

пяти повторностей для каждой концентрации, и помещали с последующей выдержкой (168 ч) в воздушный термостат (305 ± 1 К). По окончании испытаний с пластин удаляли продукты коррозии, вновь взвешивали, рассчитывали массовый показатель скорости коррозии по общепринятой формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \tau} \quad (1)$$

Все исследуемые соединения проявляют достоверное защитное действие как в стерильных растворах с искусственно введенным сероводородом, так и в присутствии бактерий. Действие ДГАС на коррозию стали в присутствии СРБ носит двоякий характер: исследуемые препараты подавляют деятельность микроорганизмов, препятствуя выделению ими сероводорода, понижение концентрации которого в коррозионной среде снижает скорость растворения металла, а также непосредственно угнетают активность бактериальных гидрогеназ. Входящие в молекулы изучаемых препаратов ароматические фрагменты, гетероциклы, а также сложные сопряженные системы обладают ингибирующими свойствами, что было подтверждено ранее рядом работ.

Скорость коррозии в стерильной среде для выращивания СРБ с добавкой 250 мг/л H_2S составляла $0,14$ г/м²·ч, максимальный защитный эффект, оказываемый ДГАС, составил при этом 35 % (Д7А, Д7), что объясняется наличием в их составе одновременно пирозолинового фрагмента и атома хлора. Вероятно, исследуемые вещества образуют с металлической поверхностью химические связи, и появление в молекуле ДГАС пирозольного кольца приводит к упрочнению σ -связи железа с ингибитором, в которой донором электронов является органический лиганд, а акцептором – катион металла, это способствует повышению защитной эффективности.

Присутствие бактерий ускоряет скорость коррозии до $0,275$ г/м²·ч. Защитная эффективность ДГАС по отношению к углеродистой стали при микробиологической коррозии показана в таблице 1.

Таблица 1

Защитное действие ДГАС в бактериальной среде в присутствии *D. Desulfuricans* (максимальная $C H_2S = 200$ мг/л)

Исследуемое соединение	Д1А	Д3	Д3А	Д4А	Д6	Д6А	Д7	Д7А	Д8
Концентрация (мг/л)	10 20	10 20	10 20	10 20	5 10	5 10	10 20	10 20	10 20
Защитный эффект	13 26	15 19	17 21	11 17	9 18	16 27	42 55	56 72	28 34

Как и в случае стерильной среды, наиболее эффективными оказались соединения Д7 и Д7А (табл. 1). Однако защитный эффект, проявляемый ими в присутствии СРБ, гораздо выше. Это объясняется тем, что данные препараты проявляют наибольшие бактериостатические свойства из всего исследованного ряда о,о'-дигидроксиазосоединений, и, непосредственно подавляя процесс коррозии, одновременно существенно угнетают активность *D. Desulfuricans*, снижая скорость катодной реакции, стимулируемой бактериальными гидрогеназами. Подобное объяснение справедливо и для соединения Д8А.

Эффективность остальных соединений в инокулированных и стерильных средах близки. Исключением являются Д6 и Д6А, действие которых в присутствии бактерий сильно снижается, что вызвано присутствием в их составе нитрогруппы, которая, видимо, не оказывает угнетающего действия на СРБ. Бактериостатическое действие, обнаруженное ранее для соединений Д6 и Д6А, сводится к влиянию, оказываемому пирозольным кольцом.

Очевидно, что соединения, проявляющие повышенную антимикробиологическую активность по отношению к СРБ, будут являться наиболее эффективными при борьбе с микробиологической коррозией, инициируемой *D. Desulfuricans*.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ

© С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, Л.А. Черкасова

Нефтяные шламы по своему составу чрезвычайно разнообразны. Основное внимание при изучении состава уделяется шламам, образующимся на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Они представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песка, глины, ила, продуктов коррозии резервуаров). Соотношение этих компонентов колеблется в очень широких пределах в зависимости от типа сырья, схем его переработки, оборудования и реагентов, используемых для очистки сточных вод. В основном шламы представляют собой

тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (% масс.): нефтепродуктов 10–56, воды 30–85, твердых примесей 13–46. Органическая часть представляет собой смесь неокисленных углеводородов (парафины, нафены, алкилбензолы, нафталины) и гетероциклических соединений.

Довольно большое количество шламов образуется и при хранении на нефтебазах и складах топливосмазочных материалов.

В резервуарах хранения топлив образуются шламы, представляющие собой водно-масляную эмуль-

сию, включающую органический осадок в смеси с ржавчиной и грязью. Нами установлено, что типичный состав суспензии после зачистки резервуаров от хранения дизельных топлив и бензинов в процентах по весу: 50 % – вода; 40 % – топливо; 8 % – продукты коррозии и грязь; 2 % – органический нерастворимый осадок.

В настоящее время не налажена утилизация таких суспензий, нефтешламы скапливаются в прудах-накопителях и на иловых площадках. Со временем происходит процесс «старения» шламов вследствие испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, дополнительного попадания неорганических механических примесей.

При определении класса опасности нефтешламов не учитывают входящие в их состав многие токсичные и канцерогенные элементы, к которым можно отнести ионы тяжелых металлов, полиароматические и серосодержащие соединения, легкие ароматические фракции, нафтеновые углеводороды, минеральные и органические соли, поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Основную часть легкой фракции составляют парафиновые углеводороды (C_5-C_{11}), которые разлагаются и смываются водными потоками. Более высокомолекулярные ($C_{12}-C_{17}$) парафиновые углеводороды не токсичны для живых организмов, но вследствие высокой температуры застывания ($18^\circ C$ и выше) переходят в условиях земной поверхности в твердое состояние, лишая нефтепродукты подвижности.

Смолы и асфальтены определяют физические свойства и химическую агрессивность нефти. В их состав входят канцерогенные полициклические ароматические структуры, содержащие серу, кислород, азот и микроэлементы. Последние с экологических позиций подразделяют на две группы: нетоксичные (железо, кремний, кальций, магний, фосфор и др.) и токсичные (ванадий, никель, кобальт, свинец, медь, ртуть, молибден и др.), действующие на живые организмы, как яды.

Для определения способов утилизации нефтешламов, образующихся на нефтескладах, необходимо знать их состав.

Нами предлагается система анализа нефтешламов, представленная на рисунке 1.

Концентрация воды в образце устанавливается по методу Дина-Старка в соответствии с ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».

Метод для определения содержания летучих компонентов в нефтешламах отсутствует, поэтому количество влаги и летучих компонентов определяли по ГОСТ 21119.1-75 «Красители органические и пигменты неорганические. Метод определения содержания влаги и летучих».

Определение серы в шламе является довольно сложной задачей. Анализ нельзя провести ламповым методом, как для жидких нефтепродуктов. Хроматографический и кулонометрический методы требуют применения сложной специальной аппаратуры. Нами предлагается для анализа нефтешламов применять колбовый метод (сжигание навески в среде кислорода и последующее титрование). Метод достаточно прост, требует микроколичеств исследуемого про-

дукта (20...40 мг), позволяет провести количественное разложение соединения.

Анализ углеводородного состава шлама проводили согласно методике количественного определения смолистых и асфальтогеновых веществ по Маркусону.

Для выделения свободных асфальтогеновых кислот навеску шлама растворяли в бензоле и обрабатывали этиловым спиртом. Асфальтогеновые кислоты остаются в растворе, а асфальтены, смолы и масла выпадают в осадок. Определив кислотность спирто-бензольного раствора титрованием, судят по ней о наличии асфальтогеновых кислот.

Для выделения асфальтенов остаток смолы после отделения асфальтогеновых кислот растворяли в бензоле и приливали к раствору бензин. Асфальтены при этом осаждаются в виде аморфного черно-бурого порошка, который отфильтровывают, промывают на фильтре бензином, сушат и взвешивают.

Для выделения нейтральных смол и масел бензиновый раствор, отфильтрованный от асфальтенов, упаривают, и, охладив остаток до комнатной температуры, обрабатывают его твердым адсорбентом, например силикагелем, и экстрагируют бензином, извлекая масла. Нейтральные смолы остаются на поверхности адсорбента и экстрагируются хлороформом. После упаривания растворителей вычисляют содержание асфальтогеновых кислот, асфальтенов, нейтральных смол и масел в процентах.

Нами был проведен анализ нефтешлама, образующегося на ЛПДС Никольское. Для образцов нефтешлама, отобранных из резервуара, пруда-отстойника и с иловых площадок прежде всего были установлены такие характеристики, как содержание лету-

Таблица 1

Основные характеристики нефтяного шлама

Наименование образца	Летучие + влага	Влага	Мин. остаток	Тяж. органика
Шлам из резервуара	52,0	36,0	34,3	13,7
Отходы с пруда-отстойника	26,0	18,7	32,7	41,3
Отходы с иловой площадки	37,4	24,6	39,7	22,9

Таблица 2

Углеводородный состав нефтешлама

Наименование образца	Железо	Сера	Карбены карбонды	Асфальтены	Асфальтогеновые кислоты	Нейтр. смолы	Свинец, мг/кг	Масла
Шлам из резервуара	8,8	0,51	3,37	0,15	0,17	3,0	0,7	6,5
Отходы с пруда-отстойника	10,3	0,75	7,75	2,3	1,8	13,8	11,4	12,0
Отходы с иловой площадки	9,5	0,8	25,82	0,3	0,5	0,38	4,0	13,5

чих компонентов, воды, минерального остатка и тяжелой органики (табл. 1), а также определен углеводородный состав.

Данные углеводородного анализа нефтешлама представлены в таблице 2.

В процессе старения нефтешлама возрастает содержание карбенов, карбоидов, масел и смол тяжелой нефтяной фракции, в результате протекания со временем реакций окисления, полимеризации, поликон-

денсации. Из-за испарения летучих углеводородов и воды увеличивается концентрация железа и серы.

По сравнению с нефтешламами НПЗ, в шламе, образующемся при хранении топлив, ниже содержание нефтепродуктов, присутствуют продукты глубокого окисления углеводородных компонентов топлива. Поэтому их извлечение и дальнейшее использование для переработки нецелесообразно и необходимо искать другие способы их утилизации.

СИСТЕМА ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НА ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ ТАМБОВСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА ИМ. Г.Р. ДЕРЖАВИНА

© Г.Ф. Давыдова, Е.В. Устинова

На современном этапе образовательные учреждения России активизировали процесс перестройки, который коснулся и химико-биологического факультета Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

Переход с педагогического образования на университетское поставил перед педагогическим коллективом новые задачи, прежде всего, связанные с системой подготовки школьников к высшему химическому образованию. Проблема взаимосвязи школьных и вузовских предметов, базы, на которой будет в дальнейшем строиться университетское образование, является весьма актуальной и далеко еще не решенной.

Одним из направлений формирования химического образования в довузовской подготовке на химико-биологическом факультете является организация и проведение занятий на подготовительных курсах. Если до 1995 года курсы работали на базе института, то с 1995 года по инициативе доктора химических наук, профессора Владимира Ильича Вигдоровича курсы приобрели факультетский статус. При этом на курсах стали работать высококвалифицированные специалисты д.х.н. В.И. Вигдорович и к.т.н. Н.В. Шель, что дало возможность повысить качество обучения и вести целенаправленную подготовку на факультет. Для слушателей курсов были изданы ряд методических пособий, сборников задач [1–4] и программа для подготовки к вступительным экзаменам на химическое отделение, в том числе и уникальное пособие «Методы решения школьных химических задач. Усложненные задачи» [5].

Изучение динамики обучающихся на курсах абитуриентов, а затем поступивших на химико-биологический факультет университета показало, что процент обучаемых в университете с подготовкой на курсах достаточно высок (примерно 40 %), а качество знаний по общей химии бывших слушателей подготовительных курсов очень велико и составляет в среднем 92 процента.

Проведенный нами анализ показал, что после перехода на университетское образование резко возросло число абитуриентов, поступающих из химических классов. На наш взгляд, это связано с целенаправлен-

ной систематической работой химических классов, организованных преподавателями кафедры неорганической и физической химии доцентом Н.В. Шель и ассистентом А.В. Малиным. С одной стороны, – это веление времени, требующее ранней специализации, а с другой стороны, – попытка уберечь ребят от необходимости обращаться к репетиторам, уравнивать их шансы при поступлении в высшие учебные заведения. Работа проводится в 10–11 классах на базе средних школ № 11 и 32 Тамбова. Процент абитуриентов, поступающих на специальность «Химия», достаточно высок (53 %). В процессе подготовки к вступительным экзаменам используются методические рекомендации и программы, составленные и опубликованные Н.В. Шель. Пособие содержит рекомендации и примеры решения расчетных химических задач, что позволит школьнику хорошо подготовиться к вступительным экзаменам и чувствовать себя вполне уверенно. Оно написано лаконичным научным языком, исключает излишнюю нагроможденность материала, доступно для восприятия школьниками. Наряду с этим, приводится перечень задач для самостоятельного решения.

Формирование студенческого коллектива выпускниками химических классов дает свои положительные результаты. В настоящее время бывшие ученики школы № 11 (учитель Н.В. Шель) Н. Ларина и У. Баранова выполняют дипломные работы. Все эти годы они показывали отличные знания и увлеченно занимались научно-исследовательской работой в лаборатории электрохимии и коррозии.

Анкетирование и анализ работы химических классов дает возможность сделать вывод о целесообразности развития специализированных классов. Качество знаний студентов, обучавшихся ранее в химических классах, стабильно и составляет в среднем 92,2 %.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что задача формирования довузовской системы химического образования, поставленная доктором химических наук, профессором В.И. Вигдоровичем, решается достаточно успешно, как путем организации подготовительных курсов, так и путем организации химических классов.