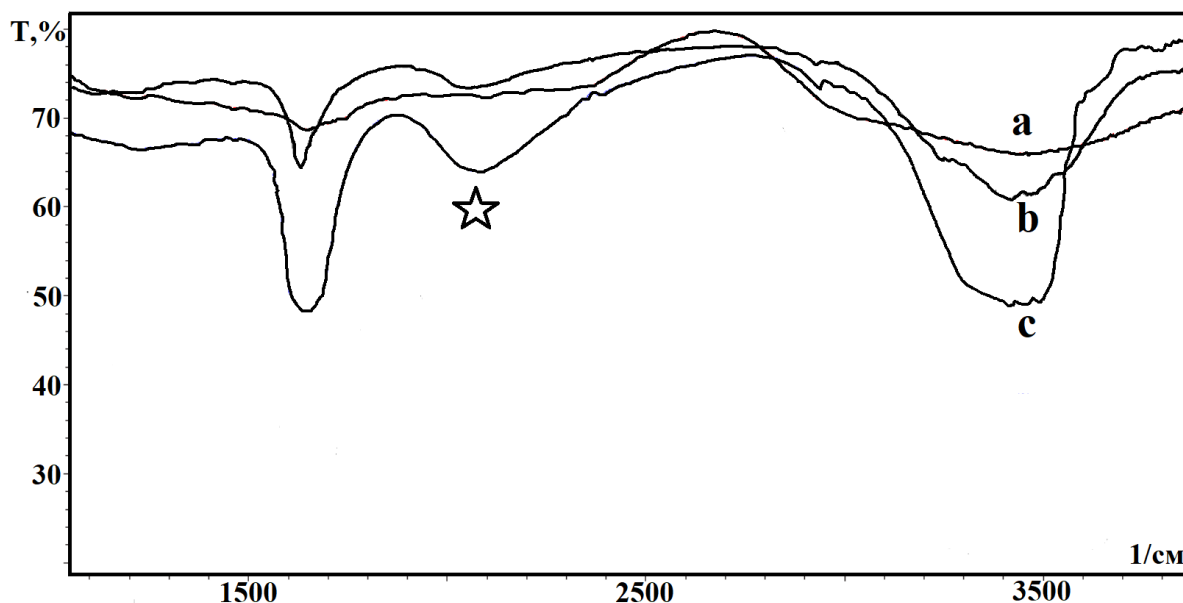


Рисунок 3.9 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора KBr:  
**a** - спектр воды; **b** - спектр KBr при соотношении компонентов водный раствор соли/ацетон при кристаллизации 1:3, **c** - при соотношении 1:1

Широкий контур полосы свидетельствует о миграции положительного заряда по объёму гидрата и о колебаниях гидратной оболочки протона. Помимо широкого поглощения в области средних частот, в спектре присутствуют также слабые полосы деформационных и валентных колебаний несвязанной воды. Их интенсивность значительно меньше интенсивности колебаний ассоциированных молекул, что может свидетельствовать о преобладании в данной системе связанного состояния воды, по сравнению со свободным.

При дальнейшем увеличении концентрации воды в системе в ИК-спектре появляются полосы валентного колебания ОН-связи в ионе гидроксония в области  $1840\text{-}2300\text{ см}^{-1}$ , как показано на рисунке 3.10, спектры «c» и «d».

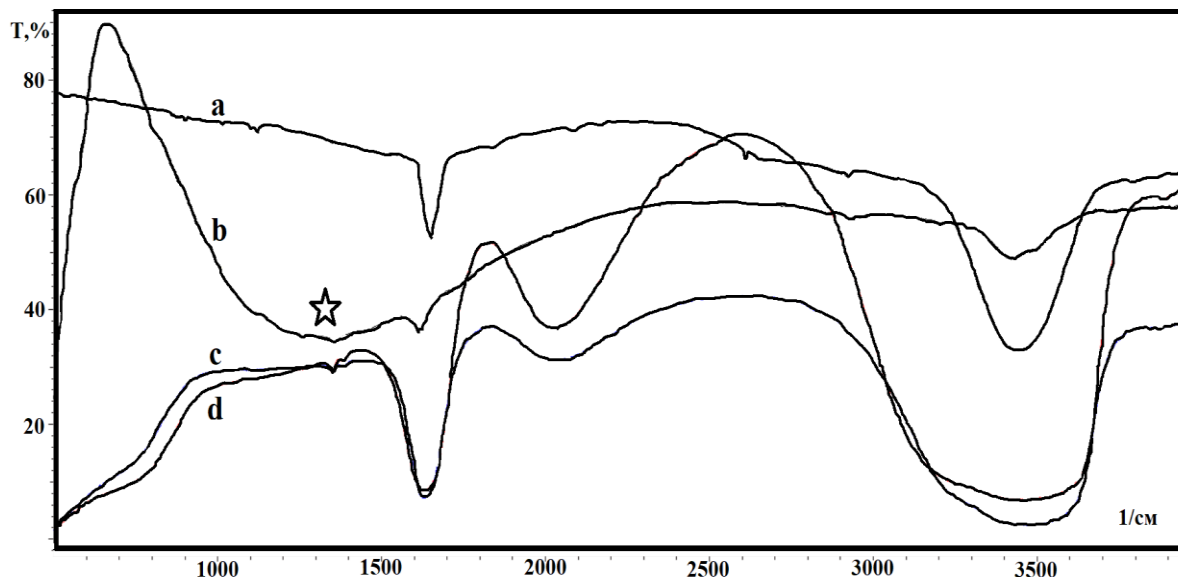


Рисунок 3.10 – ИК-спектры плёнок насыщенного водного раствора KI:  
**a** - спектр воды; **b** - спектр KI при соотношении компонентов водный раствор/ацетон при кристаллизации 1:3, **c** - при соотношении 1:1,  
**d** - при соотношении 2:1

Из сравнения полос поглощения гидроксония при  $2000-2100\text{ см}^{-1}$  в плёнках галогенидов калия, показанных на рисунках 3.8 - 3.10, можно сделать такие же выводы, как для солей лития и натрия.

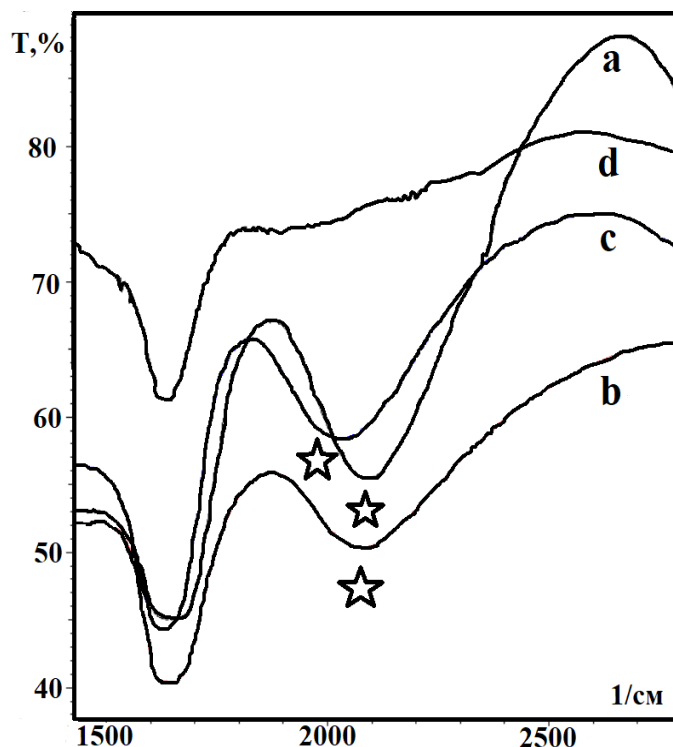


Рисунок 3.11 – Спектры поглощения плёнок насыщенных растворов KCl (**a**), KBr (**b**), KI (**c**) в сравнении со спектром воды (**d**)



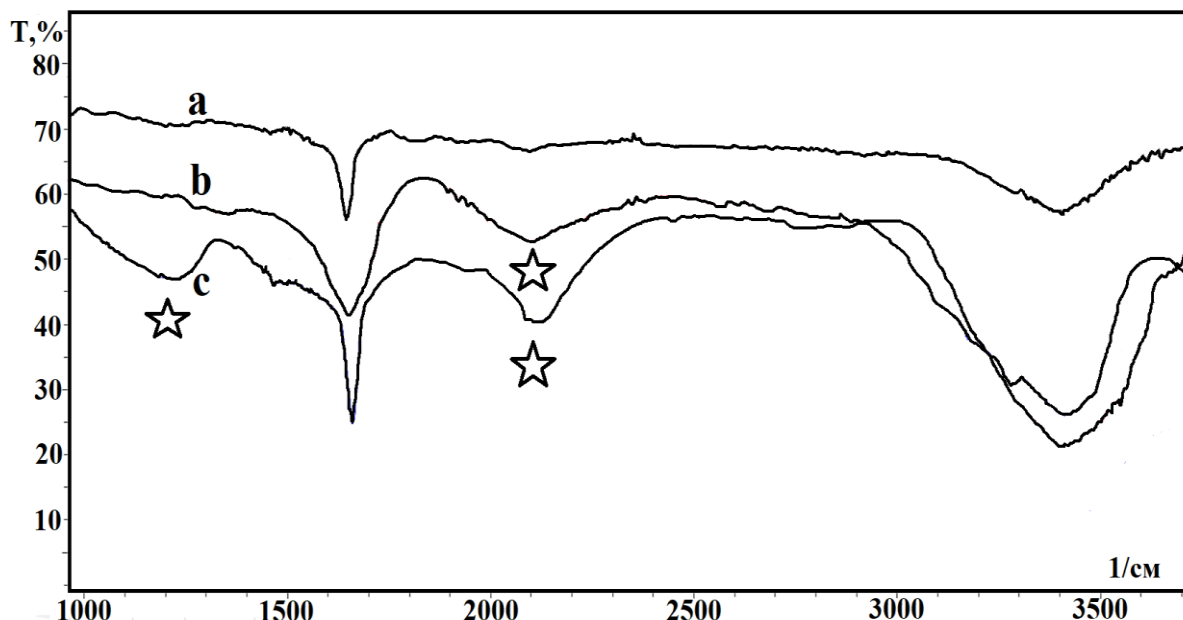


Рисунок 3.13 – ИК-спектры плёнок насыщенных водных растворов солей цезия: **a** – спектр воды, **b** - спектр CsBr при соотношении компонентов водный раствор/ацетон при кристаллизации 1:2, **c** - спектр CsI при соотношении компонентов водный раствор/ацетон при кристаллизации 1:1

Как видно из рис. 3.13, частота валентного колебания гидроксоний-катиона смещается от  $2096\text{ см}^{-1}$  до  $2064\text{ см}^{-1}$  при переходе от бромида цезия к йодиду. В плёнке йодистого цезия была зафиксирована аналогично случаю йодистого калия широкая полоса поглощения в области средних частот (максимум при  $1211\text{ см}^{-1}$ ), однако интенсивность этого поглощения значительно меньше по сравнению со спектром плёнки KI, содержащей воду. В случае солей цезия высокочастотная полоса О-Н валентных колебаний воды имеет более узкий контур (по сравнению с валентными колебаниями воды в галогенидах других щелочных солей), что свидетельствует о меньшей гидратации иона цезия. В йодистом цезии удаётся зафиксировать даже симметричную компоненту О-Н валентного колебания воды при  $3267\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.13, спектр «с»).

Максимумы поглощения связанного с анионом соли гидроксоний-катиона воды в спектрах плёнок приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Частота О-Н валентных колебаний связанной воды в комплексах неорганических солей, см<sup>-1</sup>

Катион \ Анион	Li	Na	K	Cs
F	2096	-	-	-
Cl	-	2083	2089	-
Br	2059	2028; 1197	2067	2096
I	-	-	2012; 1358	2064; 1211

### 3.2.2 Квантовохимические расчёты

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений были проведены квантовохимические расчёты в рамках теории функционала плотности. В таблице 3.3 приведены расстояния между атомом водорода молекулы воды и галогенид-ионом в комплексах «Анион - две молекулы воды» и «Анион - три молекулы воды», полученных при использовании полной оптимизации геометрии структуры в рамках базиса V3LYP.

Таблица 3.3 - Геометрические характеристики оптимизированных комплексов галогенидов с двумя и тремя молекулы воды

Анион \ R(Hal - H), Å	F	Cl	Br	I
Анион-2H <sub>2</sub> O	1,52	2,13; 2,38	2,38; 2,64	2,42
Анион-3H <sub>2</sub> O	1,61	2,14	2,34	2,44; 2,23; 4,23

Оптимизированная геометрия комплексов «Анион - две молекулы воды» и «Анион - три молекулы воды» приведена на рисунках 3.14 и 3.15 соответственно.

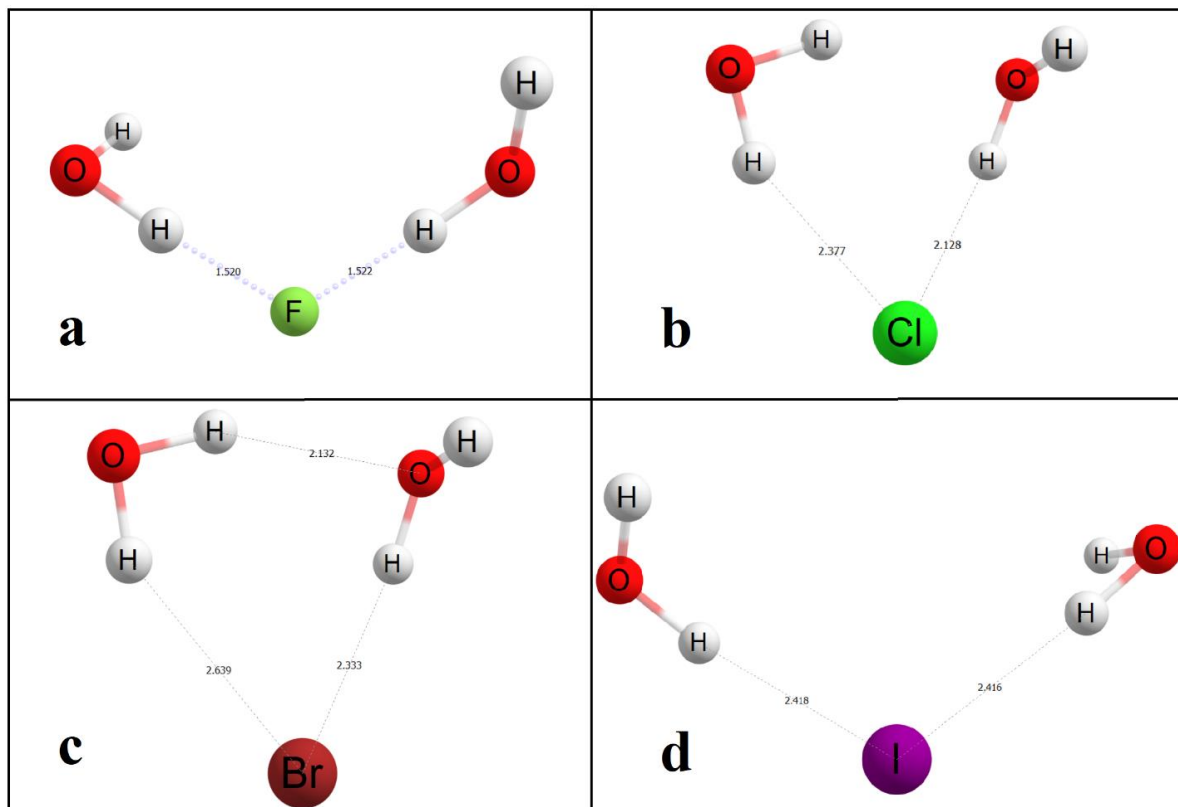


Рисунок 3.14 – Комплексы галогенид-ионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) с двумя молекулами воды: **a** –  $F-2H_2O$ ; **b** -  $Cl-2H_2O$ ; **c** -  $Br-2H_2O$ ; **d** -  $I-2H_2O$

Из расчётов с двумя молекулами воды следует, что ион фтора сильнее остальных ионов связывается водородной связью с молекулами воды. Длина водородной связи увеличивается при переходе к более тяжёлым галогенидам.

Принято делить ионы на положительно гидратирующиеся, влияние которых на первый гидратный слой приводит к упрочнению межмолекулярной связи со вторым гидратным слоем, и отрицательно гидратирующиеся, то есть ионы, оказывающие разупорядочивающее действие на окружающие молекулы. В свою очередь, вода является высокоупорядоченным растворителем.

Эффект разупорядочивания при возрастании массы и размера галогенид-ионов показан на рисунке 3.15, на котором представлены расчёты с тремя молекулами воды.



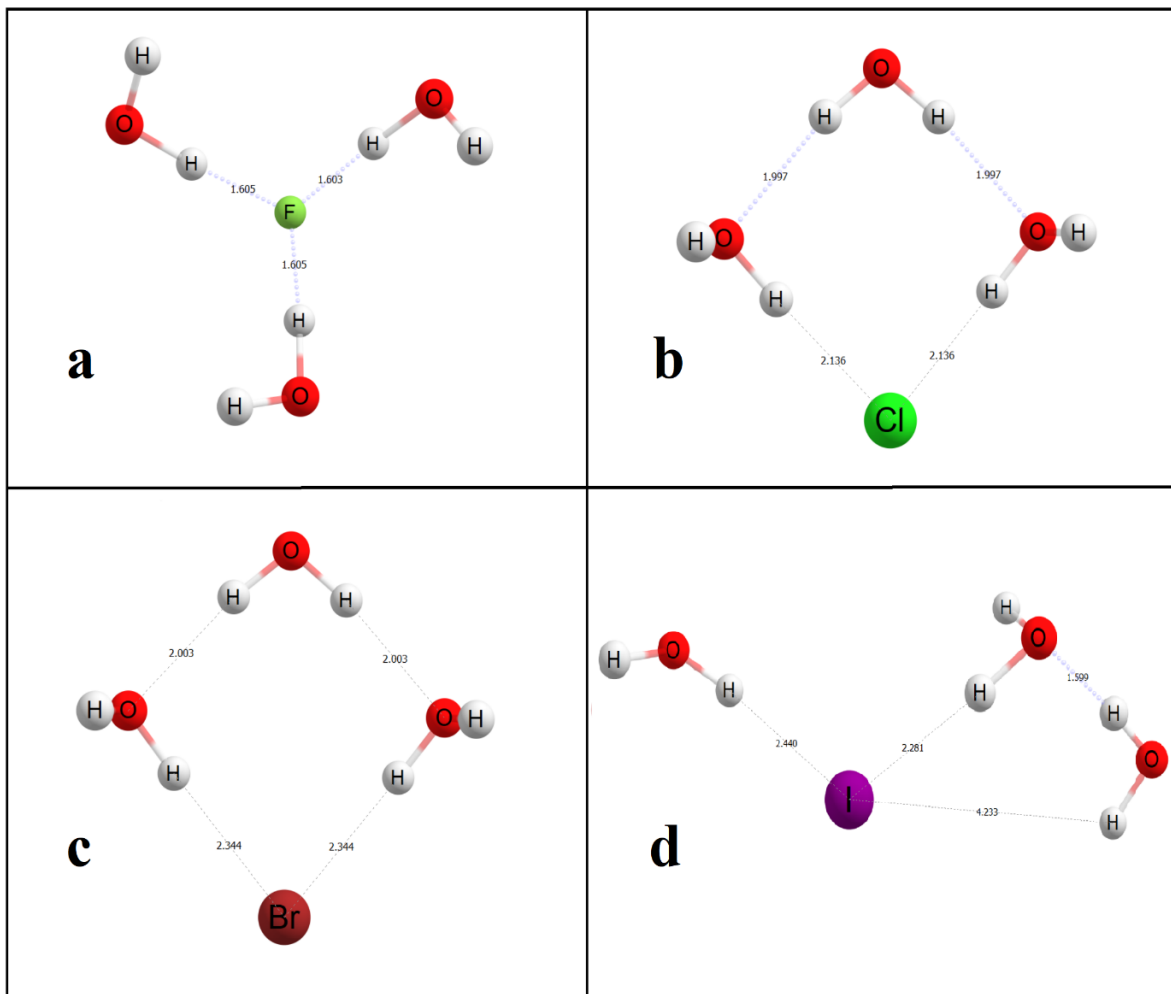


Рисунок 3.15 – Комплексы галогенид-ионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) с тремя молекулами воды: **a** –  $F-3H_2O$ ; **b** -  $Cl-3H_2O$ ; **c** -  $Br-3H_2O$ ; **d** -  $I-3H_2O$

При переходе от иона фтора, который образует вокруг себя жёсткую структуру воды за счёт сильных водородных связей (рис. 3.15, «а»), к ионам хлора и брома отчётливо проявляется тенденция к формированию одной из молекул воды симметричных водородных связей с молекулами первого гидратного слоя. В случае комплекса с йодом одна из молекул воды удаляется на значительное расстояние от соответствующего иона и формирует комплекс с переносом атома водорода к соседней молекуле воды (рис. 3.15, «d»), что объясняет полосы колебаний гидроксония при  $1358$  и  $1211\text{ см}^{-1}$  в спектрах плёнок йодистых калия и цезия.

В ходе квантовохимических расчётов было обнаружено, что перенос протона на расстояние  $0,10\text{Å}$  от одной молекулы воды к другой молекуле (в направлении стрелки на рис. 3.16) с затратой энергии  $5,40\text{ ккал/моль}$  приводит к возникновению гидроксоний-катиона, валентные колебания O-H связи которого соответствуют частоте  $2374\text{ см}^{-1}$ . Последнее качественно доказывает появление полос гидроксония в спектре плёнок солей в области  $2000-2200\text{ см}^{-1}$ . Поверхность используемого оптического окна, а также наличие молекулярного окружения в

комплексе позволяют преодолеть энергетические затраты, необходимые для подобного переноса атома водорода.

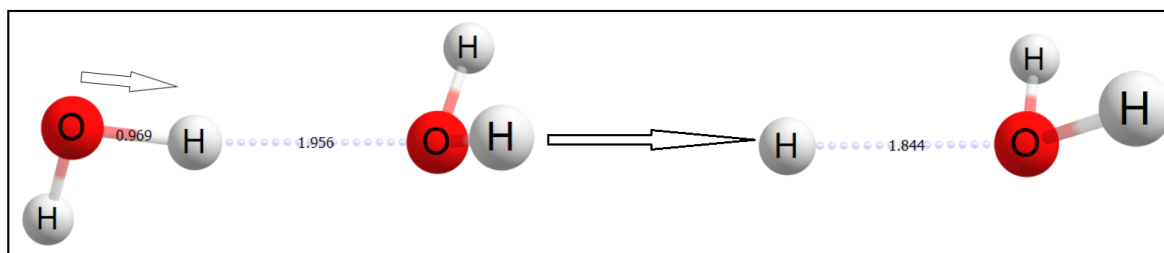


Рисунок 3.16 – Димер воды и перенос протона с образованием гидроксония

Квантовохимические расчёты комплексов трёх и четырёх молекул воды, оптимизированная геометрия которых представлена на рисунке 3.17, предсказывают образование циклического, связанного посредством межмолекулярной водородной связи, кластера. С увеличением количества молекул воды в расчётах длина межмолекулярной водородной связи становится короче (от 1,96Å в димере до 1,78Å в тетрамере), что также облегчает перенос атома водорода с образованием гидроксоний-катиона.

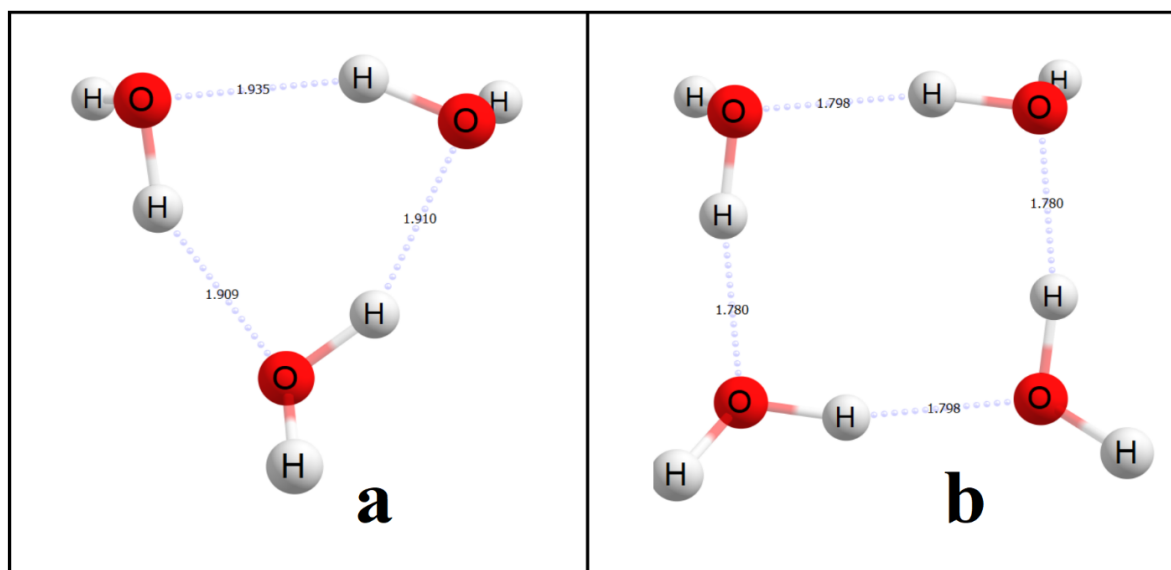


Рисунок 3.17 – Комплекс из трёх (а) и четырёх молекул воды (b)

### 3.3 Исследование водных комплексов гетероциклических соединений

Тиофен ( $C_4H_4S$ ) и фуран ( $C_4H_4O$ ) являются типичными представителями класса гетероциклических ароматических соединений. Неподеленная электронная пара атомов серы и кислорода образует вместе с  $\pi$ -электронами атомов углерода цикл секстет электронов сопряжённой системы. Однако смещение электронной плотности в ароматическом кольце имеет в этих соединениях различный характер.

Направление электронных эффектов атомов кислорода и серы прослеживается по проявлению особенностей пропускания в ИК-спектрах соединений,

включающих атомы серы и кислорода. Можно оценивать электронные эффекты в этих соединениях по положению полос валентных колебаний ( $\nu_{\text{XH}}$ ) S-H и O-H связей относительно колебаний C-H связи в углеводородах. Так, в меркаптанах, так же, как и в соединениях бора, кремния и германия, полосы ( $\nu_{\text{XH}}$ ) проявляются в области 2200-2500  $\text{см}^{-1}$ , то есть сдвинуты в длинноволновую область относительно колебаний C-H связей углеводородов, располагающихся в интервале 2900-3200  $\text{см}^{-1}$ . В соответствии с этим, так же, как происходит в соединениях бора, германия и т.д., в соединениях серы гетероатом заряжается положительно. В то же время колебания связи O-H располагаются в более высокочастотной области по отношению к колебаниям C-H связи 3200-3600  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о локализации отрицательного заряда на атоме кислорода. Эти оценки позволяют предположить, что атомы серы и углерода также по-разному ведут себя в ароматических гетероциклах, смещая  $\pi$ -электронную плотность кольца в разных направлениях.

В ИК-спектрах тиафена и фурана должны проявляться две полосы валентных колебаний, одна из них относится к связям C-H в положении 2,5, а другая – в положении 3,4. В спектре тиафена наблюдаются обе полосы: первая при 3095  $\text{см}^{-1}$ , а вторая, более длинноволновая, расщеплена на две компоненты – 3080 и 3055  $\text{см}^{-1}$ , как показано на рис. 3.18. Однако вторая полоса имеет значительно меньшую интенсивность по отношению к первой.

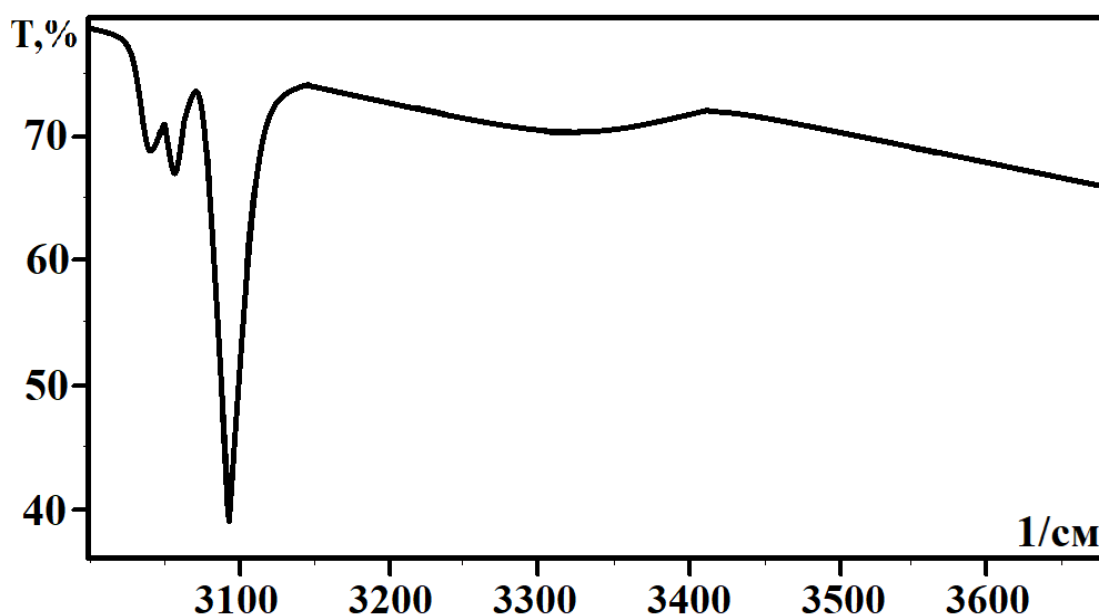


Рисунок 3.18 – ИК-спектр тиафена в высокочастотной области

В спектре фурана также проявляются две полосы, но, они имеют практически одинаковую интенсивность, как показано на рис. 3.19. Кроме того, эти полосы расположены в более высокочастотной области, чем у тиафена при 3146, 3126  $\text{см}^{-1}$ . Как известно, в ароматических соединениях, не имеющих гетероатома, валентные C-H колебания имеют низкую интенсивность. Это может объяснить

наблюдаемую картину пропускания: в тиофене (M<sup>+</sup>)-электронный эффект локализуется на атомах углерода в положении 2,5, и, поэтому вторая полоса валентных С-Н колебаний слабее, чем первая. В ИК-спектре фурана сильные акцепторные свойства кислорода приводят к примерно одинаковому распределению зарядов на всех атомах углерода кольца.

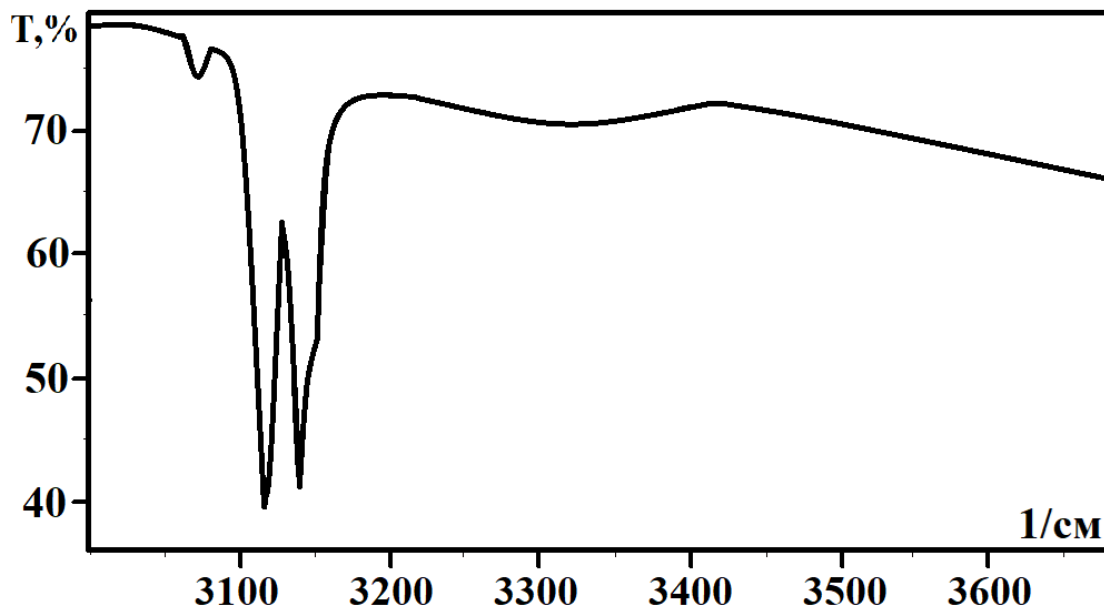


Рисунок 3.19 – ИК-спектр фурана в высокочастотной области

Гидроксоний катион может координироваться только к атому кислорода, имеющему в молекуле фурана, отрицательный заряд, и не может – к положительно заряженному атому серы в тиофене.

В среднечастотной области спектра смеси фурана с водой (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O:H<sub>2</sub>O) - 1:1 наблюдаются две новые полосы при 1983, 1965 см<sup>-1</sup>, которых нет в спектрах исходных компонентов, как показано на рис. 3.20.

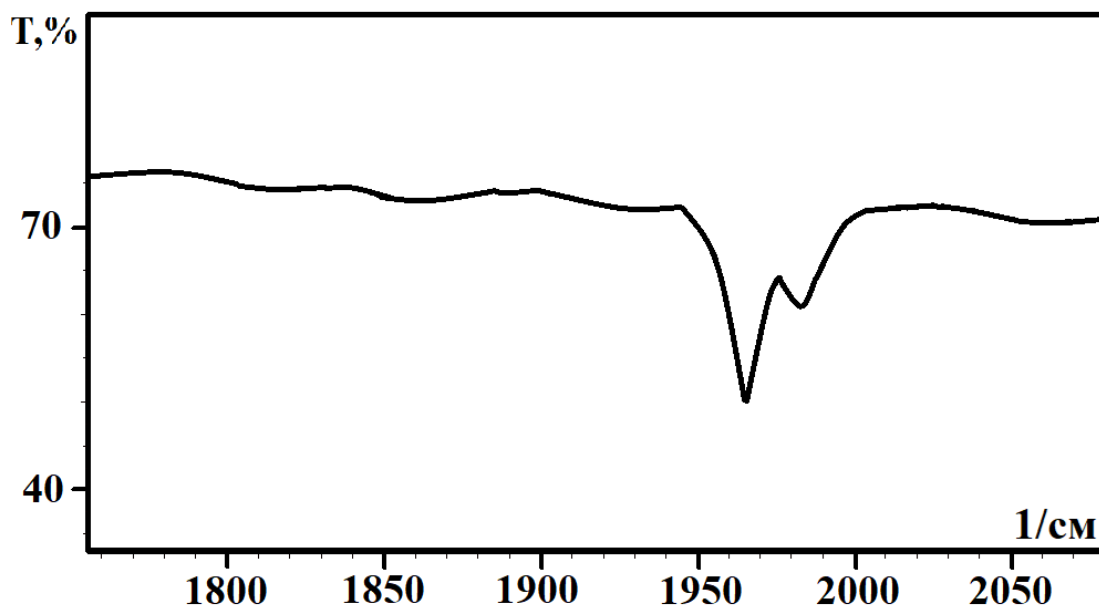


Рисунок 3.20 – ИК-спектр смеси фурана с водой в среднечастотной области

Поскольку полосы валентных колебаний связей О-Н в молекуле гидроксония расположены в области  $2200-2300\text{ см}^{-1}$ , полосы в спектре смеси фурана с водой можно отнести к смещённым полосам валентных колебаний в молекуле гидроксония в комплексе с фураном. Появление двух полос может означать образование комплексов двух типов  $\pi$ -комплекса, в котором гидроксоний взаимодействует с  $\pi$ -плотностью ароматического кольца – (а) и (б) –  $\sigma$ -связанного с атомом серы, как показано на рис. 3.21. Для тиофена такие комплексы не обнаружены ни для одной из смесей при разном соотношении компонентов.

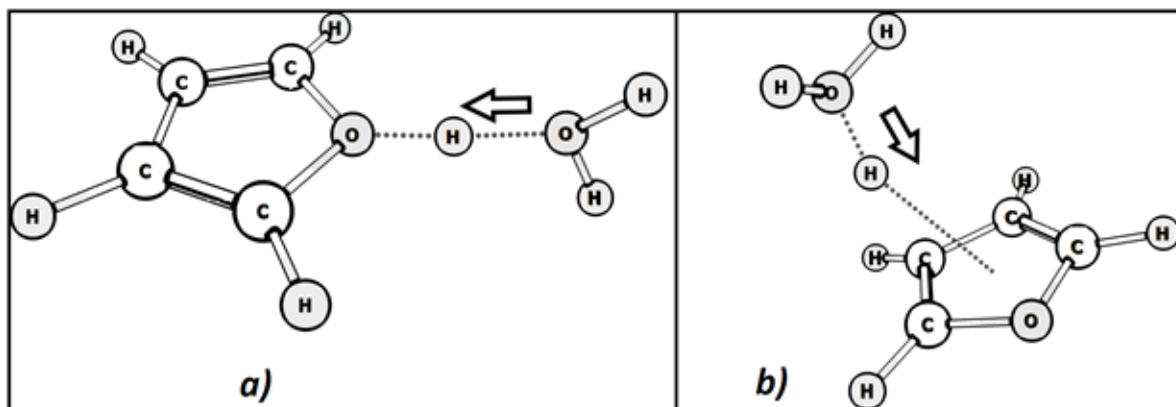


Рисунок 3.21 – Координация катиона гидроксония с молекулой фурана

Молекула воды может проявлять как основные, так и кислотные свойства, поэтому можно ожидать, что координация молекулы воды к тиофену и фурану происходит по-разному. В высокочастотной области ИК-спектра для смеси тиофена с водой при соотношении компонентов ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} : \text{H}_2\text{O}$ ) - 3:1 наблюдаются новые полосы при  $3396, 3312\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным

колебаниям О-Н связей молекулы воды в комплексе с тиофеном, как показано на рис. 3.22.

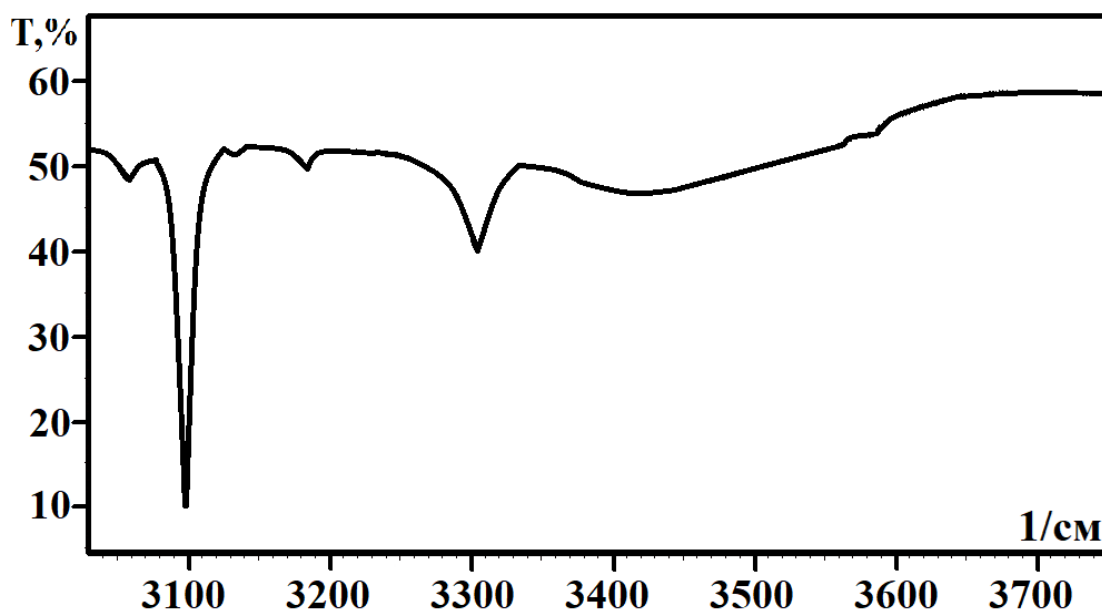


Рисунок 3.22 – ИК-спектр смеси (3:1) тиофена с водой в высокочастотной области.

При этом полосы О-Н колебаний существенно слабее, чем полоса валентных колебаний С-Н связей тиофена. В спектре смеси тиофена с водой при соотношении компонентов 1:1 новые полосы появляются при 3432, 3275  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение содержания воды в смеси, приводит к существенному росту интенсивности новых полос относительно полосы С-Н колебаний тиофена при 3095  $\text{см}^{-1}$ , как показано на рис. 3.23. Этот факт подтверждает отнесение новых полос к валентным колебаниям О-Н связей координированной молекулы воды.



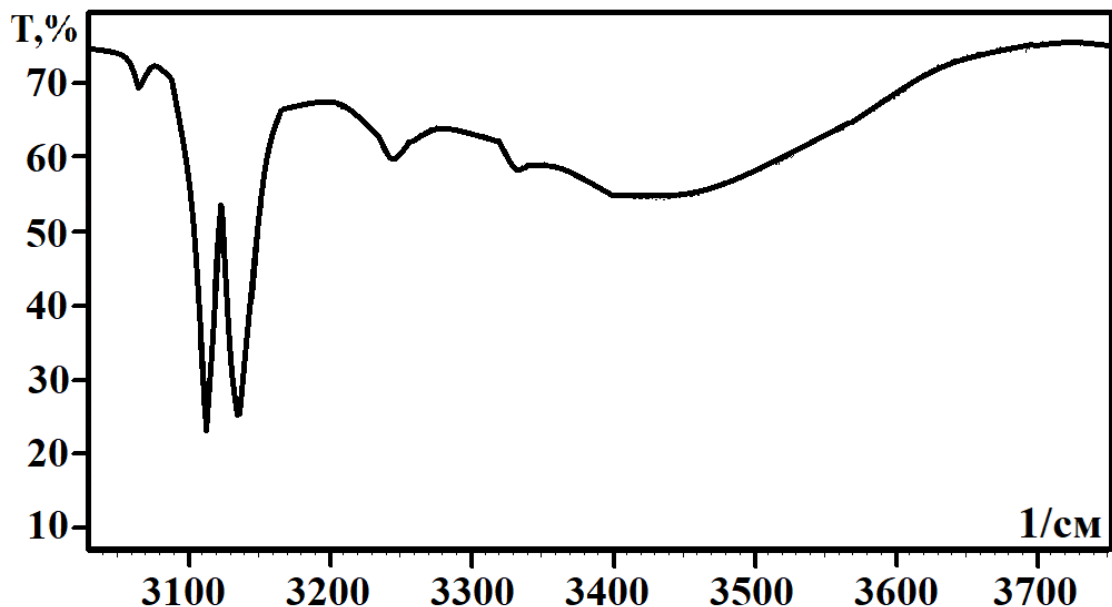


Рисунок 3.24. ИК-спектр смеси (1:1) фурана с водой в высокочастотной области.

Таким образом, полученные результаты показывают, что молекулы воды образуют в тонком слое на поверхности оптического материала комплексы, в которых вода может координироваться как в форме кластеров, так и в одиночной молекулярной форме. Эти комплексы имеют разный характер связывания: для тиофена координация, по всей видимости, осуществляется через атом кислорода молекулы воды, а для фурана – через атом водорода.



## 4 Безопасность и экологичность

### 4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов

Данная научно-исследовательская работа проводилась в помещении кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ» площадью 24 м<sup>2</sup>. Выделяющиеся в воздухе рабочей зоны пары вредных веществ удаляются с помощью местной вентиляции; освещение - совмещённое, включающее в себя естественное и искусственное.

При проведении работы в лаборатории согласно ГОСТ 12.0.003-2015 ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» опасными и вредными производственными факторами являются:

- а) химические;
- б) физические;
- в) психофизиологические.

Опасные и вредные производственные факторы, связанные с проведением отдельных операций представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Опасные и вредные производственные факторы

Операция	Характеристика процесса	Применяемое оборудование	Опасные и вредные производственные факторы
1. Измерение спектров поглощения	Электропитание оборудования: $U_{сети} = 220В$ , переменный ток частотой 50 Гц; $t = 22^{\circ}C$	ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201	Физические: повышенное напряжение сети, шум, электроопасность. Психофизиологические: перенапряжение зрительных анализаторов
2. Обработка экспериментальных данных на ПК	Разряд зрительных работ – I, подразряд – b. Длительность работы – не более 4-х часов в день	ПК, периферийные устройства: принтер ( $U_c = 220 В$ , переменный ток частотой 50 Гц).	Психофизиологические: перенапряжение зрительных анализаторов. Физические: повышенное напряжение сети, электромагнитное поле, мягкое рентгеновское излучение; положительные и отрицательные аэроионы в воздухе. Химические: загрязнение воздуха рабочей зоны парами вредных веществ

Для безопасного проведения научных исследований в лаборатории предусмотрено следующее:

- а) местная приточно-вытяжная вентиляция;
- б) расположение приборов и средств отображения информации на рабочем месте согласно эргономическим требованиям;
- в) электро- и пожаробезопасность рабочего участка;
- г) индивидуальные средства защиты (резиновые перчатки и халат).

## 4.2 Безопасность научно-исследовательской работы

### 4.2.1 Безопасность научно-исследовательского технологического процесса и оборудования.

Согласно ГОСТ 12.3.002-75\* ССБТ «Процессы производственные. Общие требования безопасности» безопасность производственных процессов обеспечивается следующим:

- а) герметизацией оборудования;
- б) рациональной организацией труда и отдыха с целью профилактики монотонности и гиподинамии;
- в) уровнем опасных и вредных производственных факторов в производственных помещениях и на рабочих местах, не превышающем величин, определяемых нормами, утверждёнными в установленном порядке;
- г) организацией рабочих мест, отвечающей требованиям безопасности с учётом эргономических требований, устанавливаемых в государственных стандартах на конкретные производственные процессы, производственное оборудование и рабочие места;
- д) наличием на рабочих местах уровня и показателя освещённости в соответствии с действующими строительными нормами и правилами;
- е) применением способов хранения, исключающих возникновение опасных и вредных производственных факторов;
- ж) своевременным удалением и обезвреживанием отходов, являющихся источниками опасных и вредных факторов, централизованным их вывозом на переработку и утилизацию;
- з) применением средств коллективной (защитное заземление, приточно-вытяжная вентиляция) и индивидуальной (халат, резиновые перчатки) защиты работающих от действия опасных и вредных производственных факторов.

Согласно ГОСТ 12.2.003-91 ССБТ «Оборудование производственное. Общие требования безопасности» материалы конструкции производственного оборудования не оказывают опасное и вредное воздействие на организм человека на всех заданных режимах работы и предусмотренных условиях эксплуатации, а также не создают пожаровзрывоопасные ситуации.

Производственное оборудование в процессе эксплуатации:

- а) не загрязняет окружающую среду выбросами вредных веществ выше установленных норм (использование приточно-вытяжной вентиляции);
- б) является пожаровзрывобезопасным в предусмотренных условиях эксплуатации;
- в) конструкция производственного оборудования, приводимого в действие электрической энергией, включает устройства (средства) для обеспечения электробезопасности (использование изоляции токоведущих частей; применение защитного заземления и защитного отключения);
- г) конструкция производственного оборудования исключает самопроизвольное ослабление или разъединение креплений сборочных единиц и деталей, а

также исключает перемещение подвижных частей за пределы, предусмотренные конструкцией.

Согласно ПОТ РМ-004-97 «Правила по охране труда при использовании химических веществ» выполняются требования к размещению производственного оборудования и организации рабочих мест:

а) рабочее место, его оборудование и оснащение, применяемые в соответствии с характером работы, обеспечивают безопасность, охрану здоровья и работоспособность работников;

б) взаимное расположение и компоновка рабочих мест обеспечивают безопасный доступ на рабочее место и возможность быстрой эвакуации в аварийной ситуации;

в) размещение производственного оборудования исключает контакт его горючих частей с пожаро-, взрывоопасными веществами, если такой контакт может явиться причиной пожара или взрыва;

г) размеры рабочего места и размещение его элементов обеспечивают выполнение рабочих операций в удобных рабочих позах и не затрудняют движений работника;

д) организация рабочего места обеспечивает безопасность и удобство выполнения трудовых операций.

Технологические операции (приготовление образца, измерение спектра) осуществляются в положении – «сидя». Общие эргономические требования к рабочему месту, предназначенному для выполнения работ в положении сидя, приведены в ГОСТ 12.2.032 – 78 ССБТ «Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования»:

а) конструкция, взаимное расположение элементов рабочего места соответствуют антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы;

б) рабочее место организовано в соответствии с требованиями стандартов, технических условий и методических указаний по безопасности труда;

в) рабочее место обеспечивает выполнение трудовых операций в пределах зоны досягаемости моторного поля;

г) конструкция оборудования и организация рабочего места обеспечивается оптимальным положением работающего, которое достигается регулированием: высоты рабочей поверхности, сиденья и подставки для ног при нерегулируемой высоте рабочей поверхности. Высоту рабочей поверхности, при условии, что работают и мужчины, и женщины необходимо обеспечивать 1025 мм. Эргономика рабочего места представлена на рис. 4.1.

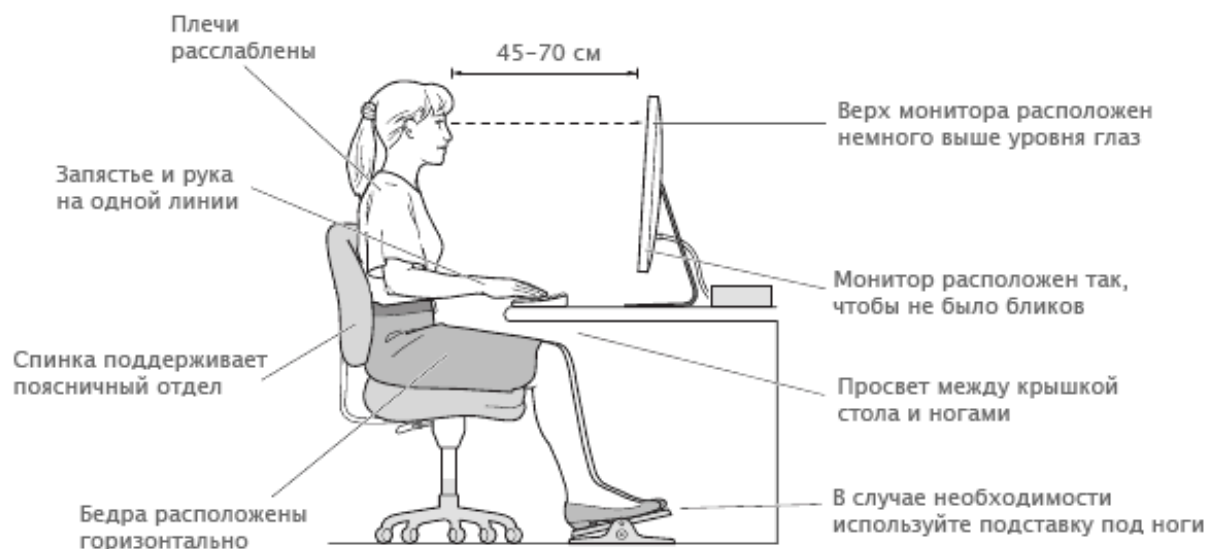


Рисунок 4.1 – Эргономика рабочего места

При использовании ПЭВМ учтены требования СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы»:

а) помещения для эксплуатации ПЭВМ имеют естественное и искусственное освещение. Рабочие столы размещаются таким образом, чтобы видеодисплейные терминалы ориентированы боковой стороной к световым проёмам, чтобы естественный свет падал преимущественно слева;

б) помещения, где размещаются рабочие места с ПЭВМ, оборудованы защитным заземлением в соответствии с техническими требованиями по эксплуатации;

в) в производственных помещениях при выполнении основных или вспомогательных работ с использованием ПЭВМ уровни шума на рабочих местах не превышают предельно допустимых значений, установленных для данных видов работ в соответствии с действующими санитарно-эпидемиологическими нормативами (таблица 4.2);

г) концентрации вредных веществ, выделяемых ПЭВМ в воздух помещений, не превышают предельно допустимых концентраций (ПДК);

д) временные допустимые уровни электромагнитных полей (ЭМП), создаваемых ПЭВМ, не превышают нормированных значений, представленных в таблице 4.3;

е) уровни положительных и отрицательных аэроионов в воздухе помещений, где расположены ПЭВМ, соответствуют СанПиН 2.2.4.1294-03 «Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений» и представлены в таблице 4.4;

ж) мощность экспозиционной дозы мягкого рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана и корпуса ВДТ (на электроннолуче-

вой трубке) при любых положениях регулировочных устройств не превышает  $1 \text{ мкЗв/ч}$  ( $100 \text{ мкР/ч}$ );

з) конструкция ВДТ предусматривает регулирование яркости и контрастности;

и) длительность работы с ПЭВМ не более 50% рабочего времени (т.е. менее 4-х часов в день).

Таблица 4.2 – Допустимые уровни шума на рабочем месте с ПЭВМ

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука, дБ
31,5	3	25	250	500	1000	2000	4000	8000	
86	1	1	54	49	45	42	40	38	50

Таблица 4.3 – Временные допустимые уровни ЭМП, создаваемых ПЭВМ

Наименование параметров		ВДУ ЭМП
Напряжённость электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	25 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц	250 нТл
Электростатический потенциал экрана видеомонитора		500 В

Таблица 4.4 – Значения нормированных показателей концентрации аэроионов и коэффициента униполярности

Нормируемые показатели	Концентрации аэроионов, $\rho_0$ (ион/см <sup>3</sup> )		Коэффициент униполярности
	Положительной полярности	Отрицательной полярности	
Минимально допустимые	$\rho_0 (+) \geq 400$	$\rho_0 (-) > 600$	$0,4 \leq Y < 1$
Максимально допустимые	$\rho_0 (+) < 50000$	$\rho_0 (-) \leq 50000$	

#### 4.2.2 Электробезопасность.

При работе в лаборатории использовались следующие электроприборы: ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201. Электропитание оборудования от сети переменного тока частотой 50 Гц, напряжением 220В.

Согласно ПЭУ, лаборатория по электробезопасности относится к помещениям без повышенной опасности, так как представляет собой сухое помещение с нормальной температурой и влажностью воздуха не более 75% с изолирующими полами из линолеума.

Сеть – трёхфазная четырёхпроводная, режим нейтрали - изолированная. Напряжение сети 220/380 В. Род тока – переменный, частота 50 Гц. Электропитание приборов в лаборатории однофазное (220 В).

Для защиты от случайного прикосновения к токоведущими частям согласно ГОСТ 12.1.030-81\* ССБТ «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление» обеспечиваются следующие мероприятия: изоляция токоведущих частей и контроль изоляции, защитное отключение, компенсация токов замыкания на землю, а также применение средств индивидуальной защиты. Контроль изоляции ведётся по величине сопротивления изоляции, нормированное сопротивление изоляции фазных проводников напряжением до 1000 В составляет не менее 0,5 МОм на каждую фазу.

Защитному заземлению подлежат металлические части электроустановок, доступных для прикосновения человека, также предусмотрена изоляция нетоковедущих частей, средства индивидуальной защиты и осуществляется контроль изоляции.

Защитным заземлением – преднамеренное соединение нетоковедущих металлических корпусов электроустановок с землёй при помощи заземляющих устройств: заземлителей и заземляющих проводников. Защитное заземление предназначено для снижения или устранения опасности поражения человека при замыкании фазы на корпус электроустановки посредством уменьшения напряжения прикосновения за счёт снижения потенциала на корпусе и повышения потенциала основания, на котором стоит человек.

Материал, конструкция и размеры заземлителей, заземляющих и нулевых проводников обеспечивают устойчивость к механическим, химическим и термическим воздействиям на весь период эксплуатации.

Электробезопасность в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ "Электробезопасность. Термины и определения" обеспечивается мероприятиями.

Технические:

- а) недоступность токоведущих частей, что достигается путём размещения проводов на недоступном расстоянии ~ 2 м, в специальных каналах;
- б) применение временного заземления при ремонте электроустановки;
- в) применение электротехнических средств (диэлектрических перчаток, изолирующих ковров).

Организационно - технические:

- а) проводится периодический контроль и профилактика изоляции;
- б) применение сигнализации, для оповещения о возникновении опасности, маркировки элементов электроустановок и знаков безопасности (запрещающих – круглых красного цвета, предупреждающих – треугольных жёлтого цвета, показательных – прямоугольных над розетками – напряжение);

Для обеспечения безопасной эксплуатации электроустановок в соответствии с ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ «Организация обучения безопасности труда. Общие положения» проводятся организационные мероприятия: обучение, осуществление допуска к работе, плановая аттестация и периодический инструктаж работников.

#### 4.2.3 Пожарная безопасность.

Причинами пожара в лаборатории могут быть: неисправности проводки, неисправности работы электрооборудования, нарушение технологических режимов работы оборудования, нарушение правил пожарной безопасности, отсутствие технических средств тушения пожаров.

Лаборатория относится к помещениям, в которых имеются горючие и трудногорючие жидкости, твёрдые горючие и трудногорючие вещества и материалы (таблица 4.6), вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых они имеются в наличии или обращаются, не относятся к категориям А или Б. Согласно НПБ 105-03 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности» такое помещение относится к категории В – пожароопасное.

Согласно СП12.13130.2009\* «Пожарная безопасность зданий и сооружений» здание относится к III степени огнестойкости (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Степень огнестойкости здания и пожарных отсеков

Степень огнестойкости здания	Предел огнестойкости, не менее						
	Несущие элементы здания	Наружные несущие стены	Перекрытия междуэтажные (в том числе чердачные и над подвалами)	Элементы бесчердачных покрытий		Лестничные клетки	
				Настилы (в том числе с утеплителем)	Фермы, балки, прогоны	Внутренние стены	Марши и площадки лестниц
III	R 45	E 15	REI 45	RE 15	R 15	REI 60	R 45

Лаборатория располагается на втором этаже трёхэтажного здания. Здание состоит из несущих и ограждающих конструкций из бетона или железобетона с применением листовых и плитных негорючих материалов; допускается применять незащищённые стальные конструкции.

Согласно ПОТ РМ-004-97 «Правила по охране труда при использовании химических веществ» все реактивы в лаборатории хранятся в таре с надписью, указывающей её содержание.

Все вещества хранятся в закрытых маркированных ёмкостях в специально отведённых для них шкафах.

Таблица 4.6 – Пожаро- и взрывоопасные свойства используемых веществ

Используемое вещество	Пожаро- и взрывоопасные свойства
Фторид лития LiF	Негорючий порошок
Бромид лития LiBr	Негорючий порошок
Хлорид натрия NaCl	Негорючий порошок
Бромид натрия NaBr	Негорючий порошок
Хлорид калия KCl	Негорючий порошок
Бромид калия KBr	Негорючий порошок
Йодид калия KI	Негорючий порошок
Бромид цезия CsBr	Негорючий порошок
Йодид цезия CsI	Негорючий порошок
Тиофен C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Пожаро- и взрывоопасная жидкость $t_{\text{вспышки}} = -1^{\circ}\text{C}$
Фуран C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Пожаро- и взрывоопасная жидкость $t_{\text{вспышки}} = -35^{\circ}\text{C}$
Ацетон C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Пожаро- и взрывоопасная жидкость $t_{\text{вспышки}} = -20^{\circ}\text{C}$
Диметилсульфоксид C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	Пожароопасная при сильном нагреве жидкость, $t_{\text{вспышки}} = 95^{\circ}\text{C}$
Дерево	Горючий материал
Бумага	Горючий материал

Температура вспышки - наименьшая температура конденсированного вещества, при которой в условиях специальных испытаний над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания; устойчивое горение при этом не возникает. В случае возникновения пожара, в соответствии с ГОСТ Р 12.3.047-2012 (ССБТ) «Пожарная безопасность технологических процессов», в лаборатории имеются ручные средства пожаротушения: огнетушитель порошковый ОП-5/4 и углекислотный ОУ-3, асбестовое полотно, песок, пожарные ведра. На лестничной площадке, прилегающей к лаборатории, имеется кран с пожарным рукавом. Для обеспечения эвакуации людей во время пожара имеются два эвакуационных выхода, изображённых на рисунке 4.2. Двери открываются наружу по направлению выхода. Эвакуационные пути в пределах помещения обеспечивают безопасную эвакуацию людей через эвакуационные выходы из данного помещения без учёта применяемых в нем средств пожаротушения и противодымной защиты. В лаборатории установлены два комбинированных извещателя, обеспечивающие подачу звукового сигнала при пожаре, а также имеется телефонная связь с пожарной охраной.



В соответствии с ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ «Организация обучения безопасности труда» проводятся организационно – технические мероприятия, которые включают:

- а) инструктаж работающих по правилам пожарной безопасности;
- б) организацию обучения работающих правилам пожарной безопасности;
- в) разработку и реализацию норм и правил пожарной безопасности, инструкций о порядке обращения с пожарными материалами, о соблюдении противопожарного режима и действиях людей при возникновении пожара;
- г) разработку мероприятий на случай возникновения пожара и организацию эвакуации людей;
- д) назначение ответственных;
- е) организацию пожарной охраны.

В целях пожарной безопасности курение разрешено только в специально оборудованных для этих целей местах, отмеченных табличкой «место для курения». Ширина проходов и дверей составляет 1,05 и 1,3 метра. Двери открываются наружу по направлению выхода.

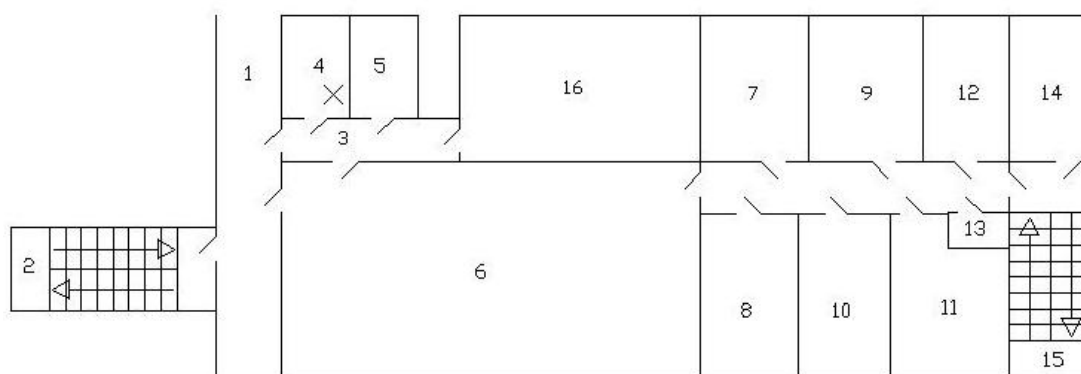


Рисунок 4.2 – План эвакуации людей из помещения лаборатории на случай возникновения пожара. 1 – общий коридор; 2, 15 – выход из помещения на к запасному выходу; 3 – коридор; 4 – помещение выполнения НИР; 5 – лаборатория; 6 – лабораторный зал; 7, 10, 12 – преподавательская; 8 – лаборатория; 9 – аспирантская; 11- хроматографическая; 13 – сан. узел; 14 – компьютерный класс; 16 - аудитория.

### 4.3 Производственная санитария

#### 4.3.1 Микроклимат в производственных помещениях.

Для нормальной работоспособности человека в исследовательской лаборатории необходим чистый воздух определенного химического состава и оптимальных параметров микроклимата температуры, влажности, скорости движения воздуха. Значение этих параметров зависит от тяжести выполняемой работы и периода года. Воздух рабочей зоны, под которой понимается пространство, ограниченное по высоте 2 м над уровнем пола или площадь, на которой находится место постоянного или временного пребывания, нормируется согласно СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах» и ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Общие санитарно-

гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», по которым воздушная среда характеризуется микроклиматическими условиями и качественным составом воздуха. Оптимальные и допустимые параметры микроклимата зависят от категории работ по уровню энергозатрат организма и периода года. Работы в лаборатории относятся к категории 1б – лёгкие физические работы, расход энергии 121 – 150 ккал/ч (140 – 172 Вт). Оптимальные и допустимые нормы микроклимата приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Оптимальные и допустимые нормы микроклимата

Период года	Категория работ	Температура, °С		Относительная влажность воздуха, %		Скорость движения воздуха, м/с	
		опт.	доп.	опт.	доп.	опт.	доп.
Холодный	лёгкая 1б	21-23	19-24	40-60	15-75	0,1	0,1-0,2
Тёплый	лёгкая 1б	22-24	20-28	40-60	15-75	0,1	0,1-0,3

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», перепад температуры воздуха по высоте рабочей зоны допускается до 3°С. Колебания температуры воздуха по горизонтали для категории работ 1б до 4°С, при этом абсолютное значение температуры воздуха не должно выходить за пределы допустимых величин, указанных в таблице 4.7.

Допустимые параметры микроклимата в лаборатории поддерживаются в холодный период года системой центрального отопления и вытяжной системы, а в тёплый период года местной вытяжной вентиляцией и естественной вентиляцией.

#### 4.3.2 Расчёт местной вытяжной вентиляции.

Количество вредных веществ  $z$ , мг/ч, выделяющихся в лаборатории с поверхности ватного диска, рассчитывается по формуле

$$z = 3600 \cdot z_y \cdot F, \quad (4.1)$$

где  $z_y$  - удельное количество вредных веществ, выделяющихся с 1 м<sup>2</sup> поверхности раствора, мг/м<sup>2</sup>·с;

$F$  – смоченная поверхность, м<sup>2</sup>.

$$z [\text{C}_4\text{H}_4\text{S}] = 436 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{с}$$

$$z [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] = 563 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{с}$$

$$z [\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}] = 570 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{с}$$

$$z [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}] = 541 \text{ мг/м}^2 \cdot \text{с}$$

$$F [\text{C}_4\text{H}_4\text{S}] = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

$$F [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

$$F [\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}] = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

$$F [\text{C}_4\text{H}_4\text{O}] = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$$

Тогда:

$$z [C_4H_4S] = 3600 \cdot 436 \cdot 0,00000225 = 3,53 \text{ мг/ч}$$

$$z [C_3H_6O] = 3600 \cdot 563 \cdot 0,00000225 = 4,56 \text{ мг/ч}$$

$$z [C_2H_6OS] = 3600 \cdot 570 \cdot 0,00000225 = 4,617 \text{ мг/ч}$$

$$z [C_4H_4O] = 3600 \cdot 541 \cdot 0,00000225 = 4,38 \text{ мг/ч}$$

Количество воздуха  $L'_i$ , м<sup>3</sup>/ч, необходимого для вентиляции помещения лаборатории, определяют по формуле:

$$L'_i = z_i / \text{ПДК}_{p,z,i} \quad (4.2)$$

$$L' [C_4H_4S] = 3,53/15 = 0,2353 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$L' [C_3H_6O] = 4,56/10 = 0,46 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$L' [C_2H_6OS] = 4,617/30 = 0,1539 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$L' [C_4H_4O] = 4,38/10 = 0,438 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество воздуха, необходимое для вентиляции лаборатории определяется как

$$\Sigma L' = L' [C_4H_4S] + L' [C_3H_6O] + L' [C_2H_6OS] + L' [C_4H_4O] \quad (4.3)$$

$$\Sigma L' = 0,2353 + 0,46 + 0,1539 + 0,438 = 1,2872 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Количество воздуха  $L$ , м<sup>3</sup>/ч, всасываемое вытяжным шкафом, рассчитывается по формуле:

$$L = 3600 \cdot F \cdot v, \quad (4.4)$$

где  $F = 0,4 \text{ м}^2$  - площадь козырька отсоса в вытяжном шкафу;

$v = 1,2 \text{ м/с}$  - скорость воздуха в рабочем проёме.

$$L = 3600 \cdot 0,4 \cdot 1,2 = 1728 \text{ м}^3/\text{ч},$$

Таким образом,  $L > L'$ , и вытяжной шкаф обеспечивает вентиляцию воздуха в помещении до нормируемых значений.

#### 4.3.3 Производственное освещение.

В лаборатории используется совместное освещение: общее искусственное и естественное боковое. Естественное боковое освещение осуществляется через оконные проёмы, искусственное - с помощью люминесцентных ламп. Применение люминесцентных ламп предпочтительнее, так как их спектр приближен к спектру естественного света, у них высокая светоотдача (40-110 лм/Вт), они более экономичные в сравнении с другими лампами и имеют большой срок службы.

Освещение нормируется СП 52.13330.2016 «Естественное и искусственное освещение».

#### 4.4 Экологическая экспертиза

##### 4.4.1 Характеристика используемых вредных веществ.

С целью предотвращения возможных отравлений и профзаболеваний содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК<sub>рз</sub>

согласно ГОСТ 12.1.005-88\* ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны», ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

Из-за широкого диапазона отрицательного воздействия на организм человека некоторые вредные вещества вызывают несколько признаков отравления, что необходимо учитывать при работе с данными веществами. Во избежание получения химических ожогов при работе с сильно концентрированными и едкими агрессивными веществами (концентрированными кислотами и щелочами) необходимо использование индивидуальных средств защиты.

Характеристики используемых вредных веществ приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Характеристики используемых вредных веществ

Основное вещество	Концентрация, %	ПДК <sub>рз</sub> , мг/м <sup>3</sup>	ПДК <sub>хп</sub> , мг/л	Класс опасности по воздуху	Воздействие на организм человека	Первая помощь
1	2	3	4	5	6	7
Фторид лития LiF	99	1	1,5	II	Вредно при попадании внутрь, вызывает раздражение кожи, может вызвать кожную аллергическую реакцию, вызывает серьёзное раздражение глаз.	При попадании на кожу промыть большим количеством воды с мылом, при попадании в глаза осторожно промывать глаза водой в течение нескольких минут. Если раздражение глаз не проходит, обратиться к врачу.
Бромид лития LiBr	99	1	1,7	II		
Хлорид калия KCl	99	3	3,7	III	Может причинить вред при проглатывании.	При плохом самочувствии обратиться за медицинской помощью.
Бромид калия KBr	99	3,1	3,9	III		
Йодид калия KI	99	1	1,8	II	Поражает щитовидную железу при многократном воздействии (при проглатывании).	В случае плохого самочувствия обратиться в токсикологический центр или к врачу.

Продолжение таблицы 4.8

1	2	3	4	5	6	7
Йодид цезия CsI	99	1	1,4	II	Поражает щитовидную железу при многократном воздействии (при проглатывании).	В случае плохого самочувствия обратиться в токсикологический центр или к врачу.
Бромид цезия CsBr	99	1	1,6	II	Вызывает раздражение при попадании на кожные покровы, слизистую, при воздействии на дыхательные пути.	В случае плохого самочувствия обратиться в токсикологический центр или к врачу.
Фуран C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	99	0,5	2	II	Канцероген, в результате многократного воздействия приводит также к патологическим нарушениям гормональной, эндокринной и репродуктивной систем, сильно раздражает кожу.	При попадании в органы пищеварения вызвать рвоту, при попадании в дыхательные пути вынести на свежий воздух.

#### 4.4.2 Техническое решение по защите окружающей среды

Из используемых в процессе проведения научно-исследовательской работы вредных веществ, приведённых в таблице 4.8, наибольшую опасность представляет фуран C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O, а также соли: фторид лития LiF, бромид лития LiBr, йодид калия KI, бромид цезия CsBr и йодид цезия CsI (II класс опасности по воздуху).

Перечисленные соли в товарном виде представляют собой мелкокристаллические порошки, находящиеся в закрытых лабораторных бюксах. В эксперименте используются минимальные количества этих веществ (до 5 г), которые растворяются в избытке органической жидкости с добавлением небольшого количества воды. Все манипуляции с порошками производятся при помощи скальпеля, без

прямого контакта. Доля этих веществ в испарениях с поверхности раствора такова, что концентрация чистого вещества в воздухе является на несколько порядков ниже предельно допустимой. Исходя из вышесказанного, использование данных веществ таким образом не представляет серьёзной угрозы для здоровья. Для исключения вредного воздействия при случайном контакте используются индивидуальные средства защиты: резиновые перчатки и халат.

Для удаления газообразных веществ малого объёма, образующихся за счёт испарений с поверхности используемого в эксперименте фурана, а также применяемых органических жидкостей, которые имеют IV класс опасности по воздуху (ацетон  $C_3H_6O$ , диметилсульфоксид  $C_2H_6OS$  и тиофен  $C_4H_4S$ ), предусмотрена местная вытяжная вентиляция со встроенной системой очистки в виде фильтров, расчёт которой был приведён в п.4.3.2.

В случаях длительной кристаллизации (т.е. полного испарения органического растворителя с поверхности оптического окна) образцы помещались в вытяжной шкаф, схема которого представлена на рис. 4.3.

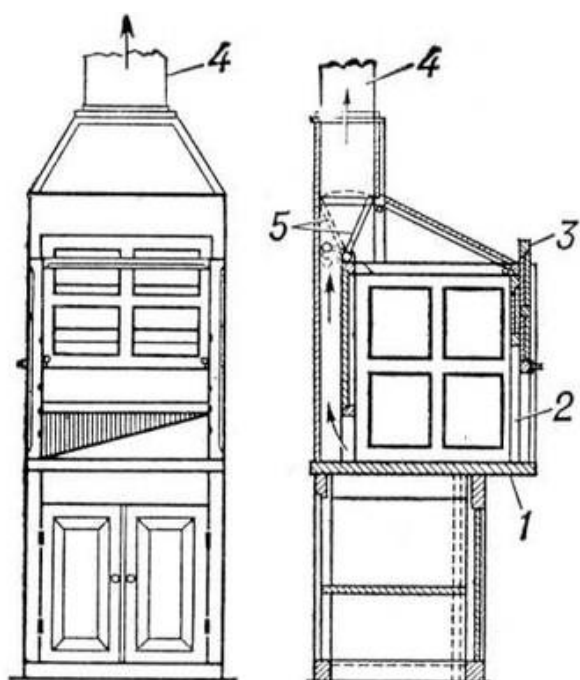


Рисунок 4.3 – Вытяжной шкаф: 1 – рабочая поверхность стола; 2 – рабочее отверстие стола; 3 – подвижная дверца; 4 – воздуховод к вентилятору; 5 – клапан, перекрывающий верхнее или нижнее отверстие отсоса воздуха из шкафа.

Контроль воздуха рабочей зоны должен проводиться в начале, середине и конце холодного и тёплого периода года не менее 3 раз в смену (в начале, середине и конце). Измеренные величины показателей микроклимата должны соответствовать нормативным требованиям таблицы 4.7. В случае необходимости оказания первой медицинской помощи в лаборатории имеется проточная

водопроводная вода, медицинская аптечка первой помощи, а также вещества, нейтрализующие воздействие агрессивных веществ и факторов. Образующиеся в процессе проведения научно-исследовательской работы твёрдые и жидкие отходы собираются в отдельные промаркированные ёмкости и централизованно отправляются на обезвреживание и утилизацию.

					ВКР-ИГТУ-М18ХТЭ-000-20	Лист
Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата		76

## 5 Экономическая часть

Проведение научно-исследовательской работы влечёт за собой ряд затрат:

- а) затраты на химикаты и материалы;
- б) затраты на лабораторную посуду;
- в) затраты на электроэнергию;
- г) затраты на заработную плату разработчиков;
- д) арендная плата;
- е) накладные расходы;
- ж) плановые накопления.

### 5.1 Затраты на материалы и химикаты для экспериментов

Затраты на сырье и материалы,  $C_m$ , руб., рассчитываются по формуле

$$C_m = \sum C_i \cdot M_i, \quad (5.1)$$

где  $C_i$  - цена  $i$ -го материала, руб.;

$M_i$  - расход  $i$ -го материала, ед.

Затраты на транспортные расходы входят в стоимость материалов. Затраты на сырье и материалы приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Затраты на материалы и химикаты

Наименование материалов и химикатов	Единица измерения	Марка	Цена за единицу, руб.	Расход, ед.	Общая стоимость, руб.
<b>1 Химикаты</b>					
Диметилсульфоксид ТУ 6-09-3818-89	л	чда	43	0,3	12,9
Хлористый натрий ГОСТ 4233-77	кг		86	0,3	25,8
Ацетон ГОСТ 2768-84	л		87	0,4	34,8
Тиофен ГОСТ 5955-75	л		145	0,4	58
Фуран ГОСТ 10437-80	л		125	0,3	37,5
Бромистый калий ГОСТ 4160-74	кг		150	0,4	60
<b>2 Прочие материалы и химикаты (20% от п.1)</b>					<b>45,8</b>
<b>3 Транспортно-заготовительные расходы (5% от п.1)</b>					<b>11,45</b>
<b>Всего (<math>C_m</math>)</b>					<b>286,25</b>



## 5.2 Затраты для оплаты электроэнергии на эксперименты

Затраты  $C_э$ , руб, определяются по формуле

$$C_э = M \cdot K \cdot T_{эф} \cdot j \cdot n \quad (5.2)$$

где  $M$  – мощность прибора, кВт;

$K$  – коэффициент использования мощности;

$T_{эф}$  – эффективное время работы, час;

$j$  – стоимость 1 кВт-час энергии, руб.;

$n$  – продолжительность эксперимента, дни.

$$j = 4,35 \text{ руб./кВт}\cdot\text{час.}$$

Затраты на электроэнергию сведены в таблицу 5.2.

Таблица 5.2 – Затраты на электроэнергию на эксперименты

Наименование оборудования	Кол., шт.	M, кВт	K	$T_{эф}$ , ч	n, дни	Затраты, руб.
ИК-спектрометр ФСМ 1201	1	0,8	0,9	6	10	2067,12
Шкаф вытяжной		0,6	1			1722,6
<b>Итого (п.1,п.2)</b>						<b>3789,72</b>
Прочее оборудование (5% от п.1...п.2)						189,49
<b>Всего (<math>C_э</math>)</b>						<b>3979,21</b>

## 5.3 Затраты на лабораторную посуду

Данные приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Затраты на лабораторную посуду

Наименование посуды	Количество, шт	Стоимость, руб	
		Единицы	Всего
Оптическое окно ZnSe	5	31	155
Прокладка 1 мм, фторопласт	5	5	25
Скальпель медицинский	1	80	80
Шприц, 2 мл	20	3	60
Бюкс	5	40	200
<b>Итого</b>			<b>520</b>
Прочая посуда (15%)			78
<b>Всего (<math>C_д</math>)</b>			<b>598</b>

#### 5.4 Заработная плата исполнителей

Исследования проводились в течение 10 месяцев.

Система оплаты труда – окладная. Зарплата персонала включает в себя основную (за отработанное время) и дополнительную зарплату. Основная заработная плата определяется как десятимесячный оклад исполнителей.

Основная зарплата работника  $Z_o$ , руб, определяется по формуле

$$Z_o = T \cdot O, \quad (5.3)$$

где  $T$  – время проведения НИР, мес;

$O$  – месячный оклад работника, руб.

Дополнительная зарплата  $Z_d$ , руб, находится по формуле

$$Z_d = D \cdot Z_o, \quad (5.4)$$

где  $D$  – коэффициент дополнительной зарплате (10%).

Следовательно, зарплата работника  $Z$ , руб, определяется по формуле

$$Z = Z_o + Z_d \quad (5.5)$$

Данные о заработной плате представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Заработная плата исполнителей НИР и начисления на неё

Наименование затрат	Сумма затрат на 1 месяц, руб	Сумма затрат за 10 месяцев, руб
<b>1 Основная заработная плата</b>		
1.1 Руководитель	2000	20000
1.2 Студент	1600	16000
<b>Итого</b>	<b>3600</b>	<b>36000</b>
<b>2 Дополнительная з/п (10% от основной)</b>		
2.1 Руководитель	200	2000
2.2 Студент	160	1600
<b>Итого</b>	<b>360</b>	<b>3600</b>
<b>3 Фонд заработной платы</b>	<b>3960</b>	<b>39600</b>
<b>4 Отчисления на социальные нужды составляют 30% от фонда заработной платы</b>	<b>1188</b>	<b>11880</b>
<b>Итого (п.п 1-3)</b>	<b>5148</b>	<b>51480</b>

## 5.5 Амортизация

Основные фонды – помещение и оборудование – на безвозмездной основе предоставляются НГТУ им. Р.Е. Алексеева для проведения научно-исследовательской работы студентов.

При расчёте амортизационных отчислений учитывается стоимость оборудования, применяемого в экспериментах НИР, длительность участия оборудования в эксперименте.

Амортизационные отчисления на оборудование  $A_{oo}$ , руб, рассчитываются

$$A_{oo} = \left( \frac{\Phi_o \cdot H_a}{100} \right) \cdot \frac{T}{12}, \quad (5.6)$$

где  $\Phi_o$  – стоимость оборудования, руб;

$H_a$  – годовая норма амортизации, %;

$T$  – длительность участия оборудования в исследованиях, мес.

Данные расчёта приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 Амортизационные отчисления

Наименование оборудования	Количество, шт.	Стоимость, тыс. руб.		Норма амортизации, %	Амортизационные отчисления, тыс. руб.
		единицы	всего		
ИК спектрометр ФСМ 1201	1	749	749	3	18,725
Шкаф вытяжной	1	15	15	10	1,250
Прочее оборудование (5%)					999
<b>Итого</b>					<b>20,974</b>

## 5.6 Накладные расходы

В накладные расходы входят затраты на освещение и отопление помещений, на воду для непроизводственных целей, на содержание аппарата управления, а также на другие неучтённые расходы. Накладные расходы  $H_p$ , руб, составляют 10% от фонда заработной платы (ФЗП) и рассчитываются по формуле

$$H_p = 0,1 \cdot \text{ФЗП} \quad (5.7)$$

$$H_p = 0,1 \cdot 39600 = 3960 \text{ руб.}$$

## 5.7 Сводная смета затрат на НИР

Все затраты на проведение НИР сведены в таблицу 5.6.

Таблица 5.6 – Сводная смета затрат на проведение НИР

Статьи затрат	Сумма, тыс. руб.	Примечание
1. Затраты на химикаты	0,287	Таблица 5.1
2. Затраты на лабораторную посуду	0,598	Таблица 5.3
3. Затраты на электроэнергию	3,980	Таблица 5.2
4. Фонд заработной платы	39,600	Таблица 5.4
5. Отчисления на социальные нужды	11,880	Таблица 5.4
6. Амортизационные отчисления	20,974	Таблица 5.5
7. Накладные расходы	3,960	См. п.6
8. Плановые накопления	16,256	20% от п.1...п.7
<b>Итого (п.1...п.8)</b>	<b>97,535</b>	
Неучтённые расходы	2,926	3% от п.1...п.8
<b>Всего затрат</b>	<b>100,461</b>	

## 5.8 Экономическая целесообразность работы

Расчёты показывают, что суммарные затраты на проведение опытов в рамках научно-исследовательской работы на базе муниципального образовательного учреждения невелики. При этом полученные экспериментальные данные и сделанные по итогам работы выводы имеют большую значимость для нефтехимической промышленности, поскольку в условиях перехода на добычу трудноизвлекаемого сырья с высоким содержанием органических и минеральных примесей для производства является крайне актуальным исследование химического поведения природных систем и разработка более совершенных технологий для контроля комплексной экстракции. Следует отметить, что затраты на исследования такого уровня в научном центре нефтехимического предприятия были бы существенно выше. Конечным результатом всех исследований, отправной точкой для которых послужит данная работа, станет готовая методика получения сверхчистых продуктов, имеющих лучшие эксплуатационные характеристики, а также использование многочисленных примесей, экстрагированных из сырья, для получения товарных продуктов высокого качества, что в разы увеличит доход предприятия с переработки единицы сырья. Таким образом, научная и практическая ценность техники эксперимента и метода анализа, предложенных в данной научно-исследовательской работе, несопоставимо выше экономических затрат на её проведение.

Изм.	Лист	№ докум	Подпись	Дата
------	------	---------	---------	------

## Заключение

1. Разработана ИК-спектральная методика обнаружения и фиксации комплексов с водой в кристаллических и аморфных плёнках на поверхности с использованием комплексной экстракции органическими растворителями.
2. Показано, что комплексная экстракция с использованием ацетона и диметилсульфоксида позволяет выделить комплексы солей щелочных металлов с водой и фиксировать их на поверхности в тонких кристаллических и аморфных слоях.
3. В рамках ИК-спектральных измерений с использованием комплексной экстракции органическими растворителями и неэмпирических квантово-химических расчётов проведено моделирование структуры комплексов с водой солей щелочных металлов. Показано, что в комплексах могут связываться одна или несколько взаимодействующих молекул воды.
4. Выявлено, что при образовании комплексов солей щелочных металлов с водой происходит перенос атома водорода от молекулы воды к молекуле соли. Механизм переноса протона зависит от природы катиона и аниона соли.
5. Показано, что тиофен и фуран образуют комплексы с водой в тонком аморфном слое на твёрдой поверхности. При формировании такого слоя происходит фазовый переход органического соединения из газового состояния в конденсированное.
6. Для обоих случаев комплексообразования гетероциклических соединений наблюдается связывание молекулы воды с гетероатомом. При координации воды в комплексе с тиофеном образуется межмолекулярная связь с атомом кислорода молекулы воды, а в комплексе с фураном координация идёт по атому водорода.
7. Заявленные цели работы достигнуты, поставленные задачи исследования выполнены полностью.

## Список использованной литературы

1. Магеррамов, А.М., Ахмедова, Р.А., Ахмедова, Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебное пособие для вузов //Баку:Баки Университети. – 2009. – 660 с.
2. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа //Уфа:Гилем. – 2002. – 672 с.
3. Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов //М.:Гостоптехиздат. – 1961. – 865 с.
4. Бойко, Е.В. Химия нефти и топлив. Учебное пособие для вузов //Ульяновск:УлГТУ. – 2007. – 60 с.
5. Губкин, И.М. Учение о нефти //М.:Наука. – 1975. – 351 с.
6. Самаранефтехимпроект, ОАО. Изоселектоформинг. Технико-экономическое обоснование //Самара:ЮКОС РМ – 5766509-2000-ТЭО1.
7. Нефтехимпроект, ЗАО. Установка гидроочистки вакуумного газойля с блоком каталитического риформинга серосодержащих газов. Технологический регламент //Кстово (Нижегородская область):AXENS – TP 07-105-2018.
8. K. Hiraoka, H. Takimoto, S. Yamabe. Stabilities and structures in cluster ions of five-membered heterocyclic compounds containing O, N, and S atoms //J. Am. Chem. Soc. – 1987.
9. Проскураков, В.А., Дробкин, А.Е. Химия нефти и газа. Учебное пособие для вузов //Л.:Химия. – 1981. – 359 с.
10. Реутов, О.А., Курц, А.Л., Бутин, К.П. Органическая химия //М.:МГУ. – 1999. – 416 с.
11. Kamil P. Gierszal, Joel G. Davis, Michael D. Hands, David S. Wilcox, Lyudmila V. Slipchenko, and Dor Ben-Amotz.  $\pi$ -Hydrogen bonding in liquid water //J. Phys. Chem. Lett. – 2011.
12. Бартон, Д., Оллис, У.Д. Общая органическая химия //М.:Химия. – 1985. – Т. 9. – 800 с.
13. Потапов, В.М., Татаринчик, С.Н. Органическая химия //М.:Химия. – 1989. – 448 с.
14. Иванский, В.И. Химия гетероциклических соединений //М.:Высшая школа. – 1978. – 281 с.
15. Jongseob Kim, Han Myoung Lee, Seung Bum Suh, D. Majumdar, Kwang S. Kim. Comparative ab initio study of the structures, energetics and spectra of F, Cl, Br, I clusters with water //J. Chem. Phys. – 2000.
16. Liem X. Dang, Julia E. Rice, James Caldwell, Peter A. Kollman. Ion solvation in polarizable water: molecular dynamics simulations //J. Am. Chem. Soc. – 1991.
17. G. N. Merrill, S. P. Webb. Anion-water clusters: OH, F, SH, Cl, and Br. An effective fragment //J. Phys. Chem. A. – 2003.



O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.01 //Gaussian, Inc. – Wallingford CT. – 2004.

33. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Монография. //М.: Мир. – 1991. – 536 с.
34. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды //М.: Наука. – 1973. – 208 с.
35. К. Райхардт. Растворители и эффекты среды в органической химии //М.: Мир. – 1991. – 763 с.
36. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии //Л.: Химия. – 1991. – 560 с.
37. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов //М.: Химия. - 1976. – 488 с.
38. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Часть 2. Пер. с англ. //М.: Мир. – 1969. – 496 с.
39. G. C. Pimentel, A. L. McClellan. Hydrogen bonding //Annu. Rev. Phys. Chem. – 1971.