

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева
Российская академия наук
Российский союз химиков
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**VII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА,**

посвященная 100-летию со дня рождения Л. А. Костандова.

28 октября 2015 года
Тезисы докладов

Москва
2015

УДК (620.9+553.982.2):66(063)
ББК 31.15:35.35:65.9(2)304.13
Р43

Р43 **Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности.** VII Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО имени Д. И. Менделеева : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015 – 204 с.

ISBN 978-5-7237-1333-8

Сборник тезисов докладов содержит материалы современных научных, технологических, производственных разработок в области химической и нефтехимической технологии, биотехнологии и родственных областях.

Сборник предназначен для научных, инженерно-технических работников и аспирантов НИИ, вузов, промышленных предприятий.

УДК (620.9+553.982.2):66(063)
ББК 31.15:35.35:65.9(2)304.13

Редакционная коллегия:

А. Ю. Цивадзе, Е. Г. Винокуров, Н. Р. Косинова, Н. Н. Кулов

ISBN 978-5-7237-1333-8

© Российское химическое общество
им. Д. И. Менделеева 2015

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева 2015

7-ю Международную конференцию
Российского химического общества им. Д. И. Менделеева
**«РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В
ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**
и конференцию-спутник
«КОНКУРС ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ»
поддерживают:

Российский Союз химиков

ЗАО «Росхимнефть»

ЦВК «Экспоцентр»

Научно-образовательный центр новых технологий и
материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева

Международная лаборатория функциональных материалов на
основе стекла имени академика П. Д. Саркисова
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Состав Организационного комитета
VII-й Международной конференции
Российского химического общества им. Д. И. Менделеева

**«РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В
ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»**

Председатель конференции: *академик Цивадзе А. Ю.*

Заместитель председателя: *профессор Кулов Н. Н.*

Программный комитет

Председатель: *профессор Кулов Н. Н.*

член-корреспондент РАН Мешалкин В. П.

профессор Винокуров Е. Г.

Организационный комитет

Председатель: *академик Цивадзе А. Ю.*

Зам. председателя: *профессор Винокуров Е. Г.*

профессор Кулов Н. Н.

Учёный секретарь: *Косинова Н. Р., к. б. н.*

Члены оргкомитета: *академик Ерёменко И. Л.*

академик Золотов Ю. А.

академик Ляхов Н. З.

академик Музафаров А. М.

академик Новаков И. А.

член-корреспондент РАН Бачурин С. О.

член-корреспондент РАН Койфман О. И.

член-корреспондент РАН Мешалкин В. П.

профессор Винокуров Е. Г.

профессор Голубков С. В.

профессор Иванов В. П.

профессор Колесников В. А.

профессор Фролкова А. К.

Секция 1.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 004.94:661.183

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В СЛОЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

М. В. Алексеева^{*}, И. И. Митричев

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл. 9, Тел.: (499) 978-89-23, e-mail:
clogist@muctr.ru*

Было проведено компьютерное моделирование гидродинамики [1] с использованием двух методов численного решения уравнений течения вязкой жидкости [3]:

- RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes – усредненные по Рейнольдсу уравнения) – решаются осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса. Изменяющиеся характеристики потока (скорость [2], давление, плотность) заменялись суммами осредненных и пульсационных членов. Математическая модель состоит из уравнения неразрывности и уравнений для переноса импульса, осредненных по Рейнольдсу. Чтобы замкнуть модель, используется k-эпсилон модель турбулентности, состоящая из уравнения для кинетической энергии турбулентности k и для скорости ее диссипации ϵ .

- LES (Large eddy simulation – моделирование больших вихрей) – большие вихри турбулентности рассчитываются явно, а мелкие - с использованием правил подсеточного масштаба. Уравнения для расчета крупных вихрей получают фильтрованием мгновенный уравнений сохранения. Для решения уравнения математической модели используется модель Смагоринского-Лилли для подсеточного масштаба.

Для моделирования течения вязкой жидкости использовалась модель участка высокопористого ячеистого материала на основе ячейки Кельвина[4], длина которого составила 30 слоев ячеек. Данная длина была выбрана для того, чтобы течение вышло на установившееся значение. На

противоположные грани были наложены периодические граничные условия.

Исследование проводилось на сетке с шагом 0.09 мм. были созданы журнальные файлы для программ Ansys ® Gambit и Ansys ® Fluent для автоматизированного построения модели и расчетов. Диаметр ячейки высокопористого ячеистого материала $d_{\text{я}} = 2,11$, пористость $\Pi = 0,97$.

Зависимость перепада давления на каталитическом блоке длиной 61,8 мм от скорости газового потока с применением RANS подхода представлена на рисунке 1.

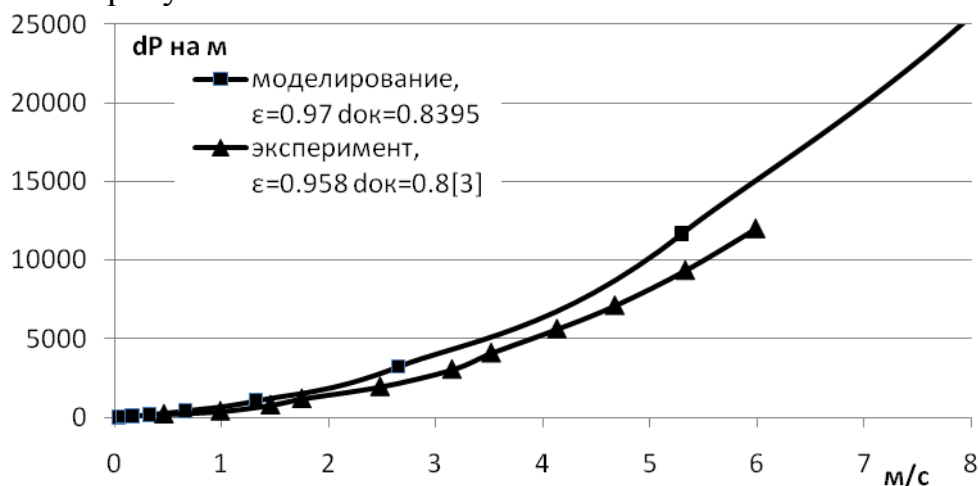


Рис.1. Зависимость перепада давлений на слое ВПЯМ длиной 61.8 мм от скорости газового потока.

Зависимость перепада давления на каталитическом блоке длиной 61,8 мм от скорости газового потока с применением LES подхода представлена на рисунке 2.

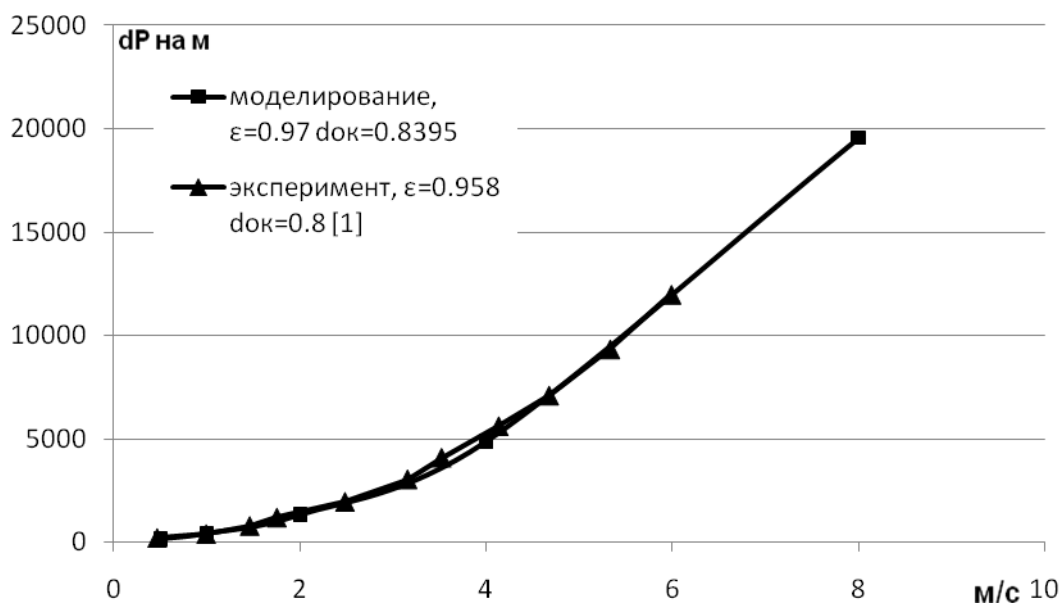


Рис.2. Зависимость перепада давлений на слое ВПЯМ длиной 61.8 мм от скорости газового потока.

По графикам перепада давления можно сделать вывод, что результаты моделирования согласуются с данными из статьи[5]. Но LES-подход обеспечивает лучшую сходимость с данными эксперимента, чем при использовании RANS-подхода. Это связано с тем, что подсеточная модель обеспечивает правильную передачу энергии турбулентности от крупных к мелким вихрям в пределах интервала волновых чисел.

Авторы благодарят члена-корреспондента РАН Валерия Павловича Мешалкина за научно-методические консультации.

Список литературы

1. Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерное моделирование нестационарных газовых потоков в сложных трубопроводах кругового сечения // *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008
2. Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерный расчет интегральных показателей турбулентной структуры нестационарных газовых потоков в трубопроводах с использованием вейвлет-преобразований // *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008
3. Ландау Л. Д. Теоретическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // Издание 5-е, стереотипное. – М.: Физматлит, 2006. – Т. VI. Гидродинамика. – 736 с.
4. Анциферов В.Н. с. 1366294. СССР. Способ получения пористого металла. Оpubл. в БИ 18.01.88.
5. J.F. Liu et al. // *Experimental Thermal and Fluid Science* 30 (2006) 329–336 .

COMPUTER SIMULATION TECHNIQUES FOR MODELLING INTERACTION OF BIOGLASS WITH POLYACRYLIC ACID

M.Kh. Aripova, R.V. Mkrtchyan*

Tashkent Institute of Chemical Technology, Navoi str. 32, Tashkent, Uzbekistan, Tel/Fax +998712449248, E-mail:mk_hripsime@mail.ru

The concepts associated with the interactions at polymer surfaces and interfaces can be applied to design bioglass composites for dentistry. Generally, it is possible to estimate the bulk, surface tension, wetting, and the chemistry/mechanics of adhesion in different systems using computer simulation techniques. The adhesion of various polymers to metal oxide, ceramics and other materials can be simulated by classical molecular dynamics method based on a number of approximations.

In this work it was carried out computer modelling of adhesion the polyacrylic acid with different surfaces in the Accelrys Material Studio software package using Discover Program. The interaction energy was calculated by using the following equation: $E_{\text{Interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{polymer}})$, where E_{total} is the energy of the surface and the polymer, E_{surface} is the energy of the surface without the polymer and E_{polymer} is the energy of the polymer without the surface.

The simple way to model the interaction of the polymer with a multi-component system of a bioglass $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ is classical molecular dynamics method. The properties of model materials were estimated by calculation of the interface or interphase structure. The interaction of polymer molecules with a large number of the surfaces structural units lead to formation the energetically most favorable conformation of the polymer molecules at the surface of the glass.

Among the large number of biomaterials, the material based on $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ system is an object of several experimental studies, though the understanding at a molecular level of the integration mechanism in bones and teeth has not been fully reached yet. Therefore, computational modeling represents a crucial tool to complement and interpret experimental data. Applying classical dynamics the bulk properties of amorphous materials as well as the surface reactivity of crystalline structures can be characterized. The solid surface was created on the basis of CIF files from the X-ray database. The polymer adhesion of the individual components to anorthite, fluorapatite and zinc phosphate (Fig), as well as adhesion to ZnO, Al_2O_3 , CaF_2 , CaO, SiO_2 , P_2O_5 was calculated. In addition, the interaction energy of polyacrylic acid molecules with the ions Ca^{2+} , Zn^{2+} and Al^{3+} was calculated. It is shown that fluorapatite and anorthite have a very high degree of adhesion

(~12550-8370 kJ/mol), while zinc phosphate possesses a weaker affinity (~42 kJ/mol) to polyacrylic acid.

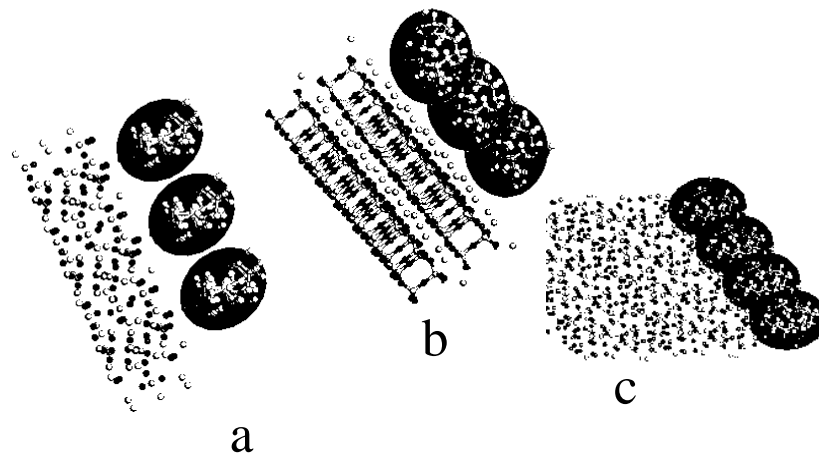


Fig. Fragments of polymers structural units on the surface of a) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ b) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

At the same time, the analysis of the adhesion energy between oxides and polymer showed that adhesion on zinc oxide (~2180 kJ/mol) which is a much greater than in the case of calcium oxide (~565 kJ/mol). The energy of «polymer-alumina» interaction has an intermediate value (~1440 kJ/mol). The SiO_2 and P_2O_5 showed an identical energy value of adhesion with the polyacrylic acid molecules (~96 kJ/mol), which explains their good mutual compatibility in the glass ionomer materials.

Analysis of the interaction of polyacrylic acid ions with Ca^{2+} , Zn^{2+} and Al^{3+} at a molecular level carried out by calculating the electronic structure of polyacrylic acid ($n = 8$), and a metal complex anion. The interaction of two molecules of polyacrylic acid with Ca^{2+} , Zn^{2+} leads to the formation of stable polymeric metal complexes with monodentate coordination of the oxygen atoms of the carboxylate group. Also the reaction of three molecules of the polyacrylic acid with the ion Al^{3+} are thermodynamically favorable and allows a high degree of crosslinking of the polymer molecules crosslinked.

Thus, computational techniques have been shown to be capable of help in the fundamental knowledge of complex problems in the field of biomaterial research. The polyacrylic acid shows good adhesion properties to $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ bioglass and the ions Ca^{2+} , Zn^{2+} and Al^{3+} form stable metal complex compounds with polyacrylic acid. The biomaterial modelling concerned structural and dynamical properties, however, detailed deep investigation has to be carried on.

УДК 547. (534.2'021+52/.59'032+539.3):547.584

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ
КОМПОНЕНТОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
ВЛИЯЮЩИХ НА НАПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ
ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА
о-КСИЛОЛА И ЕГО 4-ЗАМЕЩЕННЫХ**

***Г.А. Багирзаде¹, Д.Б. Тагиев¹, А.Н. Гаджизаде²**

¹*Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева НАНА,
Az1143, Баку, пр. Г.Джавида,113, Тел.:(+99455)8602194,
qulu.bagirzade@gmail.com*

²*Азербайджанский медицинский университет, Az1022, Баку,
ул. Братьев Мардановых, 98,*

Как известно, гетерогенный каталитический окислительный аммонолиз о-ксилола и его 4-бром- и 4-фенилзамещенных приводит к динитрилам и имидам, которые являются весьма ценными соединениями для органического синтеза [1]. Направление же окислительного аммонолиза о-ксилола и его 4-бром- и 4-фенилпроизводных в сторону получения динитрила либо имида в значительной мере определяется наряду с другими факторами и природой используемого катализатора [2]. Важно отметить, что при окислительном аммонолизе о-ксилола и его 4-бром- и 4-фенилзамещенных получается имид непосредственно из субстрата и гидролизом динитрила, а динитрил как промежуточный мононитрил, так и аммонолизом имида [3,4].

Одним из основных составляющих большинство каталитических систем в реакции окислительного аммонолиза алкилароматических соединений являются оксиды ванадия, универсальные не только для указанной реакции, но и для многих процессов окислительного гетерогенного катализа. Их каталитические свойства в значительной степени определяются валентным состоянием ванадия. Присутствие на поверхности базовой V-Sb-Bi системы ионов V^{5+} и V^{4+} в условиях окислительного аммонолиза 2,4-дихлортолуола подтверждено физико-химическими методами [5]. При этом важно добавить, что наличие оксида сурьмы в системе благоприятствует повышению селективности процесса и содержанию в катализаторе ионов четырехвалентного ванадия, а оксид висмута обуславливает уменьшение содержания V^{4+} (соответственно увеличивает V^{5+}) и рост общей активности контакта, но снижает избирательность его действия.

Учитывая вышеизложенное важно отметить, что для проведения окислительного аммонолиза о-ксилола и его 4-бром- и 4-фенилзамещенных наиболее эффективный путь является модифицирование V-Sb-Bi/ γ -Al₂O₃-оксидной системы с целью подбора

новых катализаторов, обеспечивающих высокую избирательность по каждому из основных продуктов, т.е. динитрила и имида. Известно [6,7], что преимущественное образование имида наблюдается на сложнооксидных системах, в которых ванадий как активный компонент находится в состоянии максимальной степени окисления, а динитрил–восстановленной формы (V^{4+}) ионов ванадия.

Основываясь на вышеизложенные, проанализированы результаты исследования реакции окислительного аммонолиза о-ксилола и его 4-бром- и 4-фенилзамещенных на модифицированной как оксидом циркония, так и оксидом хрома базовой V-Sb-Bi/ γ - Al_2O_3 –оксидного катализатора. При изучении зависимости суммарной кислотности модифицированной оксидом циркония базовой V-Sb-Bi/ γ - Al_2O_3 системы и отношения скорости образования соответствующего динитрила и имида от атомного отношения Zr/V [8], выявлено, что с увеличением количества модифицирующей добавки в базовый образец оксида циркония наблюдается снижение суммарной поверхностной кислотности контактов, и в сопоставимых условиях протекания реакции: температура 633 К, мольное соотношение субстрат:кислород:аммиак=1.0:4.0–6.3:12.0–15.0, объемная скорость потока 2927 ч^{-1} в составе катализата преобладает содержание фталонитрилов. Общую поверхностную кислотность контактов N_i (число центров/ m^2) оценивали в предположении об одноцентровой адсорбции аммиака по количеству термодесорбирующихся молекул в температурном диапазоне 323-843 К при скорости программного нагрева $\beta=10$ -20 К/мин [9]. В случае модифицировании базовых образцов оксидом хрома наблюдается совершенно противоположный эффект, т.е. с повышением атомного соотношения Cr/V в образцах, их поверхностная кислотность резко увеличивается, и относительный вклад параллельного маршрута образования фталимида значительно возрастает.

В свете обсуждаемых закономерностей представляет интерес анализ спектров термопрограммированного восстановления (ТПВ) исследуемых образцов. Обнаружено, что в фрагментах спектров ТПВ пентаоксида ванадия на поверхности носителя γ - Al_2O_3 наблюдаются четыре максимума поглощения H_2 в температурных интервалах 783-803, 813-873, 908-923 и 938-958 К. С учетом данных, приведенных в [10], можно прийти к заключению, что в первом температурном интервале происходит восстановление V_2O_5 в V_6O_{13} ; во втором максимум на кривых ТПВ соответствует восстановлению до VO_2 ; в третьем температурном интервале может быть отнесен к восстановлению до V_2O_3 ; в четвертом – к восстановлению трудно восстанавливаемым оксидным формам ванадия, по-видимому, внедренных в матрицу носителя. Термопрограммированное восстановление образцов осуществляли в соответствии с методикой [10] в токе водородо-азотной смеси (90% H_2 +10% N_2), подаваемой со скоростью 125-250 мл $г^{-1} \text{ мин}^{-1}$, скорость программированного нагрева β варьировали в

пределах 25-50 К/мин. В случае спектра ТПВ базовой V-Sb-Bi/ γ -Al₂O₃ – системы оксиды (V⁵⁺) и (V⁴⁺) присутствуют в соизмеримых количествах, что согласуется с данными [5]. В образцах, промотированных оксидом Cr (атомное отношение Cr/V=0,15) ванадий преимущественно стабилизируется в форме пентаоксида, а в случае введения в базовый образец оксида циркония (Zr/V=0,15) ванадий формируется в частично восстановленном состоянии. Важно особо подчеркнуть, что температурный интервал осуществления реакции окислительного аммонолиза не затрагивает область температур глубокого восстановления оксидных форм ванадия, и можно полагать, что в окислительно–восстановительных процессах превращения субстрата, кислорода и аммиака в основном участвуют окисленная (V⁵⁺) и восстановленная (V⁴⁺) формы ванадия.

Таким образом, из приведенных результатов вытекает, что валентное состояние ванадия как активного компонента в составе сложнооксидных контактов оказывает существенное влияние на избирательность реакции окислительного аммонолиза о-ксилола и его 4-производных. Стабилизация ионов ванадия в соответствующем валентном состоянии за счет модифицирования базовых образцов оксидами Zr и Cr дает возможность регулировать их поверхностную кислотность, и как следствие этого – изменять направление превращений с преимущественным образованием соответствующих фталонитрила и фталимида.

Литература:

1. Багирзаде Г.А. // Тез. докл. II Международной конф. Российского химического общества им. Д.И.Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. С.197-198.
2. Багирзаде Г.А., Шейнин В.Е., Магеррамова З.Ю. // Тез. докл. I Международной конф. Российского химического общества им. Д.И.Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2009. С.94-95.
3. Багирзаде Г.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 124-131.
4. Багирзаде Г.А., Тагиев Д.Б., Фатуллаева С.С. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 11. С. 1636-1641.
5. Магеррамова З.Ю. Автореф. докт. дис. Баку: ИТПХТ АНА, 1993. 37 с.
6. Багирзаде Г.А. // Азерб. хим. журнал. 2010. №1. С.166-170.
7. Sembaev D.Kh., Suvorov B.V., Kolodina J.S., Kim S.M., Stepanova L.A. and Chukhno N.J. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1980. V.13. №4. P.431-436.
8. Багирзаде Г.А. // Азерб. хим. журнал. 2009. №4. С.163-166.
9. Гончарук В.В. // Катализ и катализаторы. 1984. Вып.22. С.63-66.
10. Huang Y.-J., Xue J., Schwarz J.A. // J.Catal. 1988. V.111. №1. P.59-66.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Е.С. Бобкова*, А.И. Шишкина

*ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет”, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, (4932)307346
esbobkova@isuct.ru*

К настоящему времени исследованы процессы разложения многих органических веществ при действии различных типов разрядов. Среди органических соединений наиболее полно представлены данные по разложению в плазме фенола.

Процессы деструкции фенола в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР) изучались в работах [1,2]. В [2] степень разложения фенола оказалась максимальной (99% при расходе кислорода 3.5 мл/с, временем контакта раствора с зоной разряда 12 с). При этом использование катализаторов на основе оксидов никеля, меди или титана позволяло достигать максимальной степени разложения. Эффективность разложения падала с ростом начальной концентрации раствора фенола. На выходе из разряда в растворе были обнаружены карбоновые кислоты, в газовой фазе – CO_2 . Только в работах [1,2] показывается, что при деструкции фенола, его оксипроизводных в водных растворах происходит накопление во времени карбоновых кислот. Поэтому в работе [3] было исследовано разложение уксусной кислоты в ее водном растворе в ДБР для того, чтобы определить возможность и целесообразность использования разряда, как для удаления самой кислоты, так и для процессов, где кислота является продуктом реакций. Получены зависимости концентраций уксусной кислоты (спектрофотометрический метод) и продуктов ее трансформации от времени контакта раствора с зоной разряда. Показано, что в данных условиях степень разложения кислоты достигает ~70%. Обнаружено, что основными продуктами превращения кислоты является ацетальдегид в жидкой фазе (флуоресцентный метод определения) и молекулы оксида углерода (II) и (I) в газовой фазе.

В статье [4] приведена кинетика и степени разложения $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ в ДБР, из данных которого следует, что максимальная степень превращения составляет практически 80 %. Если при обработке жирных кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая) в продуктах реакции кроме CO_2 и CO регистрировался и формальдегид, то при обработке водных растворов последнего в качестве основного продукта обнаруживали только CO_2 и CO , причем преимущественно в газовой фазе. Других продуктов

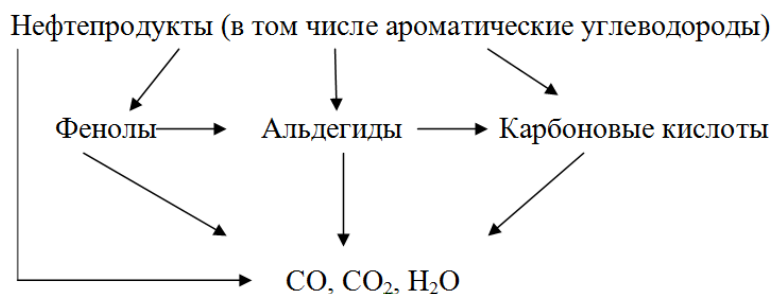
деструкции CH_2O в пределах чувствительности используемых методов не было обнаружено. Основными активными частицами в ДБР являются озон, атомы кислорода и гидроксильные радикалы [5].

Степень превращения ацетона достигает 90 %, а скорость его разложения в ДБР составляет 145 мкмоль “С”/лс и соизмерима со скоростью разложения формальдегида, но в 2-2.8 раза меньше, чем для карбоновых кислот. В качестве продуктов деструкции ацетона в ДБР также определяются только CH_2O и CO (CO_2).

Авторами [1] при обработке в ДБР резорцина, пирокатехина и гидрохинона начальной концентрацией 0.533 ммоль/л (расход кислорода составлял 3.5 мл/с, время контакта раствора с зоной разряда 12 с) была достигнута эффективность разложения около 99%, как и в случае фенола. Катализаторы NiO и TiO_2 позволяли увеличить скорость разложения и меняли количество карбоновых кислот на выходе из разряда. Как и для фенола, кроме кислот среди продуктов деструкции были обнаружены оксиды углерода.

Образование и разрушение промежуточных и конечных продуктов окисления сложных органических соединений в кислородной среде авторы статьи [7] представили следующими упрощенными схемами:

Сложные производные ароматических соединений → бензол → фенолы → альдегиды → карбоновые кислоты → оксид углерода и водорода.



Альдегид окислением в мягких условиях может быть превращен в кислоту, а в более жестких условиях – в диоксид углерода и воду. В продуктах окисления встречается также монооксид углерода, а в качестве промежуточных продуктов были обнаружены перекисные соединения. Скорость окисления сильно зависит от концентрации органических веществ и почти не зависит от концентрации кислорода. Реакцию окисления органического вещества лучше всего можно представить как цепной процесс с участием атомов водорода и кислорода, а также радикалов OH и HO_2 .

В работе [6] исследовано разложение лаурилсульфата натрия в ДБР атмосферного давления в среде кислорода под влиянием различных твердых катализаторов (TiO_2 , NiO , Ag_2O) или их комбинации. Показано, что основными продуктами деструкции лаурилсульфата натрия являются карбоновые кислоты, альдегиды и диоксид углерода. Подобные продукты

деструкции наблюдали при плазменной обработке растворов фенола и сульфонола в аналогичных условиях. Присутствие гетерогенных оксидных катализаторов демонстрирует более высокую скорость разложения загрязнителя. Среди протестированных катализаторов катализатор на основе Ag_2O показал наилучший результат. Независимо от химической природы или структуры целевого соединения (а именно, лаурилсульфат натрия, фенол или сульфонол) продукты распада были одинаковыми. Лаурилсульфат натрия более устойчив к плазмохимическому воздействию, чем сульфонол, который в свою очередь стабильнее фенола.

Таким образом, использование ДБР атмосферного давления в процессах очистки воды от органических загрязнений представляет особый интерес в связи с тем, что традиционные методы очистки воды не удовлетворяют требованиям как по степени разложения загрязнений, так и по составу образующихся при этом продуктов. Принципиально, энергетические возможности частиц, образующихся в газовом разряде, позволяют разложить органические загрязнения любой природы. Поэтому, в настоящее время проводятся интенсивные исследования различных видов газовых разрядов в отношении их действия на органические загрязнители воды, обсуждаемые выше, и, как мы видим, получены положительные результаты в данной области.

Литература:

1. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S. Comparative Actions of NiO and TiO_2 Catalysts on the Destruction of Phenol and its Derivatives in a Dielectric Barrier Discharge // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2007. – V. 27. №2 – p. 177-187.
2. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S. Plasma-Catalytic Decomposition of Phenols in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2006. – V. 26. – p. 19-30.
3. Бобкова Е.С., Исакина А.А., Гриневич В.И., Рыбкин В.В. Разложение уксусной кислоты под действием диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в кислороде // *Журнал прикладной химии.* – 2012. – Т.85. В.1. – с. 75-79.
4. Е.С. Бобкова В.И. Гриневич, Н.А., А.А. Исакина, Е.Ю. Квиткова, В.В. Рыбкин. Деструкция формальдегида и ацетона, растворенных в воде в диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления в кислороде. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология* – 2011. – Т.54. В.8. – с. 55-58.
5. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. Моделирование кинетики процессов разложения фенола в вертикальном проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология* – 2009. – Т.52. В.9. – с. 43-47.
6. E.S. Bobkova, V.I. Grinevich, N.A. Ivantsova, V.V. Rybkin Influence of Various Solid Catalysts on the Destruction Kinetics of Sodium Lauryl Sulfate in Aqueous Solutions by DBD // *Plasma Chem. Plasma Process* – 2012. – V.32. №1. – p. 97-107.
7. Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Маслова О.Н. Очистка поверхностных вод от органических соединений в плазме барьерного разряда // *Журнал прикладной химии.* – 2006. – №6. – с. 944-950.

**АССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ****Е.Н. Короткова¹, Ю.М. Артемкина¹, В.В. Щербаков¹
Н.В. Плешкова², К.Р. Седдон², В.Л. Чумак³**¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*²*Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия*³*Национальный авиационный университет Украины, Киев, Украина
125047, Москва, Миусская пл. 9, (499) 978-87-51, shcherb@muctr.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными растворителями для процессов «Зеленой химии». Пониженная токсичность, негорючесть, малая величина давления паров, высокая термическая устойчивость ИЖ практически исключает их попадание в окружающую среду. Несмотря на то, что ионные жидкости и их растворы уже начинают находить применение в различных химических процессах [1-3], строение и физико-химические свойства ИЖ и их растворов мало изучены. Имеющиеся в литературе малочисленные данные плохо согласуются между собой. Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей является природа их растворов. ИЖ могут полностью диссоциировать в растворах как обычные соли и существовать в них в виде отдельных ионов. В растворах ИЖ могут также формировать ионные пары, кластеры, мицеллы и др. частицы путем взаимодействия между ионами ИЖ и молекулами растворителя. В данном случае ИЖ сохраняют определенную часть своей структуры в растворе. С учетом вышеизложенного актуальным является исследование ион-молекулярного состояния ионных жидкостей в растворах, в частности, процессов их ассоциации.

В настоящей работе кондуктометрическим методом исследована ассоциация 1-бутилтриметилпиридиний хлорида (ИЖ-1) и тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}амида (ИЖ-2) в ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Электропроводность (ЭП) растворов измерялось с помощью цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 с погрешностью, не превышающей 0,5 %. При определении константы ионной ассоциации (K_A), предельной молярной ЭП (A_0) и параметров наименьшего сближения ионов (R) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовалось уравнение Ли-Уитона [4]. Процедура расчета A_0 , K_A и R описана в работах [5,6]. Значения величин A_0 , K_A и R растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в АН и ДМСО приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Расчетные значения K_A , Λ_0 и R ИЖ-1 в АН и ДМСО

t, °C	ИЖ-1 – АН			ИЖ-1 – ДМСО		
	λ_0	K_a	R	λ_0	K_a	R
20	186,2±1,0	79,5±3,8	4,5±0,3	37,10±0,07	19,7±3,9	2,0±0,5
25	195,3±1,2	83,0±4,1	4,3±0,3	40,98±0,08	20,1±3,5	2,1±0,5
30	204,7±1,4	85,7±4,3	4,2±0,3	44,99±0,09	20,4±3,4	2,1±0,4
35	214,2±1,5	89,2±4,7	4,1±0,3	49,13±0,10	20,7±3,3	2,0±0,4
40	224,0±1,7	92,6±5,0	4,1±0,3	53,40±0,11	20,9±3,2	2,0±0,4
45	234,0±1,8	96,0±5,2	4,0±0,3	57,80±0,12	21,3±3,3	2,0±0,4
50	244,1±1,9	99,0±5,5	3,9±0,3	62,32±0,13	21,5±3,4	2,1±0,4
55	254,5±2,0	102,8±5,6	3,9±0,3	66,98±0,13	21,8±3,4	2,1±0,4
60	265,0±2,1	105,5±7,7	3,8±0,3	71,77±0,14	22,0±3,5	2,1±0,4
65	275,8±2,2	109,3±5,8	3,6±0,3	76,69±0,15	22,3±3,6	1,8±0,4

Таблица 2. Расчетные значения K_A , Λ_0 и R ИЖ-2 в АН и ДМСО

t, °C	ИЖ-2 – АН			ИЖ-2 – ДМСО		
	λ_0	K_a	R	λ_0	K_a	R
20	135,8±0,5	33,3±3,1	3,2±0,5	26,72±0,05	24,2±6,2	1,4±0,7
25	141,7±0,5	33,6±3,2	3,2±0,4	29,57±0,05	25,7±5,6	1,1±0,5
30	147,9±0,2	34,0±3,0	3,3±0,4	32,45±0,06	26,5±5,6	1,0±0,4
35	154,1±0,2	34,5±3,4	3,4±0,4	35,38±0,06	27,2±5,6	0,9±0,4
40	160,5±0,2	34,8±3,3	3,4±0,3	38,35±0,07	27,5±5,9	0,9±0,4
45	167,1±0,2	35,2±3,4	3,5±0,3	41,36±0,07	28,1±6,2	0,8±0,4
50	173,8±0,2	35,5±3,3	3,6±0,3	44,41±0,08	28,5±6,3	0,8±0,4
55	180,6±0,3	35,8±3,1	3,5±0,3	47,50±0,08	28,9±6,7	0,9±0,4
60	187,7±0,2	36,2±3,2	3,6±0,3	50,63±0,09	29,7±6,7	0,9±0,4
65	194,8±0,2	36,5±3,0	3,5±0,3	53,80±0,09	30,2±6,3	1,1±0,5

Электропроводность при бесконечном разведении Λ_0 исследуемых ИЖ в АН примерно в 4 – 5 раз выше, чем в ДМСО. Это может быть обусловлено существенным (в 4 – 5 раз) отличием вязкостей АН и ДМСО. Константа ассоциации K_a исследуемых ИЖ в АН больше, чем в ДМСО. Для ИЖ-1 – примерно в 4 – 5 раз, а для ИЖ-2 – в 1,2 раза. Следует отметить, что в разбавленных растворах исследуемые ИЖ являются слабо ассоциированными электролитами.

При повышении температуры наблюдается тенденция увеличения константы ассоциации ИЖ в АН и ДМСО. Усиление процесса ассоциации при повышении температуры может быть обусловлено уменьшением при нагревании диэлектрической постоянной растворителя.

На основе анализа температурной зависимости констант ассоциации, была проведена оценка энтальпии ассоциации исследуемых ИЖ. Энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$, а энтропия ассоциации – по уравнению $\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T$. Термодинамические характеристики ассоциации исследуемых ИЖ в АН и ДМСО приведены в табл. 3.

Таблица 3. Энтальпия ΔH^0 (кДж/моль) и энтропия ΔS^0 (Дж/моль·К) ассоциации ИЖ-6 и ИЖ-7 в АН и ДМСО

ИЖ	АН		ДМСО	
	ΔH^0	ΔS^0	ΔH^0	ΔS^0
ИЖ-1	4,5±0,5	53,2±1,0	2,2±0,2	32,3±0,3
ИЖ-2	1,7±0,2	35,0±0,3	3,6±0,3	39,0±0,3

Для всех исследованных ионных жидкостей $T\Delta S^0 > \Delta H^0$, т.е. увеличение величины $T\Delta S^0$ при повышении температуры определяет снижение при нагревании энергии Гиббса ассоциации. Таким образом, ассоциация ИЖ в АН и ДМСО обусловлена энтропийным фактором. Положительное значение энтропии ассоциации может быть связано с освобождением и переходом в раствор молекул органического растворителя из сольватных оболочек ионов ИЖ при их ассоциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения 14.В37.21.0797 по мероприятию 1.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и Государственного задания ВУЗам (проект № 3.4487.2012).

Литература

1. Асланов Л. А. Ионные жидкости в ряду растворителей. /Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Р.Л. Абрамычева. –М.: Изд-во МГУ, 2005. –272 с.
2. Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry. Eds. R.D. Rogers and K.R. Seddon, ACS Symp. Ser, Vol. 818, American Chemical Society, Washington D.C., 2002.
3. Plechkova N.V., Seddon K.R. //Chem. Sic. Rev. 2008. V. 37. P. 123-150.
4. Lee W.H., Wheaton R.J. //J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. Vol. 74. No. 4. P. 743, 1456. 1979. Vol. 75. No. 8. P. 1125.
5. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. //Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. № 2/5 (62). С. 59–63.
6. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. //Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2. С. 100-102.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ(V) ТРИОКТИЛАМИНОМ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Л.Д. Курбатова*, О.В. Корякова, М.С. Валова, М.Ю. Янченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Россия, (343)362-35-64, E-mail: ludmila.d. kurbatova@yandex.ru

Экстракция является перспективным методом получения чистых и высокочистых соединений ванадия. Экстракционные процессы имеют ряд преимуществ перед методами сорбции, осаждения и другими процессами очистки и разделения. Они отличаются высокой производительностью, легко автоматизируются, позволяют создавать непрерывные технологические схемы. В мировой практике ванадий обычно экстрагируют из кислых растворов. В настоящей работе приведены результаты по исследованию экстракции ванадия(V) триоктиламином из сернокислых растворов.

Для исследования экстракции ванадия(V) триоктиламином в слабокислой области и установления закономерностей процесса экстракции нами был использован сульфат амина [1].

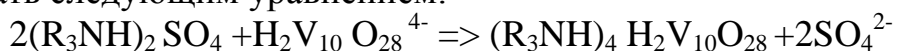
Изучено влияние на экстракцию ванадия(V) триоктиламином различных факторов: pH среды, концентрации экстрагента, концентрации ванадия(V), температуры, времени контакта фаз, типа растворителя.

Исследование изменения коэффициента распределения ванадия(V) триоктиламином в зависимости от pH равновесной водной фазы показывает, что с уменьшением концентрации ванадия(V) в исходном растворе происходит смещение максимума экстракции ванадия(V) триоктиламином в область более высоких значений pH. Увеличение концентрации ванадия (V) в исходном растворе приводит к смещению максимума экстракции в более кислую область. Проведенные исследования показали, что экстракцию ванадия(V) триоктиламином, более предпочтительно проводить в интервале pH 2,0-3,5. Равновесие в системе устанавливается в течение нескольких минут.

Ранее нами [2] было исследовано ионное состояние ванадия(V) в зависимости от его концентрации и pH раствора. Рассчитано распределение основных ионных форм ванадия(V) в зависимости от pH. Результаты представлены в виде диаграммы ионного состояния ванадия(V). Сопоставление результатов на кривой зависимости коэффициента распределения ванадия(V) от pH с диаграммой ионного состояния ванадия(V) позволяет сделать вывод, что при высоких

концентрациях ванадия(V) ($C_{V(V)} \geq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в слабокислой области в интервале рН 2,0-3,5 триоктиламин экстрагирует ванадий(V) в анионной форме в виде дипротонированного декаванадат-аниона $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, что подтверждается наличием соответствующих полос в инфракрасных спектрах экстрактов ванадия(V) триоктиламином [3]. Полоса 966 см^{-1} характеризует валентные колебания коротких V=O связей в октаэдрах декаванадат-иона, полоса 838 см^{-1} соответствует колебаниям V-O-V мостиков, полоса 602 см^{-1} является следствием деформационных колебаний углов O-V-O [3].

Для определения состава экстрагируемого комплекса ванадия(V) триоктиламином и установления сольватного числа была исследована экстракция ванадия(V) в зависимости от концентрации экстрагента при постоянном значении рН и концентрации ванадия(V) в растворе. Анализ зависимости коэффициента распределения ванадия(V) от концентрации экстрагента показывает, что тангенс угла наклона логарифмической зависимости коэффициента распределения ванадия(V) от концентрации экстрагента соответствует четырем. На основании этих данных, а также того факта, что триоктиламин экстрагирует ванадий(V) в анионной форме в виде дипротонированного декаванадат-аниона $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$, реакцию экстракции ванадия(V) триоктиламином в слабокислой области можно описать следующим уравнением:



Поскольку в состав экстрагируемого комплекса входит декаванадат-анион, то область существования комплекса будет определяться концентрацией ванадия(V) и рН среды, при которых существуют дипротонированные декаванадат-анионы.

Исследована устойчивость экстрагируемого комплекса ванадия(V) триоктиламином. Установлено, что с течением времени в органической фазе не происходит восстановления ванадия(V). В электронных спектрах свежеприготовленного экстракта ванадия(V) триоктиламином, а также в спектрах образца, приготовленного более месяца назад, нами не обнаружены полосы, характерные для оксокатиона ванадия(IV) в области 600 - 700 нм. Экстрагируемый комплекс устойчив более месяца и не подвергается восстановлению, что имеет значение для технологии и в дальнейшем позволит избежать потери ванадия(V) при реэкстракции.

Известно [1], что соли аминов в малополярных и неполярных растворителях обладают ограниченной растворимостью. Для увеличения растворимости солей аминов применяют их сольватацию полярными растворителями. Обычно в качестве сольбилизирующей добавки (модификатора) к аминам используют спирты. В связи с этим нами было проведено исследование влияния длины алкильной цепи спирта на количество спирта, которое необходимо добавить для получения полной однородности в системе V(V)-ТОА-толуол-спирт. В качестве добавок были

использованы спирты - пропиловый, бутиловый и дециловый. Исследования показали, что в условиях проведенного эксперимента с увеличением длины алкильной цепи спирта наблюдалось уменьшение количества спирта, которое необходимо добавить для полной гомогенизации системы V(V)-ТОА-толуол-спирт. Если в случае пропилового спирта необходимо было добавить 10% спирта, то в случае бутилового спирта необходимо было добавить 7% спирта, а в случае децилового спирта – только 5%. Это позволило рекомендовать в качестве модификатора дециловый спирт $C_{10}H_{21}OH$.

Исследовано влияние температуры на экстракцию ванадия(V) триоктиламином. В качестве экстрагента был использован раствор триоктиламина в толуоле с добавлением децилового спирта. Проведенные исследования показали, что увеличение температуры от 25 °С до 60 °С оказывает положительное влияние на экстракцию ванадия(V) и приводит к возрастанию степени извлечения ванадия(V) триоктиламином. При этом коэффициент распределения ванадия(V) триоктиламином возрастает, следовательно, процесс экстракции является эндотермическим. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению степени извлечения ванадия(V) и понижению коэффициента распределения ванадия(V) триоктиламином, что, по-видимому, связано с восстановлением ванадия(V) при повышенных температурах. С учетом этого для увеличения степени извлечения ванадия(V) и повышения эффективности экстракционного процесса экстракцию ванадия(V) триоктиламином следует проводить при более высоких температурах.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить оптимальные условия экстракции ванадия(V) триоктиламином, определить состав экстрагируемого комплекса и его устойчивость, показать, что в оптимальных условиях триоктиламин экстрагирует ванадий(V) с высокими коэффициентами распределения ($\lg D_{V(V)} > 2$), что дает основание рекомендовать его в качестве эффективного экстрагента ванадия(V) из слабокислых растворов.

Список литературы

1. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1970. 312 с.
2. Ивакин А.А., Курбатова Л.Д., Кручинина М.В., Медведева Н.И. // ЖНХ. 1986. Т. 31. №2. С. 388
3. Заболотских А.В., Татьяна И.В., Торченкова Е.А.// Коорд. химия. 1997. Т.13. Вып.10. С.1962]

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, грант № 14-08-00542.

УДК 547.7

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

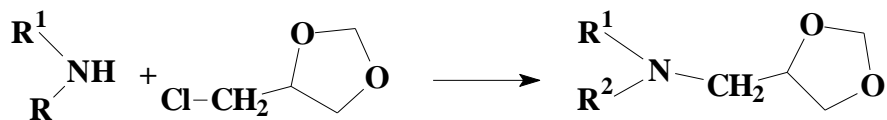
Г.З. Раскильдина¹, Н.Н. Михайлова¹, А.А. Богомазова², Т.П. Мудрик²,
С.С. Злотский^{1*}

¹ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
тел. +7(347)2420854, e-mail: ximik2008@mail.ru

²ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал, 453103, г. Стерлитамак, проспект Ленина, 49
e-mail: bogomazova-a-a@rambler.ru

Разработаны селективные методы получения аминов и четвертичных аммонийных солей на основе галоидметил-1,3-диоксациклоалканов.

N-алкилирование первичных и вторичных аминов 4-хлорметил-1,3-диоксоланом в условиях межфазного катализа приводит к соответствующим продуктам с одним или двумя ацетальными фрагментами.



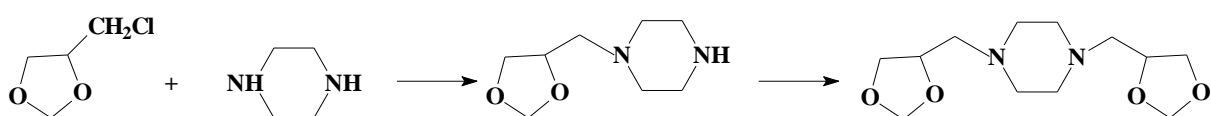
R^1 = алкил, арил, др.

R^2 = H, алкил, арил, др.

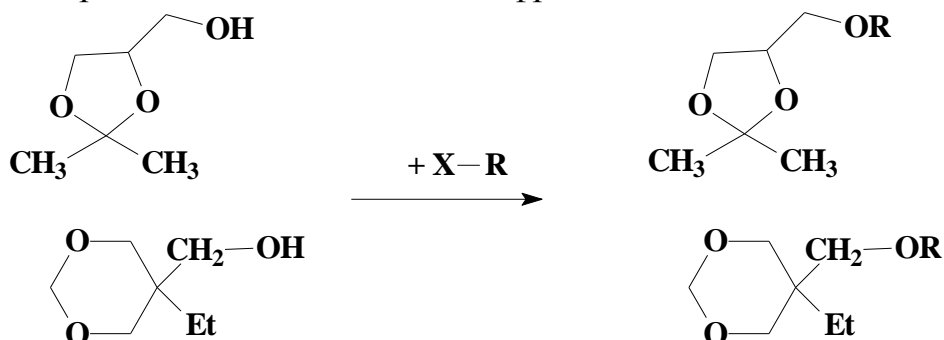
Отметим, что цис-4,5-дихлорметил-1,3-диоксолан реагирует с первичными аминами с образованием соответствующего азапентана.



При взаимодействии с пиперазином последовательно образуются моно- и диацетали.

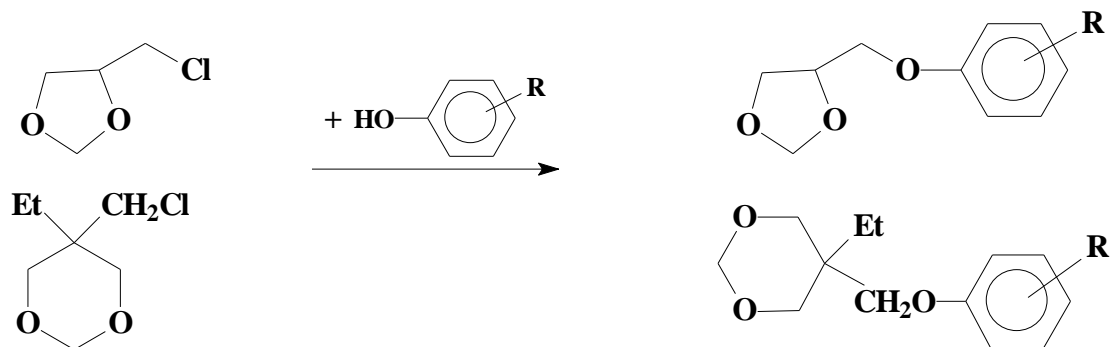


В реакциях аминокеталей с сим-триазидами были выделены продукты С-алкилирования с замещением одного и двух атомов хлора. Гетероциклические спирты – 4-оксиметил-1,3-диоксоланы и 5-оксиметил-1,4-диоксаны были успешно использованы в синтезе простых и сложных эфиров, содержащих циклоацетальный фрагмент.



Значительный интерес представляет О-алкилирование этих соединений хлорангидридами моно- и дикарбоновых кислот, включая монохлоруксусную кислоту, что позволяет получать новые сложноэфирные реагенты, обладающие биологической активностью.

Потенциально важным классом химических средств защиты растений являются замещенные фенолы, содержащие циклоацетальные фрагменты. Мы использовали реакцию О-алкилирования хлорфенолов галоидметил-1,3-диоксациклоалканами.



Полученные с высоким выходом соединения по гербицидной активности не уступают известным и широко используемым производным арилоксиуксусных кислот.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект №15-13-10034)»*

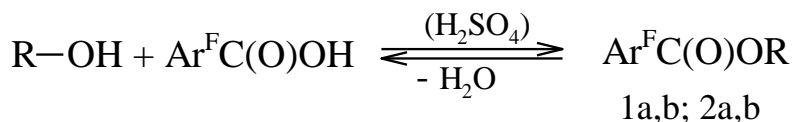
**ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНИЛПОЛИФТОРБЕНЗОАТОВ –
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Ю.Г. Тришин*, А.Н. Федоров, М.В. Шафеева, А.И. Кудрявцева,
Ю.С. Руденок, В.В. Гаврилова**

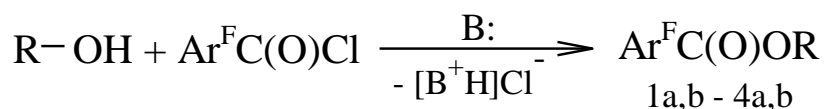
*Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д.4, тел./факс
8(812)78666657, trish@YT4470.spb.edu*

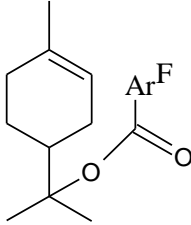
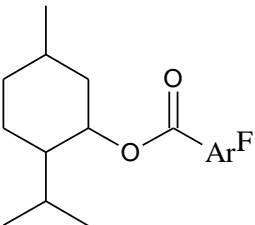
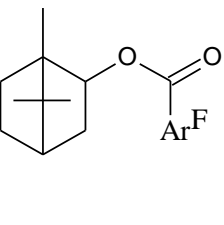
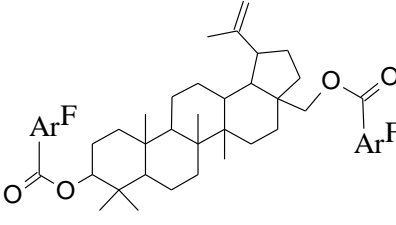
Терпенилполифторбензоаты (ТПФБ) – соединения общей формулы $Ar^F C(O)OR$, где R – остаток терпена, практически не изучены. В то же время согласно данным компьютерного прогноза, выполненного при помощи программы PASS [1], они способны проявлять высокую физиологическую активность, в частности, противоопухолевую, противоэкземную и противопсориазическую.

В связи с этим нами разработаны методы синтеза достаточно представительного ряда ТПФБ. Используются два подхода для получения этих соединений: 1) бензоилирование терпеновых спиртов перфтор- и 2,3,4,5-тетрафторбензойными кислотами или их хлорангидридами, 2) присоединение указанных кислот по кратным связям терпеновых углеводов. Известная склонность терпенов и терпеноидов к изомеризации накладывает ограничения на эти методы. Так, при изучении этерификации ряда терпеновых спиртов (α -терпинеол, ментол, изоборнеол, бетулин) полифторбензойными кислотами установлено, что соответствующие ТПФБ получаются с удовлетворительными выходами (от 40 до 69%) при температуре 60-80°C в присутствии серной кислоты только в реакциях с участием ментола и изоборнеола.

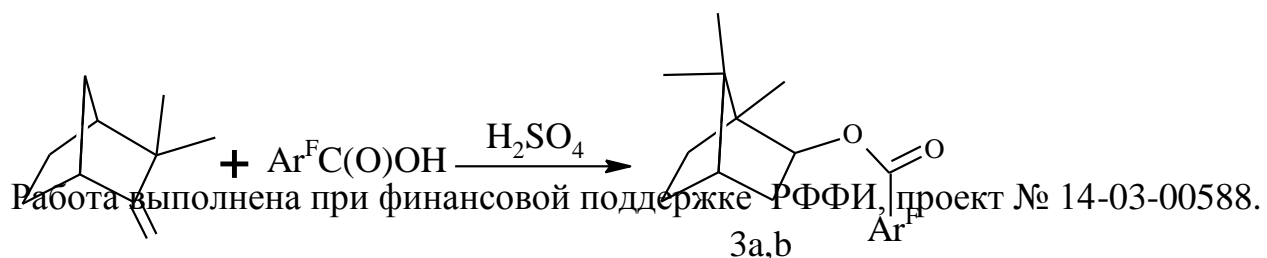


Использование хлорангидридов перфтор- и 2,3,4,5-тетрафторбензойных кислот в качестве бензоилирующих агентов позволяет получать ТПФБ независимо от строения терпеновых спиртов. При осуществлении реакций в присутствии пиридина или триэтиламина в мягких условиях соединения (1a,b – 4a,b) получены с выходами от 70 до 92%.



 <p>1a: R^F=C₆F₅, 1b: R^F=C₆F₄H</p>	 <p>2a: R^F=C₆F₅, 2b: R^F=C₆F₄H</p>	 <p>3a: R^F=C₆F₅, 3b: R^F=C₆F₄H</p>	 <p>4a: R^F=C₆F₅, 4b: R^F=C₆F₄H</p>
α-Терпинил-полифторбензоаты	Ментил-полифторбензоаты	Изоборнил-полифторбензоаты	3,28-О-Бисполифторбензоаты бетулина

Присоединение полифторбензойных кислот по связи С=С таких терпеновых углеводов, как камфен, 3-карен, лимонен, в отличие от аналогичных реакций с участием перфторалканкарбоновых кислот [2, 3] удалось осуществить только для камфена. Реакция протекает в жестких условиях (катализатор – серная кислота, температура 60-80°С), сопровождается перегруппировкой Вагнера-Меервейна и приводит к получению изоборнилполифторбензоатов (3a) и (3b) с выходами 85 и 75 % соответственно.



Литература

- [1] <http://www.pharmaexpert.ru/passonline>
 [2] М.В. Шафеева, М.А. Язвенко, А.И.Медведева, Ю.Г. Тришин. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.2, №12. С. 72-76.
 [3] Yu.G.Trishin, M.V.Shafeeva, L.A.Tamm. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. Vol. 49, No. 4. P.545–550.

УДК 543.544

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Н. Туркельтауб*, Е.А. Чернышев

119571 Москва Вернадского пр.86, тел.: 495 936 88 94
e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Метод препаративной газовой хроматографии предложен для выделения некоторых высококипящих элементоорганических соединений.

До сегодняшнего дня выделение высококипящих веществ, таких как масла, для диффузионных насосов, термически нестойких соединений проводится методами вакуумной дистилляции, молекулярной перегонки. Казалось бы, что для этих целей более предпочтительна препаративная жидкостная хроматография. Однако в этом случае не удается достигнуть требуемой чистоты (Из-за недостаточной чистоты жидкой фазы, из-за десорбции веществ из неподвижной фазы). Кроме того, отношение упругостей пара разделяемых веществ больше, чем различие значений параметров растворимости.

Выделение высококипящих веществ необходимо проводить при температуре колонки значительно ниже температуры кипения, так как большинство выделяемых соединений термически неустойчивы при таких температурах. Понижение температуры колонки для выделения высококипящих веществ основано на одновременном изменении параметров хроматографического опыта (длины колонки, степени пропитки, скорости газа-носителя). Однако при увеличении отношения температуры кипения к температуре колонки наблюдается изменение формы пика, возрастание его ширины. Поэтому важно сохранение эффективности разделения. Выбор оптимальных условий разделения позволяет получить достаточно хорошие результаты. Это следует из таблицы, в которой представлены примеры выделения различных элементоорганических соединений. Оценка качества подобранных условий для каждой смеси может быть проведена на основе следующих критериев.

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность (Π) зависит от объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_0), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба повторно вводится в хроматограф, коэффициента отбора (K_0) и коэффициента улавливания (K_y).

При этом величина объема пробы ограничена эффективностью разделения. Коэффициент отбора представляет отношение площади

хроматографического пика, направляемого в ловушку, к полной площади пика. Уменьшение коэффициента отбора позволяет повысить чистоты выделенного компонента. Коэффициент улавливания представляет отношение количества собранного компонента к его количеству, содержащемуся в смеси. Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стекланную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение от высоковольтного индуктора ИВ 100.

Выделение проводили на препаративном газовом хроматографе ПАХВ-07 СКБ ИНХС. Анализ исходной смеси, и определение чистоты выделенного соединения делали на хроматографах ЛХМ-7А и ЦВЕТ-530.

Выделение некоторых алкилпроизводных карборанов проводилось с целью определения их термодинамических характеристик. При этом требовалась содержание основного компонента не ниже 99,99% (или иначе суммарное содержание примесей не выше 0,01%). При выделении этого соединения особое значение приобретает адсорбция на поверхности твердого носителя. В качестве сорбента был выбран хроматон N AW, пропитанный 5% SE-30. Этот твердый носитель, как было показано выше, отвечает поставленным требованиям.

Хлорциклофосфазены, в которых часть атомов хлора замещена фторалкоксигруппами, не удается разделить ректификацией, хотя эти соединения значительно отличаются по температурам кипения. Так, $P_3N_3Cl(OCH_2CF_2CF_2H)_5$ имеет температуру кипения $374^\circ C$, а $P_3N_3(OCH_2CF_2CF_2H)_6$ - $412^\circ C$. Требуемая чистота для этих и последующих соединений составляла не ниже 99%

В качестве сорбента был выбран хроматон N AW, пропитанный 10% фторсиликоновой жидкости ФС-303. Термостойкость этой жидкой фазы ограничена $235^\circ C$, что не позволяет уменьшить время цикла и увеличить производительность.

Уникальные свойства алкилпроизводных ферроценов открывают широкие возможности для их применения в технике. Данные соединения обладают высокой температурой кипения, но при этом многие из этих соединений термически неустойчивы при таких температурах.

Температура кипения 1,1'-бис(метилдиоктосиллил)ферроцена (табл. №5) составляет $538^\circ C$. Выделение проводилось при температуре колонки $300^\circ C$. Колонка длиной 1 м. Сорбент 5 % SE-30 на хроматоне N AW.

Препаративное выделение индивидуальных метилфенилсилоксанов проводилось при температуре колонки $350^\circ C$. Колонка длиной 1 м. Сорбент 7% ПФМС-6 на ИНЗ-600 ДМДХС. Температура кипения соединений №6 и 7 составляет соответственно 543 и $590^\circ C$.

Таблица. Выделение некоторых высококипящих элементоорганических соединений методом препаративной газовой хроматографии

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Производительность, П, мл/час	Коэфф. отбора, Ко	Коэфф. улавливания, Ку	Время цикла τ, мин	Конц. вещества в смеси, Со
1	гексил-о-карборан	0,50	1,16	0,64	0,95	15	0,96
2	$P_3N_3Cl(OR)_5^*$	0,25	0,24	0,76	0,80	24	0,63
3	$P_3N_3(OR)_6^*$	0,25	0,13	0,80	0,75	24	0,31
4	$[(C_8H_{17}O)_2CH_3SiC_5H_4]_2Fe$	0,30	0,32	0,70	0,80	24	0,76
5	$CH_3(C_6H_5)_2Si[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_2(C_6H_5)_2CH_3$	1,0	0,96	0,80	0,70	15	0,43
6	$CH_3(C_6H_5)_2Si[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_3(C_6H_5)_2CH_3$	1,0	1,15	0,75	0,70	15	0,55

*R - $CH_2CF_2CF_2H$

Секция 2.

ИННОВАЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 664-4

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГОРЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТИ ЛАБОРАТОРНЫХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРМЕАТА ПОДСОЛНЕЧНИКА

А.И. Артемьев*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

конт. телефон: 89268385605, e-mail: artemev3@gmail.com

Разработана технология получения изолята белка подсолнечника с использованием ферментных препаратов. Пермеат является ценным «третичным» продуктом, образующимся на стадии ультраконцентрирования ферментативного гидролизата шрота, содержащим от 22 до 26 г/л сухих веществ (СВ), от 48 до 50 % сырого протеина, от 0,11 до 0,015 г/л аминного азота, редуцирующих веществ - менее 9 г/л, фенольных соединений менее 28 мг/л [1]. Такой состав позволяет предложить применение пермеата в качестве компонента питательных сред (источника углерода и органического азота), однако, содержащиеся фенольные соединения, в том числе хлорогеновая кислота, и продукты их окисления придают темно-зеленую окраску таким средам.

Данный состав пермеата предполагает предположить возможности его применения в качестве компонента питательной среды. Эксперимент подтверждает планомерность сделанных выводов, однако в жидком виде пермеат не может храниться более 1 суток, что затрудняет его промышленное использование.

Для обезвоживания пермеата была предложена распылительная сушка. Для предварительного концентрирования пермеата с целью снижения эксплуатационных расходов на распылительной сушке было предложено вакуумное концентрирование. Для удаления фенольных соединений - процесс сорбции. Таким образом, были исследованы четыре возможные схемы переработки пермеата, представленные на рисунке 1 [2].

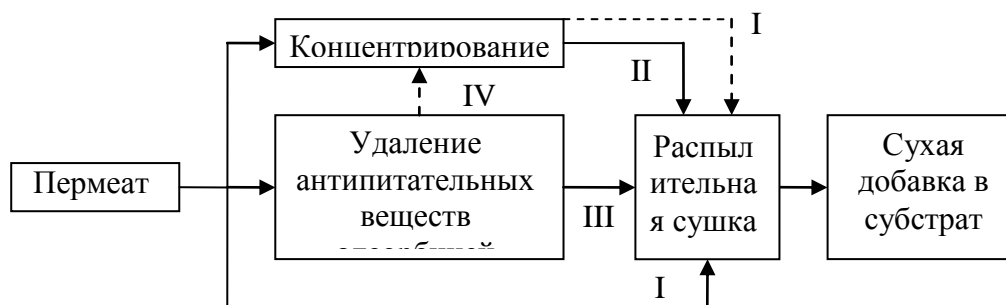


Рисунок 1. Концептуальная схема обработки пермеата различными способами

Первый способ переработки пермеата подразумевает распылительную сушку без какой-либо предварительной его обработки. Второй способ предполагает предварительное концентрирование пермеата и последующую сушку. Третий и четвертые варианты переработки отхода отличаются от первого и второго способа введением дополнительной стадии - сорбции фенольных соединений [3].

В таблице 1 рассмотрены капитальные и эксплуатационные затраты, использованные на получение различных типов добавок. Рассматривались затраты для трех различных способов получения продукта. Для первого способа учитывалась стоимость распылительной сушки и его потребление энергии, для второго способа - стоимость роторно-пленочного испарителя и РС и их потребление энергии, для третьего способа - шейкер и РС (таблица 3.2). Полученные данные позволяют оценить возможность применения способов по денежным затратам для получения сухой добавки массой 100 г.

Таблица 1. Затраты на получение сухого продукта различными способами

Характеристика продукта	Капитальные затраты, тыс. руб.	Эксплуатационные затраты, МДж			Сумма, МДж
		Шейкер	РПИ	РС	
Способ I	1200,0	-	-	1,006	1,006
Способ II	1450,0	-	0,653	0,094	0,747
Способ III	1257,2	0,675	-	1,225	1,9

На основании анализа капитальных и эксплуатационных затрат рекомендован способ II переработки жидких отходов, образующихся на стадии концентрирования белкового изолята подсолнечника.

Автор выражает благодарность к.т.н. Баурину Дмитрию Витальевичу за помощь при выполнении научной работы и глубоко благодарит за научно-методические консультации члена-корреспондента РАН, профессора и д.т.н. Мешалкина Валерия Павловича.

Литература

1. Баурин Д.В. Комплексная технология переработки шрота подсолнечника с получением изолята белка и углеводно-белкового корма // Диссертация. - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2014. - 160 с.
2. Мешалкин В.П., Белозерский А.Ю. Методика построения комплексной математической модели управления рисками предприятия металлургической промышленности // Транспортное дело России. - 2011. - №2. - С. 189-191.
3. Мошев Е.Р., Мешалкин В.П., Автоматизированная система логистического обеспечения технического обслуживания оборудования химических производств // Теоретические основы химической технологии. - 2014. - Т.48 - №6. - 709 с.

СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ИННОВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕГИОНАЛЬНОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (НА ПРИМЕРЕ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН)

Ахметова В.Н.

ООО «Газпром трансгаз Казань», Республика Татарстан, Казань, ул. Аделя Кутуя, д. 41, тел. 89621989207, e-mail: tatjank@yandex.ru

В современных экономических условиях уровень конкурентоспособности регионального нефтехимического комплекса определяется инновационным потенциалом региона и степенью его реализации. В связи с этим разработку стратегий и программ инновационного развития регионов необходимо осуществлять с учетом специфики их инновационного потенциала и особенностей его трансформации, что позволит повысить эффективность стратегических решений в инновационной сфере и обеспечит высокие темпы развития регионального промышленного комплекса [1,2]. Это в значительной степени относится к таким регионам, как Республика Татарстан, Республика Башкортостан и другие, в промышленном комплексе которых значительное место отводится химии и нефтехимии [3].

В настоящее время важнейшим инструментом, позволяющим анализировать региональный инновационный потенциал, а также устанавливать связь между его характеристиками и соответствующими стратегическими решениями, являются лепестковые диаграммы инновационных профилей соответствующих субъектов РФ.

Для формирования лепестковой диаграммы инновационного профиля анализируемого региона могут быть использованы следующие нормированные показатели регионального инновационного потенциала [4]: 1) отношение объема инновационных товаров, работ, услуг к ВРП; 2) отношение числа созданных передовых производственных технологий к численности персонала, занятого исследованиями и разработками; 3) отношение ВРП к основным фондам в экономике; 4) отношение численности персонала, занятого исследованиями и разработками к численности населения региона; 5) отношение экспорта технологий и услуг технического характера к импорту технологий и услуг технического характера; 6) отношение суммы числа выданных патентов на изобретения и числа выданных патентов на полезные модели к численности персонала, занятого исследованиями и разработками; 7) отношение внутренних затрат на научные исследования и разработки к инвестициям в основной капитал; 8) отношение числа созданных передовых производственных технологий к числу используемых передовых производственных технологий.

Построение лепестковой диаграммы инновационного профиля исследуемого региона осуществляется в результате введения для соответствующего ряда значений каждого нормированного показателя инновационного потенциала собственной оси координат, что позволяет сравнивать несколько рядов показателей одновременно. В этом случае выбор стратегии инновационного развития конкретного региона будет осуществляться путем сравнения его лепестковой диаграммы инновационного профиля с типовыми лепестковыми диаграммами, соответствующими указанным стратегиям.

На основе применения указанных показателей регионального инновационного потенциала была проведена оценка потенциала таких субъектов РФ, как Республика Татарстан, Республика Башкортостан и ряда других. На рисунках 1-2 представлены лепестковые диаграммы инновационного профиля Республики Татарстан и Республики Башкортостан, где для ряда значений каждого из восьми указанных выше нормированных показателей инновационного потенциала введена собственная ось координат.

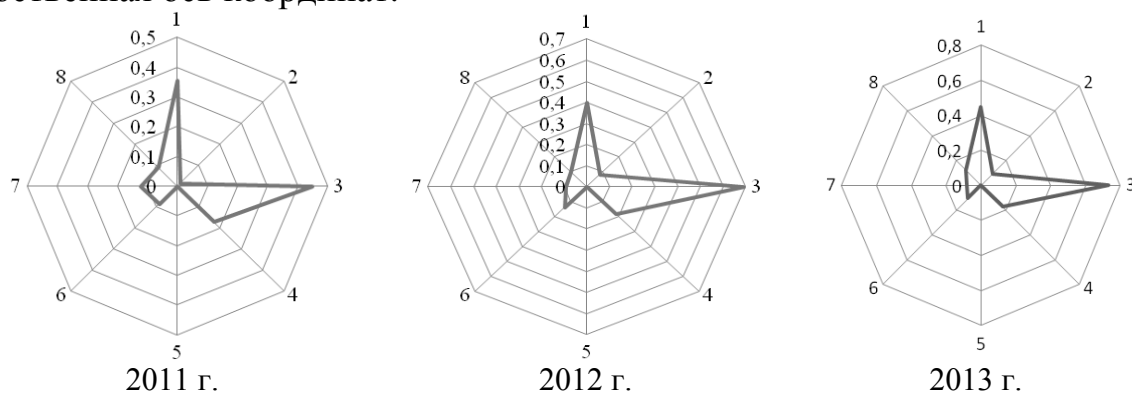


Рисунок 1. Лепестковые диаграммы инновационного профиля Республики Татарстан

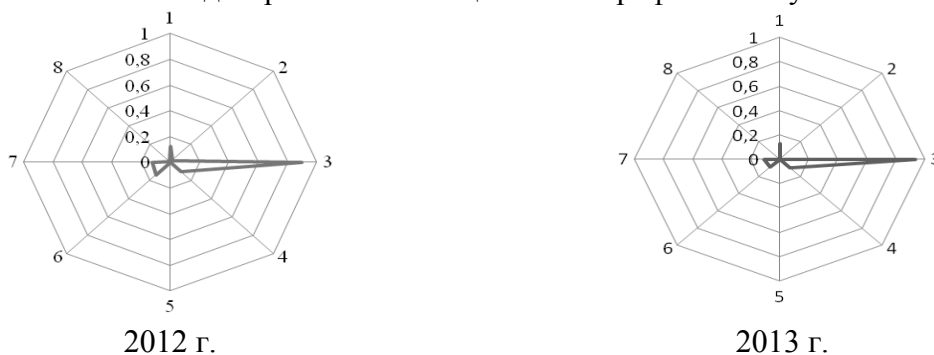


Рисунок 2. Лепестковые диаграммы инновационного профиля Республики Башкортостан

Исследование лепестковых диаграмм инновационного профиля Республики Татарстан за 2011-2013 гг. позволяет сделать вывод об увеличении результативности инновационной деятельности за данный период, о чем свидетельствует рост значений показателей «отношение объема инновационных товаров, работ, услуг к ВРП» и «отношение ВРП к

основным фондам в экономике». Однако указанные тенденции сопровождаются сокращением доли инвестиций в научно-исследовательскую сферу в общем объеме инвестиций в основной капитал, что, несмотря на активное развитие кадрового потенциала в инновационной сфере, в дальнейшем может негативно сказаться на инновационных процессах в регионе. Представляется, что в условиях ограниченных инвестиционных ресурсов стимулировать инновационную активность и учесть особенности промышленных производств можно в случае ориентации на коммерциализацию локальных инноваций. Анализ структуры промышленности данных регионов показывает, что значительную часть ВРП формируют нефтехимические предприятия. В связи с этим при формировании стратегических программ инновационного развития региона особое внимание необходимо уделить развитию системы локальных инноваций в области нефтехимии.

В отличие от Республики Татарстан, в которой наблюдается отчасти равномерное развитие составляющих инновационного потенциала, для Республики Башкортостан характерен достаточно низкий уровень развития практически всех составляющих потенциала при высоком значении показателя «отношение ВРП к основным фондам в экономике». Указанные тенденции могут свидетельствовать о высоком уровне развития промышленности, основанной преимущественно на традиционных технологиях. При этом внедрение заимствованных инноваций на предприятиях при учете их специфики может стать стимулом для развития инновационных процессов.

Инновационная среда региона представляет собой сложную систему, элементы которой активно взаимодействуют между собой и с элементами систем других уровней. Лепестковая диаграмма инновационного профиля региона позволяет оценить его инновационный потенциал и способствует выработке обоснованных стратегических решений в инновационной сфере.

Литература

1. Мешалкин В.П., Какатунова Т.В. Выбор инновационной стратегии развития регионального промышленного комплекса // Транспортное дело России. 2011. №3. С. 93-96.

2. Дли М.И., Какатунова Т.В. Инновационная деятельность: региональные аспекты. Смоленск, 2007.

3. Мешалкин В.П., Дли М.И. Логистика и управление конкурентоспособностью предприятий нефтехимического комплекса (основные концепции и практические результаты). Москва, 2010.

4. Мешалкин В.П., Какатунова Т.В. Система показателей оценки инновационного потенциала региональных промышленных комплексов// Ученые записки Российской Академии предпринимательства.2011.№29. С.64-69.

УДК 542.943.7; 547.533

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО СПОСОБА ОЧИСТКИ ОТ ТОЛУОЛА ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Байжуманова Т.С.*, Жексенбаева З.Т., Тунгатарова С.А.,
Шайзада Е.Ш, Наурызбаева А.Ж.**

*АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы, ул. Кунаева, 142, Казахстан, 8(727)2915808,
E-mail: baizhuma@mail.ru*

В настоящее время проблема экологической защиты окружающей среды от вредных выбросов приобретает все большую актуальность. Основными загрязнителями являются вредные выбросы промышленных предприятий и автотранспорта. В *Послании Президента РК Назарбаева Н.А. «Новое десятилетие – новый экономический подъем – новые возможности Казахстана»* особо отмечается, что «необходимо поддержать поиски и открытия *по очистке выбросов ТЭС*, повсеместной экономии электроэнергии на основе новейших технологий в производстве и в быту».

В этой связи разработка высокоэффективных полиоксидных катализаторов, не содержащих благородных металлов, и технологии глубокого окисления токсичных органических газообразных выбросов промышленности являются *актуальными* для Республики Казахстан. Основными загрязнителями городов являются вредные выбросы промышленных предприятий и автотранспорта. К вредным токсичным выбросам промышленных предприятий относятся многие химические соединения (толуол, ксилол, стирол, фенол, трикрезол, уайт-спирит, СО и др.), которые отрицательно воздействуют на живой организм и флору. Согласно Киотскому договору, принятому в Киото (Япония) в декабре 1997 года, в дополнение к Рамочной Конвенции ООН об изменении климата (РКИК), развитые страны и страны с переходной экономикой должны сократить или стабилизировать выбросы парниковых газов в 2008-2012 годах по сравнению с 1990 годом [1].

Большие объемы вредных выбросов промышленности происходят в основном в крупных городах, где их предельно допустимая концентрация (ПДК) намного превышает нормы. Содержание вредных выбросов выше ПДК в промышленных цехах и в атмосфере воздушного бассейна городов вызывают отрицательное воздействие на живой организм и приводят к различным заболеваниям, тем самым создает угрозу химической безопасности окружающей среды.

Арены бензойного ряда (толуол, ксилол, этилбензол) являются основной составной частью растворителей, применяющихся в различных отраслях промышленности, и присутствующих в газовых выбросах. На сегодняшний день известно, что наиболее эффективным способом обезвреживания является каталитический метод [2]. В этой связи, разработка эффективных катализаторов для процессов глубокого окисления органических вредных соединений до CO_2 и H_2O является актуальной проблемой экологии.

В качестве модельного вещества нейтрализации нами выбран толуол, как основное, составляющее выбросов мебельной, кабельной, обувной и др. производств. Катализатор готовился методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотнокислых солей металлов на оксид алюминия с последующей сушкой при 180-200°C (4-5 ч) и прокаливанием при 600°C (1-1,5ч) в атмосфере воздуха. В качестве носителя использовался гранулированный $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S=100\text{ м}^2/\text{г}$), модифицированный 2%Ce, образующего поверхностный перовскит CeAlO_3 , устойчивый до 1100°C [3]. Активность катализатора определяли в реакции окисления толуола. Испытание Ni-Cu-Cr /2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора проводили при объемной скорости от $5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ до $15 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$, в интервале температур 250-500°C и концентрация толуола $320 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Анализ на содержание толуола проводили хроматографически на приборе Кристалл 2000М с пламенно-ионизационным детектором с капиллярной колонкой длиной 50 м и диаметром 0,20 мм, температура колонки 160°C, испарителя 240°C, расход водорода составлял 25 мл/мин, воздуха 250,0 мл/мин. Колонка заполнена сорбентом завода изготовителя.

В таблице 1 представлены зависимости степени окисления толуола от объемных скоростей на Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при различных температурах. Видно, что с увеличением объемной скорости от

Таблица 1 - Влияние температуры и объемной скорости на степень превращения толуола на Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, где толуол в исходной смеси воздуха составляет $320 \text{ мг}/\text{м}^3$

T°C	Объемная скорость, $\times 10^3 \text{ ч}^{-1}$		
	5	10	15
	Степень превращения толуола (α), %	Степень превращения толуола (α), %	Степень превращения толуола (α), %
250	73,7	81,0	82,1
300	89,5	85,7	83,8
350	94,7	90,5	85,7
400	97,5	91,5	89,3
450	98,5	93,5	89,3
500	98,8	95,2	89,3

$5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ до $15 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ степень окисления толуола уменьшается от 98,8 до 89,3%, соответственно. На Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ катализаторе при температуре 450-500°C и объемной скорости $5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ степень превращения толуола до CO₂ достигает до 98,5-98,8%. Наиболее высокая степень превращения (до 98,8%) толуола было обнаружено на многокомпонентном Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ катализаторе, нанесенного на оксид алюминия, модифицированного церием, наименьшее на однокомпонентном Ni/2%Ce/ θ -Al₂O₃ контакте.

Таким образом, синтезированный полиоксидный Ni-Cu-Cr катализатор, нанесенный на 2%Ce/ θ -Al₂O₃ в реакции окисления толуола при объемной скорости $5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$, температуре 400-450°C и содержания толуола в исходной смеси воздуха равной 320 мг/м³ обеспечивает 98,8% превращения толуола до CO₂.

1. Николаев С. Киотский протокол и проекты совместного осуществления // Энергия, экономика, техника, экология. 2008г. №6.

2. Серегина Л.К., Шаркина В.И., Соболевский В.С. Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта // Всеросс. конф., СПб, 2007. - С.68-70.

3. Tungatarova S.A., Zheksenbaeva Z.T., Omarova N.O. // XX Intern. Conf. on Chemical Reactors CHEMREACTOR-20, Luxemburg, 2012. - P.228-229.

УДК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РАПЫ ОЗЕРА КАРАУМБЕТ НА ГИДРОКСИД МАГНИЯ

О.С. Бобокулова, М.Р. Шамуртова, И.И. Усманов, Х.Ч. Мирзакулов

Ташкентский химико-технологический институт, E-mail:

khchmirzakulov@mail.ru.

В рапе озер Караумбет и Барсакельмес, расположенных вблизи Кунградского содового завода, а также в сухих смешанных солях озера Караумбет сосредоточены огромные запасы солей магния хлоридно-сульфатного типа, превышающие 700 тыс т. Рапа озера Караумбет содержит до 17 %, сухие смешанные соли до 18 % и рапа озера Барсакельмес до 9 % солей магния при общих запасах более 2470 тыс. т.

Несмотря на большую потребность в соединениях магния, наличие мощной сырьевой базы, они в Узбекистане не производятся и завозятся из-за рубежа. Это связано, в первую очередь, с отсутствием приемлемой технологии переработки сухих смешанных солей и рапы озер Караумбет и Барсакельмес. Поэтому исследования, направленные на разработку технологии переработки рапы озер Караумбет и Барсакельмес с получением гидроксида, оксида магния и его солей являются актуальнейшей проблемой, требующей своего решения.

С целью вовлечения местных сырьевых ресурсов, таких как рапа озер Караумбет и Барсакельмес, в промышленное производство проведены исследования по очистке этих рассолов от сопутствующих примесей и разработке приемлемой технологии их переработки на гидроксид магния.

Рапа озера Караумбет содержит от 7,40 до 11,45 % натрия, от 15,2 до 19,9 % хлора, от 1,37 до 4,57 % окиси магния от 1,42 до 3,74 % сульфатов, 0,03 – 0,60 % окиси кальция, тогда как рапа озера Барсакельмес Ж:Т незначительно повышается, а с увеличением от 6,61 до 8,95 % натрия, от 15,6 до 18,9 % хлора, от 4,55 до 6,27 % окиси магния, от 4,14 до 6,66 % сульфатов и 0,010 – 0,023 % окиси кальция [1].

Для экспериментов использовали рапу озера Караумбет состава (масс.%): Na^+ - 7,21; Mg^{2+} - 3,36; Ca^{2+} - 0,009; С1-18,07; SO_4^{2-} - 3,26. Для очистки исходной рапы от сульфат ионов использовали дистиллерную жидкость - отход содового производства состава (масс. %): Na^+ - 2,18; Mg^{2+} - 0,007; Ca^{2+} - 3,03; С1- 8,74; SO_4^{2-} - 0,03.

Опыты по обессульфачиванию рапы и осаждению гидроксида магния проводили в термостатированном реакторе и постоянном перемешивании при заданной температуре 25 °С и установленной продолжительности процесса.

Установлены оптимальные технологические параметры процесса обессульфачивания рапы растворами дистиллерной жидкости УП «Кунградский содовый завод»: температура процесса 20-30 °С, продолжительность 30 минут, соотношение $SO_4 : CaO = : (1,0-1,05)$ [2].

В процесса обессульфачивания часть сульфата кальция остается в раствора и поэтому степень обессульфачивание составляет 88-91 % в течение 30-60 минут.

Осадок сульфата кальция сгущается достаточно быстро и уже через 30 мин. степень осветления рапы достигает – 93-95 %, а скорость осветления колеблется в пределах 0,02-1,44 м/ч в зависимости от температуры и продолжительности процесса (табл.1)

В таблице 2 приведены данные влияния температуры и продолжительности процесса на соотношение Ж:Т в сгущенной части. С повышением температуры существенно снижается продолжительности процесса соотношение Ж:Т в сгущенной части.

Так с повышением температуры и увеличением продолжительности процесса осветления с 10 до 30 мин приводит к снижению Ж:Т с 11,30 до 1,97 и с 3,15 до 1,53, соответственно, для температур 20 и 60°С. Достаточное для фильтрования соотношение Ж:Т достигается в течении 10-20 минут независимо от температуры.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень и скорость осветления обессульфаченной рапы

Температура, °С	Время, мин			
	10	15	20	30
Степень осветления, %				
20	59,17	82,49	91,69	92,88
40	78,77	90,58	92,88	93,97
60	89,22	93,87	94,07	94,76
Скорость осветления, м/час				
20	0,62	0,58	0,47	0,09
40	0,97	0,65	0,24	0,02
60	1,44	0,41	0,10	0,00

Таблица 2. Влияние температуры и продолжительности процесса на Ж:Т в сгущенной части

Температура, °С	Ж:Т					
	0 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин
20	27,67	19,70	11,30	4,85	2,30	1,97
40	28,62	15,08	6,08	2,69	2,04	1,73
60	29,24	8,89	3,15	1,79	1,73	1,53

При получении гидроксида магния из рапы в производственных условиях путем осаждения гидроксидами натрия и кальция контролировать норму расхода гидроксидов легче по рН. Поэтому проведены исследования по влиянию рН среды на степень осаждения гидроксида магния гидроксидами натрия и кальция (рис. 1).

Как видно из рисунка 1 при повышении рН среды до 8 количество выпавшего в осадок магния не превышает 10-12%. С повышением рН до 10 в осадок переходит более 95% магния от исходного содержания в рапе. Максимальная степень осаждения магния наблюдается при рН 11-12.

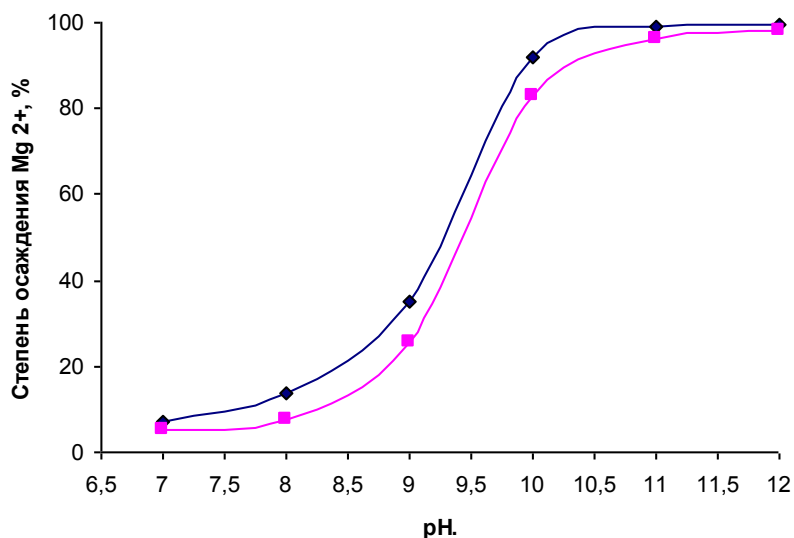


Рис. 1. Влияние рН на степень осаждения магния.

Таким образом проведенные исследования показали принципиальную возможность переработки рапы озера Караумбет с получением гидроксида магния путем его осаждения при рН 11-12 гидроксидами кальция и натрия. Выход продукте составляет % при содержащими % основного вещества.

Библиография

1. О.С. Бобокулова, И.И. Усманов, Х.Ч. Мирзакулов. Соли озер Караумбет и Барсакельмес – сырье для получения солей магния. //Химия и химическая технология., 2014, № 1, с. 2-7.
2. О.С. Бобокулова, Г.Э. Меликулова, Х.Ч. Мирзакулов. Исследование процесса очистки рапы озер Караумбет и Барсакельмес от сульфат ионов. // Узбекский химический журнал., 2014, № 3, с. 40-45.

УДК 519.673:620.9.97

**ПРОЦЕДУРА СТЫКОВКИ ПАКЕТОВ ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ
И ПАКЕТОВ МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОГРАММ ПРИ
МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С
ГАЗОФАЗНЫМИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМИ
РЕАКЦИЯМИ**

Т. Н. Гартман, Е. А. Боровкова*, Ф. С. Советин

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл. 9
Тел.: (499) 978-84-18, Fax: (499) 978-84-11, E-mail:
catherine.borovkova@gmail.com*

Обеспечение высоких показателей ресурсосбережения на химических производствах имеет важнейшее значение в химической технологии [1]. Крупнотоннажные производства нефтехимического комплекса, использующие в качестве сырья большие объемы переработки нефти и природного газа, а также попутного нефтяного газа, представляют собой сложные непрерывные энерго- и ресурсоемкие химико-технологические системы (ХТС).

Важными подсистемами непрерывных крупнотоннажных химических производств являются системы химических реакторов. При этом в настоящее время для решения указанных задач компьютерного моделирования химических реакторов и сложных химико-технологических систем широко используются пакеты моделирующих программ (ПМП) Aspen, Hysys, PRO-II и ChemCAD, которые позволяют быстро и надежно создавать компьютерные модели, как отдельных процессов, так и сложных химических производств в целом. С применением ПМП ChemCAD разработана компьютерная модель крупнотоннажных производств [2].

Однако применение перечисленных выше пакетов программ не позволяет решать задачи нахождения кинетических констант гетерогенно-каталитических реакций в газовой фазе, а также моделировать некоторые типы химических реакторов с гетерогенно-каталитическими реакциями в газовой фазе [3]. Для решения таких задач необходимо использовать пакеты прикладных программ (ППП) MatLAB, а также разрабатывать процедуру стыковки пакетов моделирующих и прикладных программ для расчета реакторных процессов.

Задача разработки процедуры стыковки с совместным применением ППП MatLAB и ПМП ChemCAD относится к классу наиболее трудоемких задач, так как при решении этих задач необходимо, прежде всего, осуществлять приобретение и переработку знаний о функционировании каждого химико-технологического процесса и производства в целом. Применение разработанных подходов позволит не только сократить сроки

решения таких задач интенсификации действующих и разработки проектов новых ХТС производств высококачественных химических продуктов, но и повысить показатели энерго- и ресурсоэффективности действующих и проектируемых технологических схем.

Однако научно-обоснованная процедура совместного использования ППП и ПМП для моделирования химических реакторов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями в настоящее время не разработана.

Нами предлагается процедура стыковки ППП и ПМП для моделирования химических реакторов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями с последующим включением данных моделей в модели сложных химических производств (рис.1).

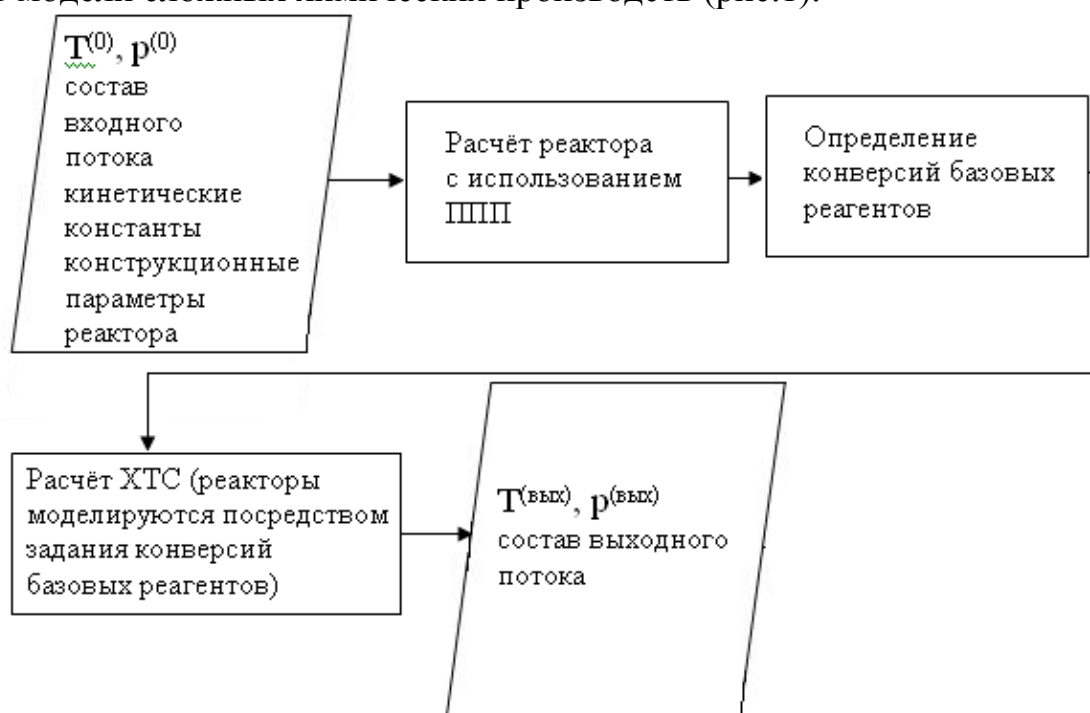


Рис. 1. Блок-схема процедуры стыковки ППП и ПМП при моделировании химических реакторов с газофазными гетеро-каталитическими реакциями.

Разработанная процедура практически применена на примерах разработок компьютерных моделей процессов получения синтез-газа и ароматизации лёгких алканов в опытных реакторах с применением ППП MatLAB с последующим включением этих моделей в модели химических производств, разработанных с помощью ПМП ChemCAD [4]. Результаты нахождения кинетических констант процесса получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана в лабораторном реакторе приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты нахождения кинетических констант для процесса получения синтез-газа.

№		Константы			S
		A	B	a	
1	Начальное приближение	-0.95	16500	1.01	86117
	Результаты нахождения кинетических констант	-0.98	16004	7.22	15035
2	Начальное приближение	1.95	23500	8.99	100219
	Результаты нахождения кинетических констант	-0.96	16000	9	15073
3	Начальное приближение	-0.95	23500	8.99	112656
	Результаты нахождения кинетических констант	-1	16007.3	8.80	15052

Выводы:

Предложена процедура стыковки ППП MatLAB и ПМП ChemCAD, предназначенная для моделирования химических реакторов с гетерогенно-каталитическими реакциями в газовой фазе.

Разработанная процедура стыковки практически применена на примерах разработок компьютерных моделей процессов кислородной конверсии метана и ароматизации лёгких алканов с последующим включением данных моделей в модели химических производств.

Созданная процедура применима для расчётов крупнотоннажных ХТС с реакторами, в которых протекают газофазные гетерогенно-каталитические реакции.

Список литературы

1. Мешалкин В. П., Товажнянский Л. Л. Капустенко П. А. Основы теории ресурсосберегающих интегрированных химико-технологических систем. Харьков. 2006. – 412 с.
2. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Новикова Д. К., Сеннер С. А. Синтез интегрированной химико-технологической получения синтетического жидкого топлива и метанола из природного газа с применением проблемно-ориентированного комплекса программ CHEMCAD// Химическая техника. № 9. 2011 г. с. 41–44.
3. Гартман Т. Н., Советин Ф. С., Проскуро Е.А., Швец В. Ф., Козловский Р.А, Сучков Ю.П., Сапунов В.Н., Локтев А. С., Дедов А. Г. Алгоритм расчёта автотермических режимов гетерогенно-каталитических процессов на тонком слое катализатора // Теоретические основы химической технологии. 2014 г. Т. 48, № 3. С. 294-300.
4. Басос А.Г., Проскуро Е.А., Сафонова В.Д. Разработка компьютерной модели технологической схемы получения синтез-газа окислительной конверсией метана // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 28-30.

УДК

ВЫЗОВ 21 СТОЛЕТИЯ – ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВОГО СЫРЬЯ

А.Г. Дедов

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

В настоящий момент природный газ (ПГ) - ценное, наиболее экологичное ископаемое сырье. По оценке Международного энергетического агентства, обнаруженных запасов газа хватит на 250 лет. Квалифицированная переработка газового сырья (природного и попутного нефтяного газа, биогаза) - комплексная проблема и требует участия разных специалистов: химиков, материаловедов, технологов, экономистов, экологов и др. В настоящее время более 95% газа сжигается. Перерабатывая ПГ в ценные химические продукты, мы решаем целый ряд глобальных проблем: ресурсосбережение, снижение техногенной нагрузки на окружающую среду, расширение сырьевой базы нефтехимии и основного органического синтеза и др. РФ обладает большими газовыми ресурсами, и проблема их химической переработки для страны особенно актуальна по многим причинам: политическим, технико-экономическим, экологическим и др.

Основной компонент газового сырья - метан. Каталитическая переработка метана – наиболее эффективный путь, соответствующий принципам "зеленой" химии. Задача химиков XXI столетия – создать перспективные каталитические материалы и технологии для промышленной переработки ПГ в востребованные химические продукты.

В докладе представлены инновационные достижения авторов в разработке высокоэффективных каталитических материалов (КМ) для переработки ПГ (метана) в этилен и синтез-газ. Данные вещества – ключевые многотоннажные полупродукты химической индустрии. В докладе также обсуждаются перспективы создания соответствующих технологий и их реализации на промышленных предприятиях. В частности, для наиболее активных КМ получения этилена разработаны ТУ и технология производства, которая внедрена на химических предприятиях ЗАО "Балтийская мануфактура". Для реализации каталитического процесса получения этилена из метана проведено математическое моделирование и предложены варианты реакторных узлов для промышленных испытаний. В рамках сотрудничества с ОАО "Газпром" разработаны и утверждены ТУ для наиболее активных КМ получения синтез-газа, проведено математическое моделирование и предложены варианты реакторных узлов и технологическая схема для промышленных испытаний.

УДК: 665.71:665.7.038.3:543.067.5:543.068.8

ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИЛИНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

А.Г. Дедов¹, Е.И.Беляева¹, *Д.Ю. Марченко¹,
Л.В. Зрелова², А. Иванова¹, Д.А. Санджиева¹

¹ ГБОУ ВПО РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991, г.Москва,
Ленинский пр-т д.65, тел. +7 (499) 507-82-79, e-mail: dmitrismailr@mail.ru

² ГБОУ ВПО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, 119991,
г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

В качестве антидетонационной присадки в настоящее время широкой популярностью пользуется N-метиланилин (НМА). В связи с существующими жесткими ограничениями на его содержание в некоторых сортах топлив и необходимостью контроля содержания в коммерческой продукции, нами были разработаны тест-средства [1] и тест-метод количественного цветометрического определения НМА в углеводородных средах [2].

В настоящее время, благодаря развитию современных приемов рационального сочетания новейших методов компьютерной регистрации оптической цифровой информации с разработкой новых сорбционных материалов со свойствами химических сенсоров, появились возможности практической реализации определения не только НМА, но и родственных соединений.

Для достижения этих целей при детектировании аналитического сигнала нами применены подходы, основанные как на использовании виртуальных колориметров (цветовых профайлов, моделирующих стеклянные светофильтры и цифрового сканера изображений), так и вводе цифровой информации в компьютер при использовании в качестве датчиков портативных полиграфических спектрофотометров и программном анализе спектральной информации.

Экспрессность получения результатов анализа (1мин) и полная интеграция с компьютером позволяют использовать предложенные подходы для определения одних анилинов в присутствии других родственных соединений.

Метод основан на селективном окислении анилинов гексацианоферратом(III) на поверхности гидроксида алюминия. Показано, что как селективность определения, так и сама реакционная способность гексацианоферрата(III) зависит от характера поверхности носителя реагента. Подробно изучено поведение НМА, N,N-диметиланилина, анилина, p-толуидина, ксилидина. В ходе исследований установлено, что в ряду анилинов метод обладает максимальной чувствительностью к НМА и

позволяет по профилю спектра идентифицировать НМА в пробе и выделить спектральные области в спектре поглощения на поверхности сорбента, характеризующие различные анилины. Для экспрессного количественного определения НМА и суммы анилинов предложены тест-порошки и тест-таблетки, а для быстрого определения НМА в присутствии других анилинов разработаны методики определения при помощи цифрового сканера изображений или портативного полиграфического спектрофотометра X-Rite i1Pro. Показана возможность экспрессного определения НМА в бензиновой фракции. Рассчитаны метрологические характеристики метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания "Организация проведения научных исследований", анкета № 1422

1. Патент RU 2548724: Способ определения содержания монометиланилина в углеводородных топливах индикаторным тестовым средством и индикаторное тестовое средство для его осуществления.
2. Беляева Е.И., Зрелова Л.В., Марченко Д.Ю., Дедов А.Г. цветометрическое определение N-метиланилина в углеводородных средах/Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 78.

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА

**А.Г. Дедов, А.С. Локтев*, И.Е. Мухин, Х.С. Онкаева,
И.И. Моисеев**

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1, тел. 8(499)5078157, факс 8(499)5078265, e-mail genchem@gubkin.ru

Метан является ближайшим конкурентом нефти в производстве моторных топлив и продуктов нефтехимии. Процессы каталитической конверсии метана в синтез-газ создают широкие возможности для переработки природного газа в продукты нефтехимии и получения топлив для водородной энергетики.

Основной промышленный процесс получения синтез-газа - паровая конверсия метана - высокоэндотермична и, как следствие, энергозатратна. Синтез-газ с соотношением $H_2/CO=3$ не может быть непосредственно использован для получения продуктов нефтехимии. Более удобный состав синтез-газа достигается в процессах углекислотной (УКМ) и кислородной (ККМ) конверсии метана. Последний процесс менее энергозатратен вследствие экзотермичности. Внедрение в промышленность процессов кислородной и углекислотной конверсии метана требует создания приемлемых для практики стабильных и селективных катализаторов.

Нами разработаны активные, селективные и стабильные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана на основе неодима, кобальта и никеля, позволяющие получать синтез-газ с селективностью, близкой к 100% при конверсии метана до 98-100%.

Каталитические свойства исследовали в кварцевом реакторе проточного типа, подавая неразбавленные инертным газом смеси CH_4 (чистота 99.99%) с O_2 (чистота 99.999%) или CO_2 (чистота 99.9%), производства ОАО «Московский газоперерабатывающий завод». Масса загруженных катализаторов 0,2 г фракция 0,5-1 мм.

Катализаторы отличаются простой методикой синтеза и не содержат металлов платиновой группы. Комбинированный неодим-кобальт-никелевый катализатор проявил устойчивость к зауглероживанию в катализе ККМ и УКМ.

Более активный катализатор, содержащий только неодим и никель, оказался склонным к сильному зауглероживанию, что приводило к закупорке реактора. На микрофотографии (рисунок справа) видны многочисленные углеродные нанотрубки. Присутствие наряду с никелем

кобальта позволило предотвратить интенсивное закоксовывание катализатора (микрофотография на рисунке слева).

Полученные результаты могут быть использованы для реализации экологически чистых технологических процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ, соответствующих принципам «зеленой» химии.

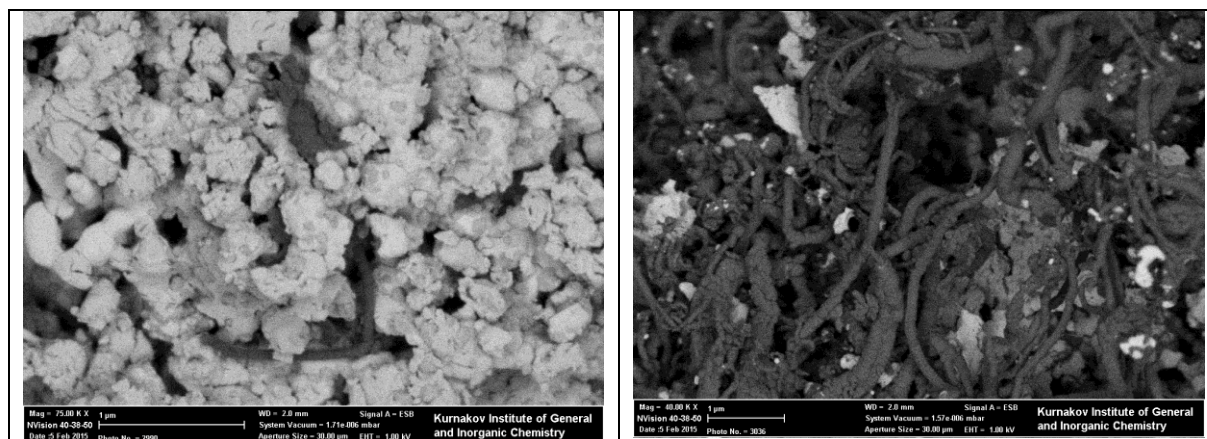


Рисунок. Микрофотографии катализаторов после углекислотной конверсии метана, полученные методом растровой электронной микроскопии в обратно отраженных электронах. Слева Nd-Co-Ni- катализатор, справа Nd-Ni- катализатор.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01007), РФФИ (грант 13-03-12406) и Минобрнауки России (базовая часть государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422; проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К).

Авторы благодарят д.х.н., проф. Иванова В.К. (ИОНХ РАН) за помощь в проведении исследований катализаторов методом растровой электронной микроскопии.

УДК

СОЗДАНИЕ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

А.С. Дыкман*, Д.С. Орлов, А.С. Огородников

*ФГУП «НИИСК», 198035 г.Санкт-Петербург, ул. Гансальская д.1,
Факс: (812)251-48-13,575-10-14, e-mail:office@fgupniisk.ru
ООО «НПО ЕВРОХИМ», 195267 г.Санкт-Петербург, а/я 39,
Тел.: (812)320-00-91,320-00-92, e-mail:office@ehim.spb.su*

Нефтехимические процессы характеризуются образованием значительных количеств побочных продуктов, что создает определенные проблемы, связанные с их утилизацией, и ухудшает экономические показатели производств.

Мировая экономическая ситуация в настоящее время настоятельно диктует создание предельно эффективных технологий, что подразумевает либо высокую селективность превращений, либо квалифицированное использование побочных продуктов.

В настоящей работе представлены результаты создания универсального подхода к разработке процессов утилизации кислородсодержащих побочных продуктов синтезов изопрена, фенола и стирола.

При получении изопрена из изобутилена и формальдегида количество так называемых высококипящих побочных продуктов (ВПП) составляет в расчете на одну тонну изопрена более 450 кг. Отсутствие в первоначальных заводских проектах каких-либо методов утилизации побочных продуктов, кроме использования их в качестве топлива, серьезно осложняло эксплуатацию изопреновых производств.

При осуществлении другого процесса – производства фенола кумольным методом (мировой объем около 11 млн. т год) количество фенольной смолы (ФС) составляет около 1 млн. т в год. Проблемы ее использования до сих пор крайне актуальна и нуждается в кардинальном решении.

Аналогичная проблема возникает также при осуществлении процесса получения стирола из этилбензола.

Для утилизации вышеуказанных продуктов нами было предложено подвергать их каталитической деструкции с получением исходных и целевых продуктов.

Использование катализаторов, обычно применяемых для процессов разложения кислородсодержащих органических соединений, не привело к

получению требуемых результатов (недостаточная конверсия, низкая селективность, высокое коксоотложение).

Нами были разработаны каталитические алюмосиликатсодержащие системы, модифицированные оксидами щелочных, щелочноземельных и других металлов: катализаторы К-84, К-97 и К-15, которые обладают кислотными центрами, ответственными как за крекинг углеводородной части молекул, так и за процессы дегидратации их кислородсодержащих функциональных групп.

Технология процессов включает в себя узлы подготовки сырья, каталитического разложения и извлечения полезных продуктов.

Результатом работы явилось внедрение на заводах СК процесса термокаталитического разложения ВПП синтеза изопрена с суммарным выходом полезных продуктов (изопрена, изобутилена и формальдегида и др.) до 0,85-0,90 кг на 1 т ВПП.

Технология процесса разложения ВПП производства изопрена была успешно внедрена на катализаторе К-84 и позднее - на К-97. В настоящее время планируется замена К-97 на более эффективный контакт К-15.

Подтвержденный годовой экономический эффект от реализации вышеуказанных разработок на двух отечественных заводах СК за 1986-87 гг. составил 303550 руб. (в цена на 01.01.1992г) и около 84 млн. руб за 1998-2002гг. (в цена на 01.01.2002г.).

Процесс термокаталитического разложения фенольной смолы был осуществлен в ОАО «Уфаоргсинтез» в опытно-промышленном масштабе. Было показано, что технология может быть рекомендована для промышленного внедрения на заводах по производству фенола.

Внедрение процесса утилизации ВПП синтеза стирола планируется на 2016 год.

РЕКОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВОК РЕКТИФИКАЦИИ С ЦЕЛЬЮ РЕКУПЕРАЦИИ ТЕПЛА

И.И. Емельянов

Казанский национальный исследовательский технологический университет Россия, Казань, ilyaemelyan@gmail.com

Промышленные процессы многокомпонентной ректификации являются высоко энергоемкими. Одним из направлений к энергоосбережению на установках ректификации является рекуперация тепловой энергии. В настоящее время все подходы к синтезу теплообменных сетей условно подразделяют на три класса: эмпирические; подходы, основанные на термодинамических свойствах потоков; подходы, использующие методы математического программирования. Обзор работ, основанных на данных подходах, представлен в статье [1]. В ней дан анализ преимуществ и недостатков каждой группы. Мы будем рассматривать один из методов третьего класса, который сводит задачу теплоинтеграции к известной в линейном программировании задаче о назначениях [2].

В докладе переформулируется задача об обеспечения конечной температуры на передачу необходимого количества тепла. Это важная особенность ректификационных установок, в которых материальные потоки меняют свое агрегатное состояние. Кроме того, для каждой совокупности i - го горячего, и j - го холодного потоков предлагается классификация элементарных блоков системы теплообмена (ЭБСТ) и условия их выбора.

Следующая особенность позволяет уйти от запрета на теплообмен i -го горячего и j -го холодного потоков в случае, когда теплообмен между ними нецелесообразен [3]. Известный способ реализации этого запрета состоит в том, чтобы в матрице коэффициентов задачи о назначениях на пересечении i -ой строки и j -го столбца ставить очень большое число. Но это будет препятствовать получению решения задачи о назначениях и даст заведомо неоптимальное решение. В связи с этим, предлагается в случае нецелесообразности теплообмена горячего и холодного потоков, формировать ценовой коэффициент как сумму оптимальных приведенных капитальных и энергетических затрат на холодильник и нагреватель. Таким образом, при реконструкции установок разделения, будет найден компромисс между приведенными затратами на рекуперативный теплообмен и автономное охлаждение/нагревание горячих/холодных потоков. При этом двоичные поисковые переменные решения задачи о назначениях для совокупности i - го горячего, и j - го холодного потоков z_{ij} примут вид:

$$z_{ij} = \begin{cases} 1, \text{ необходимо организовать теплообмен между горячим потоком } S_i^h \\ \text{ и холодным потоком } S_j^c \text{ с помощью рекуперативного теплообменника,} \\ \text{ либо горячий поток охлаждается с помощью холодильника и холодный поток} \\ \text{ нагревается с помощью нагревателя} \\ 0, \text{ отсутствует решение для совокупности } i\text{-го горячего и } j\text{-го холодного потоков} \end{cases}$$

В случае, когда матрица назначений имеет неквадратный вид, т.е. имеется неравное число горячих и холодных потоков, предлагается дорабатывать матрицу оценок до квадратного вида, добавлением $M_1 - M_2$ новых столбцов при $M_1 > M_2$, и $M_2 - M_1$ строк в случае, когда $M_1 \leq M_2$, где M_1 - число горячих потоков, M_2 - число холодных потоков. В первом случае, новые столбцы будут содержать только оптимальные суммарные приведенные капитальные и эксплуатационные затраты на автономное охлаждение «горячих» потоков, во втором случае, новые строки будут содержать только оптимальные затраты на автономное нагревание «холодных» потоков. Предлагаемый подход для расширения "неквадратной" матрицы оценок до "квадратного" вида позволяет увеличить область поиска оптимальной системы теплообмена.

Отметим некоторые преимущества предлагаемого подхода. Во-первых, рассматриваемое решение позволяет использовать несколько внешних утилит при минимизации суммарных приведенных капитальных и эксплуатационных затрат ЭБСТ для совокупности i - го горячего, и j - го холодного потоков. Во-вторых при формировании матрицы оценок появляется возможность учета приведенных капитальных затрат на трубопроводы, ручную и регулируемую арматуру. В некоторых случаях эти оценки могут существенно сказаться на решении задачи, например, когда решается задача реконструкции системы ректификационных колонн, расположенных на некотором удалении друг от друга.

Предлагаемый подход рассмотрен на примере решения задачи реконструкции с целью теплоинтеграции узла производства этилового спирта.

1. Klemeš JJ, Kravanja Z. Forty years of heat integration: pinch analysis (PA) and mathematical programming (MP). *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2013; 2(4):461-474.

2. Вагнер Г. Основы исследования операций, Том 1, М., Мир, 1972, - 335 с.

3. Г. М. Островский, Н.Н. Зиятдинов, И.И. Емельянов. Синтез оптимальных систем простых ректификационных колонн с рекуперацией тепла // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 2, с. 189–192.

ЭКСТРАКЦИЯ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В МЕМБРАННОМ ЭКСТРАКТОРЕ

Ю.А. Заходяева^{1,*}, К.В. Изюмова², А.А. Вошкин¹, В.М. Шкинев³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, тел. 8(495)954-71-38, e-mail:
yz@igic.ras.ru

²МИТХТ имени М.В. Ломоносова, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86,
тел. 8(495)954-71-38, e-mail: krustuna09@bk.ru

³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, 19, тел. (495) 939-70-41, e-mail:
vshkinev@mail.ru

В настоящее время возрастающую роль при разработке технологий, отвечающих современным требованиям по эффективности, организации и экологической безопасности, приобретают процессы разделения веществ, среди которых значительное место занимают экстракционные методы. В последние десятилетия широкое распространение получил метод экстракции веществ в двухфазных водно-полимерных системах [1]. Такие системы обладают целым рядом преимуществ перед традиционными.

Использование жидких мембран (мембранной экстракции) было предложено в качестве метода, альтернативного обычной жидкостной экстракции, для селективного извлечения, очистки и концентрирования металлов, органических и биоорганических веществ [2–5]. Ее отличительной особенностью является подвижность транспортной среды за счет естественной конвекции – мембранной жидкой фазы, которая последовательно контактирует с отдающим и принимающим растворами, циркулируя между камерами экстракции и реэкстракции в каждой разделительной ступени.

Целью настоящего исследования было определение возможностей экстракционного извлечения ароматических кислот на примере сульфосалициловой кислоты в двухфазных водно-полимерных системах (полиэтиленоксид с молекулярной массой 1500 – сульфат натрия – вода) в мембранном экстракторе с управляемой структурой потоков.

Существенным достоинством экстракционных аппаратов такого типа является возможность реализации нескольких процессов (экстракция, реэкстракция) в рамках одной конструкции и в связи с этим осуществление замкнутого цикла использования экстрагента.

Проведен цикл гидродинамических исследований возможностей использования мембранного экстрактора (см. рисунок) для осуществления экстракционных процессов в двухфазных водно-полимерных системах.

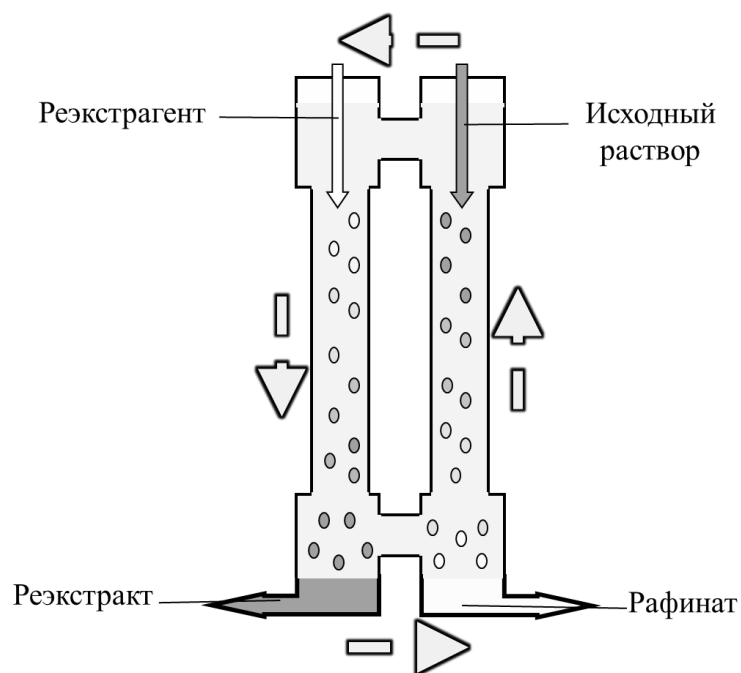


Рисунок – Схема установки [3].

Задачи извлечения и разделения органических кислот с использованием экстракционных методов на основе высокоэффективных экстрагентов и аппаратурных решений является перспективной задачей [4–9].

Выполнены исследования влияния режимов проведения процесса в аппарате на эффективность извлечения сульфосалициловой кислоты в двухфазных водно-полимерных системах на основе полиэтиленоксида 1500 и сульфата натрия.

С использованием расчетной схемы процесса экстракции в мембранном экстракторе было проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по распределению сульфосалициловой кислоты в исследуемой водно-полимерной системе. Показано, что в экспериментах достигалось примерно равновесное распределение извлекаемого компонента в камерах, а, следовательно, обеспечивалась эффективность близкая к теоретически возможной.

Список литературы

1. Шкинев В.М. Водорастворимые полимеры в методах разделения и концентрирования веществ: дис. д-ра хим. наук. М, 2013. – 259 с.
2. Yang X.J. Extraction and separation of scandium from rare earths by electrostatic pseudo liquid membrane / J. of Membrane Science. 1995. V.106, №1. P.131.

3. Белова В.В., Заходяева Ю.А. Анализ эффективности применения принципа жидких мембран в технологических схемах экстракции // Журнал неорганической химии. 2014. Т.59. №7. С. 981.
4. Белова В.В., Заходяева Ю.А. Экстракционное извлечение и разделение металлов с использованием комбинированного метода техники жидких мембран // Химическая технология. 2014. Т.15. №6. С. 371.
5. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Извлечение и разделение монокарбоновых кислот методами жидкость-жидкостной экстракции и хроматографии // Химическая технология. 2011. № 12. С. 724.
6. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция монокарбоновых кислот бинарными экстрагентами на основе аминов и ЧАО // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 7. С. 407.
7. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В., Холькин А.И. Экстракция монокарбоновых кислот ди(2-этилгексил)фосфатом триоктилметиламмония // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 10. С. 605.
8. Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Белова В.В. Экстракция уксусной кислоты бинарными экстрагентами // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 4. С. 548.
9. Kholkin A.I., Belova V.V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Solvent extraction of weak acids in binary extractant systems // Separation Science and Technology. 2013. Т. 48. № 9. С. 1417.

ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОНИАЗИДА

Л.В. Зрелова¹, Е.И.Беляева², *Д.Ю. Марченко²,
Е.А. Иванова², Д.А. Санджиева², А.Г. Дедов²

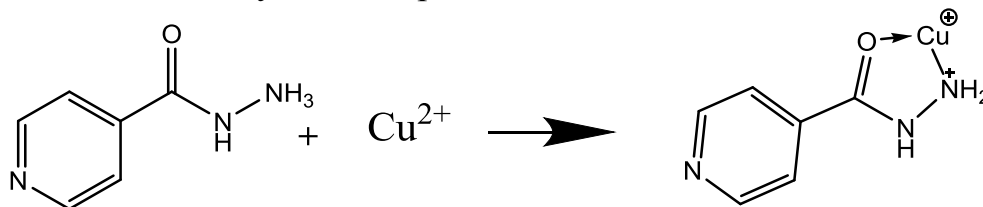
¹ ГБОУ ВПО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, 119991, г.Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

² ГБОУ ВПО РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991, г.Москва, Ленинский пр-т д.65, тел.+7 (499) 507-82-79, e-mail: dmitrismailr@mail.ru

Изониазид в настоящее время входит в классификацию Международного союза по борьбе с туберкулёзом и относится к наиболее эффективным препаратам.

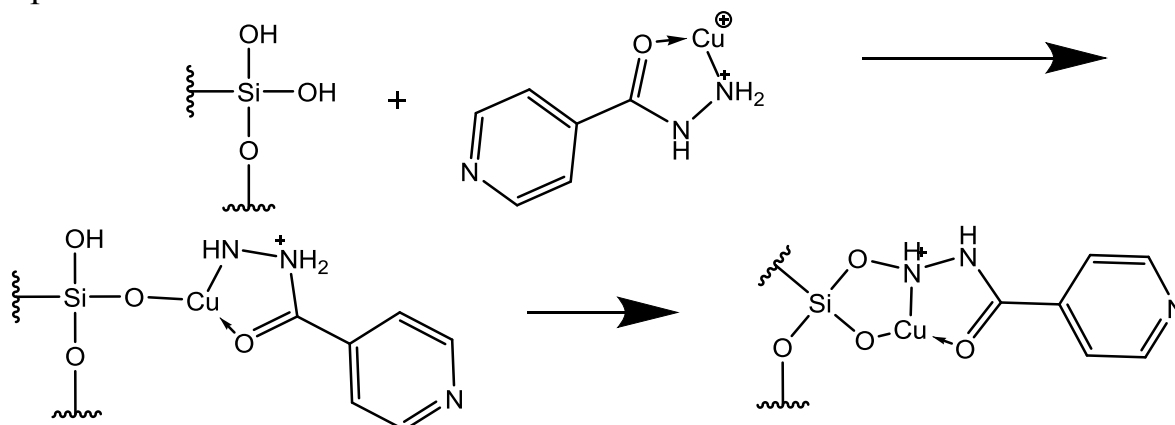
В связи с этим требуется контроль его содержания в лекарственных формах, а также количественное определение содержания в биологических жидкостях, продуктах питания. Обычно для количественного определения изониазида используют достаточно сложные физико-химические методы с применением органических растворителей. Как правило, методики контроля количественного содержания изониазида основаны на жидкостной обращено-фазовой хроматографии или неводном титровании.

На основе ранее разработанных способов обнаружения идентификации изониазида [1,2] нами предложен новый тест-метод количественного определения изониазида, основанный на свойстве водных растворов азотсодержащих органических соединений образовывать окрашенные соединения с солями переходных металлов на поверхности твердых носителей. Обычно для осуществления такого взаимодействия в водных растворах требуется некоторое время (5-15 мин) и нагревание при температуре свыше 60°C или требует добавления органических растворителей, способствующих образованию комплексов:



Факт образования окрашенного соединения на твердом носителе – силикагеле модифицированном солью меди (для алюмогелей, цеолитов и полимерных сорбентов изменение окраски не наблюдалось) практически моментально и при комнатной температуре нами установлен впервые.

Можно предположить, что в этом случае поверхность силикагеля принимает участие в процессе комплексообразования, облегчая образование комплекса:



Образование окраски на обработанном солями переходных металлов силикагеле для азотсодержащих органических соединений наблюдалось для различных металлов (медь, железо, кобальт, ртуть, свинец, никель и т.д.) но наиболее интенсивная окраска при более низкой концентрации в растворе определяемого вещества характерна для меди, при этом анионы в составе модифицирующего раствора не влияют на появление окраски, а определяют pH раствора, при котором данное соединение существует в растворенном состоянии при комнатной температуре, поэтому анализ осуществляют при определенном значении pH, сопровождающимся образованием окрашенной зоны сорбции анализируемого соединения.

Таблица. Количественные параметры разработанной методики определения изониазида в воде с применением индикаторных таблеток и цветометрического метода регистрации аналитического сигнала

Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции	ДОС, г/л	Коэффициент чувствительности методики, <i>b</i>	<i>C</i> _{min} , г/л
$y=2.025x + 12.185$	0.987	10-35	2.02	8,33

При использовании структурированного гидрофильного материала, модифицированного солью переходного металла, определяют предельную концентрацию анализируемого соединения путем образования окрашенного пятна путем нанесения капли раствора на структурированный материал, содержащий сорбент, модифицированный солями тяжелых металлов, фиксируют факт образования окрашенного пятна, соответствующего концентрации антибиотика, предварительно определенного в модельном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания "Организация проведения научных исследований", анкета № 1422

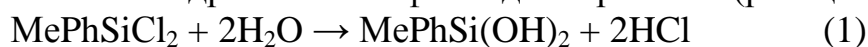
1. Положительное решение по заявке выдачу патента №2013154042/15(084424) от 05.12.2013
2. Заявка на выдачу патента №2015123825 от 19.06.2015. Способ обнаружения биоцидного азотсодержащего органического соединения в водном растворе этого соединения

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛФЕНИЛСИЛАНДИОЛА

П.В. Иванов*, Н.Г. Мажорова, Е.К. Галкина

*Московский Государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86;
тел. +7(495) 246 05 55 доб. 403 *e-mail: miks@nrfmiks.ru*

Метилфенилсиландиол используется в качестве исходного мономера в синтезе полиспироциклосилоксанов. Одним из способов получения MePhSi(OH)_2 является гидролиз метилфенилдихлорсилана (реакция 1):



Выделяющийся в результате реакции хлористый водород, катализирует гомофункциональную конденсацию (ГМФК) целевого продукта. Поэтому было принято считать, что главным условием синтеза MePhSi(OH)_2 является поддержание нейтральности среды и применение низких температур для сведения к минимуму ГМФК MePhSi(OH)_2 .

Другой способ получения органосиланола не требует применения акцептора:



Оба указанных мономера объединяет их ограниченная взаимная растворимость с водой, обуславливающая гетерофазность процесса [1, 2]. Из-за недостатка воды в реакционной зоне основной реакцией образования органосилоксанов является гетерофункциональная конденсация (ГТФК) первичных продуктов гидролиза, а не ГМФК. Поэтому получение MePhSi(OH)_2 с высоким выходом возможно при сведении к минимуму не столько ГМФК, а сколько ГТФК MePhSiX(OH) , где $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{OMe}$. Для этого необходимо в кинетическом режиме процесса использовать такое количество общего растворителя, когда в реакционной зоне воды будет достаточно для полного гидролиза ($m > 2$, где $m = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{MePhSiCl}_2]$) (рисунок 1а, б).

Предпочтительность использования MePhSi(OMe)_2 обусловлена меньшей интенсивностью протекания ГТФК в процессе гидролиза из-за увеличения области гомогенности за счет выделяющегося спирта, пониженной реакционной способности MePhSi(OMe)_2 , сравнимых скоростей гидролиза со скоростями турбулентной диффузии и со скоростями конденсации продуктов гидролиза. Другим преимуществом гидролиза MePhSi(OMe)_2 , по сравнению с гидролизом MePhSiCl_2 является то, что переход процесса из диффузионного в кинетический режим в

гидролизе $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ достигается гораздо легче, при окружных скоростях потока реакционной массы $V > 0.1$ м/с, тогда как в гидролизе высокореакционноспособного MePhSiCl_2 при $V > 1$ м/с.

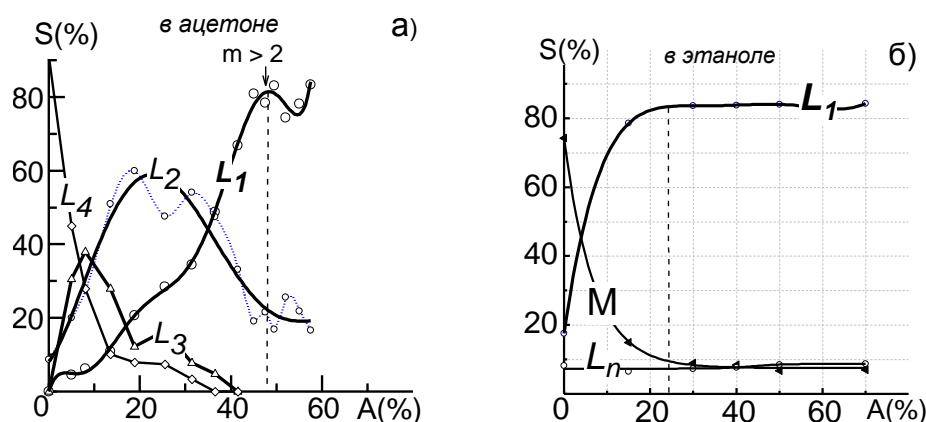


Рисунок 1- Зависимость относительного состава продуктов гидролиза (S, % мас.) а) MePhSiCl_2 ; б) $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ от содержания растворителя в смеси (A, % мас.), X – концентрация мономера в смеси с водой; $L_n = \text{HO} - [\text{MePhSiO}]_n - \text{H}$, $n = 1 \div 4$

Синтез $\text{MePhSi}(\text{OH})_2$ гидролизом MePhSiCl_2 следует проводить в присутствии акцептора HCl , в среде общего растворителя, при интенсивном смешении компонентов реакционной системы, а также при невысоких концентрациях MePhSiCl_2 и при пониженной температуре. Недостатком данной технологии является большое количество отходов и применение значительного объема органических растворителей.

Синтез $\text{MePhSi}(\text{OH})_2$ из $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ можно проводить при гораздо меньших концентрациях органического растворителя в присутствии различных катализаторов. Несмотря на описанные выше преимущества гидролиза $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ по сравнению с гидролизом MePhSiCl_2 , способ синтеза $\text{MePhSi}(\text{OH})_2$ из $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ оказался не достаточно эффективным из-за необходимости применения катализатора для ускорения гидролиза (он же и катализирует побочные реакции ГМФК и ГТФК) и из-за потерь $\text{MePhSi}(\text{OH})_2$ в водную фазу за счет его экстракции из органической фазы выделяющимся спиртом.

[1] Иванов, П.В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов/П.В. Иванов, В.И. Маслова, Н.М. Бузырева, Н.Г. Мажорова и др.// ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1998.-Т. XLII, №6. - С. 87-94

[2] Мажорова, Н.Г. Закономерности гетерофазного гидролиза метилфенилдиметоксисилана/Н.Г. Мажорова, П.В. Иванов//Вестник МИТХТ, 2013.-Т.8., №5. - С. 55 - 61.

ОСОБЕННОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ИННОВАЦИЯМИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Г.М. Казанский*

*ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им.
Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9,
8(499)9783164, baguzova_ov@mail.ru*

Сегодня важную роль в технологическом развитии и модернизации российской экономики играет электроника, которая формирует наибольшую добавленную стоимость продукции среди различных отраслей промышленности, обеспечивая и гражданские, и военные нужды. В последние годы развитие данной отрасли характеризуется высокой динамикой, что связано быстрыми темпами научно-технического прогресса, ярким примером которого является экспоненциальное увеличение плотности размещения транзисторов на микросхеме в соответствии с законом Мура [1].

Согласно данным Федеральной службы государственной статистики, в 2013 году на 22 тыс. организаций, занимающихся производством электрического, электронного и оптического оборудования, работало 758,4 тыс. человек, т.е. около 10% занятых в обрабатывающей промышленности России [2]. Однако несмотря на высокую значимость данного вида экономической деятельности и его активную государственную поддержку, в последние годы отмечается некоторый спад в отрасли, основными причинами которого являются:

- сокращение объемов производства и широты номенклатуры выпускаемой продукции (в 2013 году индекс промышленного производства составил 99% по отношению к предыдущему году, а в 2014 году - 99,5%);

- сильное моральное и физическое устаревание производственного оборудования и основных фондов электронной промышленности (удельный вес полностью изношенных основных фондов составляет 16,3%, что выше на 3% данного показателя по обрабатывающей промышленности в целом);

- низкая эффективность инвестиционной деятельности (несмотря на двукратный рост капитальных вложений в основные фонды за последние пять лет, уровень его физического износа оставался неизменным (на уровне 46%));

- использование импортных электронных компонентов, что связано с недостаточным уровнем материально-технической обеспеченности

отечественными аналогами научных исследований и серийного производства;

- слабое участие гражданского сектора в производстве наукоемких видов электронной компонентной базы;

- отсутствие протекционной политики в отношении зарубежных производителей электронной техники, что предоставляет им свободный доступ на российский рынок [3].

Для решения указанных проблем была разработана Стратегия развития электронной промышленности России на период до 2025 года, которая предполагает использование механизма государственно-частного партнерства, в том числе с возможностью применения различных форм международного кооперационного сотрудничества. Такой подход позволит снизить бюджетную нагрузку путем привлечения внебюджетных источников финансирования инновационных проектов в данной отрасли (собственных средств организаций, банковских кредитов и частных инвестиций), а также развивать перспективные с рыночной точки зрения направления.

Реализация инновационных проектов в наукоемких отраслях является венчурной (высокорискованной) деятельностью, которая связана с высокой степенью неопределенности во внутренней и внешней среде организации, технологической сложностью процессов разработки наукоемкой продукции и трудно прогнозируемой оценкой ее конкурентоспособности на рынке [4]. В значительной степени достижение заданных технических и экономических характеристик наукоемкой продукции должно осуществляться в условиях наличия различных видов проектных рисков, которые необходимо учитывать в процессе разработки и реализации инновационных проектов [5].

Для снижения возможности возникновения различных видов рисков, характерных для инновационной деятельности, а также негативных последствий от их реализации высокотехнологичным организациям необходимо формировать внутрикорпоративную систему управления проектными рисками, которая должна осуществлять комплексный мониторинг рискованных ситуаций и разрабатывать предупреждающие мероприятия, направленные на минимизацию их воздействия на всех этапах "жизненного цикла риска". Например, на его первых этапах целесообразно осуществлять локализацию рисков, т.е. выявить источники их возникновения (наиболее опасный с экономической точки зрения участок деятельности) и, сделав их полностью или частично контролируемыми, снижать негативные последствия. На последнем этапе же необходимо осуществлять диверсификацию, заключающуюся в распределении последствий возникновения рискованных ситуаций между различными участниками инновационного проекта.

Для повышения эффективности процесса управления рисками в высокотехнологичных отраслях можно воспользоваться таким перспективным инструментом, как *CALS*-технологии, которые обеспечивают непрерывную информационную поддержку всего жизненного цикла инновационного проекта, базирующейся на формализации методов представления данных для каждого изделия. Данные технологии направлены на ускорение вывода на рынок новейших образцов наукоемкой продукции, сокращение затрат на их разработку, проектирование, промышленное производство и организационно-техническое сопровождение эксплуатации изделий, а также повышение эффективности реализации всех стадий жизненного цикла инновационного проекта.

Как представляется, внедрение *CALS*-технологий позволит получить технический и экономический эффекты на всех стадиях жизненного цикла инновационного проекта, что, в свою очередь, сократит количество рисков, которые могут возникнуть при осуществлении инновационной деятельности предприятия. Кроме этого, использование информационных технологий позволяет собирать актуальную и достоверную информацию о деятельности предприятия, которая необходима в процессе управления рисками, что в конечном итоге сказывается на эффективности принимаемых управленческих решений в сфере минимизации рисков и их негативных последствий [6].

Библиографический список

1. 50 лет закону Мура: от транзистора до глобальных научных открытий и частных изобретений // *iQ by Intel* [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://iq.intel.ru/>
2. Официальный сайт Федеральной службы государственной статистики [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.gks.ru/>
3. Приказ Министр промышленности и энергетики Российской Федерации от 07 августа 2007 г. № 311 «Стратегия развития электронной промышленности России на период до 2025 года»
4. Соменкова Н.С. Методы управления рисками инновационной деятельности промышленных предприятий // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 6 (1). С. 218–22.
5. Мешалкин В.П., Стоянова О.В. Процедура построения модели инновационных проектов в сфере nanoиндустрии // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 89.
6. Мешалкин В.П., Какатунова Т.В., Длин М.И. Влияние рисков информатизации на инновационную деятельность в региональных промышленных комплексах // Транспортное дело России. 2011. № 4. С. 56.

ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ В КОНФУЗОРЕ СЛОЖНОГО ТРУБОПРОВОДА

Р.А. Кантюков¹, * О.Б. Бутусов²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл. 9, Тел.: (499) 978-89-23, e-mail:
clogist@muctr.edu.ru*

²*Московский государственный машиностроительный университет
(МАМИ), 107023 г. Москва, ул. Большая Семеновская, д.38, тел. +7 495
223-05-23, e-mail: butusov-1@mail.ru*

Обосновано применение текстурных методов и алгоритмов для анализа вихревой структуры газовых и жидкостных потоков в сложных трубопроводах (СТП). Одной из важных задач анализа вибрационной устойчивости конструкций СТП является задача обнаружения и прогнозирования динамики турбулентных вихревых структур, оказывающих заметное влияние на прочностные и колебательные характеристики СТП [1-12]. В случае жидких гидродинамических потоков вихревую структуру можно наблюдать непосредственно [1,10,11]. Для газовых потоков с этой целью возможно использование частиц маркеров, обеспечивающих визуализацию газовых течений. Полученные таким образом изображения газовых потоков имеют сложную мозаичную структуру, отражающую скрытую динамику турбулентных вихрей. Анализ этой динамики может быть проведен как с помощью расчета характеристик одномерных траекторий отдельных газовых частиц, так и с использованием текстурных показателей двумерных полей различных гидродинамических переменных. Данную методику анализа можно применять не только к экспериментальным изображениям газовых потоков, но и к расчетным полям гидродинамических характеристик, полученным в результате компьютерного моделирования газовых течений [1-6].

Для решения задач анализа вибрационной устойчивости СТП была разработана методика текстурного анализа изображений модельных газовых потоков, основанная на применении методов вейвлет-анализа [1,2,7,8]. В процессе вейвлет-преобразования исходное изображение разделяется на низкочастотную и несколько разномасштабных высокочастотных составляющих. Считается, что высокочастотные составляющие изображения (детализации) содержат информацию о текстуре. Такие характеристики, как энергия и стандартное отклонение

детализаций вейвлет-преобразования, являются показателями, которые применяются для текстурной сегментации и классификации изображений.

Разделение изображения на отдельные фрагменты по текстурным признакам называется текстурной сегментацией изображения. Текстурная сегментация может применяться как непосредственно к исходному изображению, так и к производным изображениям дискретного вейвлет-преобразования т.е. к детализациям и аппроксимациям. Таким образом, текстурный анализ изображения можно разделить на два этапа. Первый этап - получение текстурных характеристик. Второй этап - классификация по текстурным признакам отдельных пикселей изображения (сегментация изображения) [7,8].

Разработанная методика использована для анализа вибрационной устойчивости и турбулентности нестационарных газовых потоков в узле конфузур в СТП крупнотоннажного производства этилена [3,4].

Временной ряд для коэффициента гидравлического сопротивления конфузур в СТП крупнотоннажного производства этилена представлен на рис.1а, а на рис.1б представлен спектр вейвлет-преобразования временного ряда.

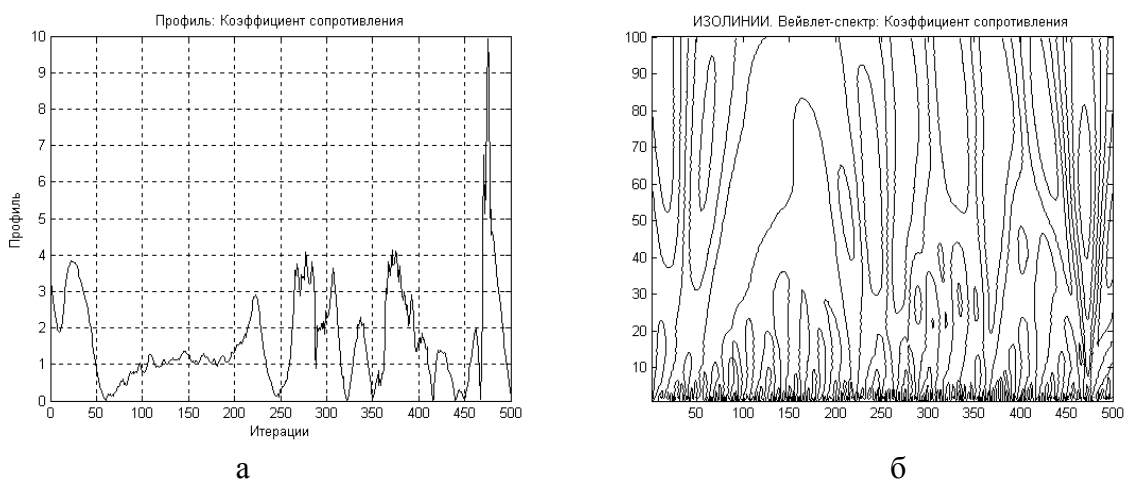


Рис.1. Текстуальный анализ коэффициента гидравлического сопротивления:
а – временной ряд, б - вейвлет-спектр временного ряда

Для вейвлет-спектра временного ряда коэффициента гидравлического сопротивления конфузур (см. рис.1б) характерно наличие множества подобных фигур, что указывает на фрактальный характер нестационарных процессов, протекающих при распространении ударной волны через конфузур при сбросе избыточного давления на факел.

Характерной особенностью спектра, представленного на рис.1б, является возрастание градиентов спектра в районе 450-ой итерации. На графике коэффициента гидравлического сопротивления в этом месте наблюдается максимум. Подобные особенности на вейвлет-спектрах являются следствием разломов или разрывов сигналов [6].

Список литературы

1. Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Компьютерное моделирование нестационарных потоков в сложных трубопроводах, Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 550 с.
2. Бутусов О.Б., Кантюков Р.А., Мешалкин В.П. Компьютерный анализ гидродинамики нестационарных потоков в газотранспортных системах. СПб: Недра, 2014. — 296с.
3. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б. Кантюков Р.А., Компьютерное моделирование полей температуры и давления нестационарных турбулентных газовых течений в технологических трубопроводах. // Химическая промышленность. - 1998. - №7. - С.433-438.
4. Бутусов О.Б., Кантюков Р.А., Дови В.Г., Мешалкин В.П. Компьютерное моделирование течения сжимаемых газов через сложные технологические трубопроводы. // Химическая промышленность". - 1998. - №12. - С.784-790.
5. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б. Компьютерное моделирование нестационарных газовых потоков в сложных трубопроводах кругового сечения // Теоретические основы химической технологии. – 2008. - Т.42. - № 1. – С.88-99.
6. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Компьютерный расчет интегральных показателей турбулентной структуры нестационарных газовых потоков в трубопроводах с использованием вейвлет-преобразований. // Теоретические основы химической технологии. – 2008. - Т. 42. - № 2. – С.170-175.
7. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Компьютерные инструментальные средства молекулярной инженерии и вейвлетно - морфометрический анализ текстуры наноматериалов // Теоретические основы химической технологии – 2011 – т.45 - №1. С.3-14.
8. Саркисов П.Д., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. Декомпозиционный вейвлетно – морфометрический алгоритм анализа микрофотоизображений текстуры твердофазных наноматериалов // Доклады Академии Наук – 2010. – т.434 - №5 – С.651-655.
9. Белоцерковский О.М., Опарин О.М. Численный эксперимент в турбулентности: От порядка к хаосу. – М.:Наука, 2000. – 223с.
10. Монин А.С. О когерентных структурах в турбулентных течениях // Этюды о турбулентности – М.:Наука, 1994. – С.7-17.
11. Белоцерковский О.М. Прямое численное моделирование свободной развитой турбулентности: когерентные структуры, ламинарно-турбулентный переход, хаос // Этюды о турбулентности – М.:Наука, 1994. – С.137-222.
12. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А.. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. - М.: Наука, 1992. - 544с.

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЕ И НЕЧЕТКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИРОДНУЮ СРЕДУ

Р.Р. Кантюков¹, * О.Б. Бутусов²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл. 9, Тел.: (499) 978-89-23, e-mail:
clogist@muctr.edu.ru*

²*Московский государственный машиностроительный университет
(МАМИ), 107023 г. Москва, ул. Большая Семеновская, д.38, тел. +7 495
223-05-23, e-mail: butusov-1@mail.ru*

При планировании атмосфероохранных мероприятий (АОМ) необходимо учитывать большое количество разнообразных факторов и критериев, от которых зависит выбор оптимального альтернативного проекта. Данная задача относится к классу задач многокритериального принятия решений (МКПП). В настоящее время разработаны различные методы ее решения [1-11]. Одним из наиболее перспективных на наш взгляд направлений является применение нечеткой логики. Технологии, использующие нечеткую логику, в настоящее время находят все возрастающее применение в технических, промышленных, экономических и экологических системах для поддержки принятия решений, оптимизации, управления и пр. [1,2,6,10]. Одно из основных преимуществ нечетких технологий заключается в возможности включения в многокритериальные оценки лингвистических описаний (атрибутов) и переменных. В классических традиционных методиках МКПП используются лишь четкие описания альтернатив и критериев в то время, как в нечетких МКПП широко используются качественные лингвистические описания, что предоставляет более широкие возможности сжатия и представления экспертной информации [1,2,6-10].

В данной работе для целей АОМ был использован нечеткий вариант аналитического иерархического процесса (АИП) Саати [1,2]. При этом в матрицы парных оценок были введены качественные и лингвистические описания критериев предпочтения. Для обработки матриц парных оценок были использованы методы и операторы теории нечетких множеств (ТНМ). Подобная комбинация классических методов МКПП и методов ТНМ, использованная в работе, позволила получить более гибкое описание критериев, что является необходимой предпосылкой улучшения качества АОМ [6,8-10].

Одной из задач многокритериальной системы поддержки принятия решений (СППР) является разработка методов и алгоритмов объединения

нескольких различных критериев в единый интегральный показатель. Метод интегрального показателя сводится к тому, что для каждого набора критериев или атрибутов существует некая целевая оценочная функция, зависящая от критериев, которая наилучшим образом описывает решение проблемы многокритериальной оценки [4-6]. В самом общем случае целевую оценочную функцию можно представить в следующем виде: $U = U(c_1, c_2, \dots, c_n)$, где $\{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ - множество критериев. В большинстве случаев допустима аддитивная гипотеза, что приводит к следующему виду для целевой функции: $U = \sum_{j=1}^n w_j U_j(c_j)$, где U_j - оценочные функции, а w_j -

весовые коэффициенты. Целевые функции представляют собой монотонно возрастающие безразмерные функции, приводящие разнообразные критерии к единой шкале. В разработанной системе оценок атмосфероохранных решений использована трехуровневая иерархия показателей. Показатели верхнего уровня включают показатели качества различных природных сред, социальные показатели, показатели инфраструктуры и пр. Показатели второго уровня включают критерии более детального описания соответствующего верхнего уровня. Например, показатели качества природной среды включают показатели качества атмосферного воздуха, воды, почвы и биоты, а социальные показатели включают показатели здоровье населения, рекультивации земель, рекреации, озеленения, наличия высоких труб и пр. Показатели нижнего уровня еще более детализируют показатели второго уровня. В принятой иерархии формула многокритериальной оценки имеет следующий вид:

$$U = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} w_i w_{ij} w_{ijk} U_{ijk}(c_{ijk}),$$

где w_{ijk} - весовые коэффициенты, U_{ijk} - частные

оценочные функции. В данной работе аналогично [11] были использованы оценочные функции экспоненциального вида: $U(x) = 1 - e^{-kx} / 1 - e^{-k}$, где k - численный параметр, который определяется из условия прохождения графика оценочной функции через уровень 0,5: $U\left(\frac{mid(c) - \min(c)}{Max(c) - \min(c)}\right) = 0,5$, где

mid - обозначает медиану. Разработанная методика может быть предложена для многокритериальной оценки качества природной среды в районе промышленных предприятий.

Список литературы.

1. Мешалкин В.П., Смирнов Л.А., Бутусов О.Б., Кантюков Р.А., Казанский Г.М., Кантюков Р.Р., Рыженков И.В. Компьютерный анализ эколого-экономических рисков территориальных газопроводных систем – Универсум. Смоленск, 2014. – 103с.
2. Бутусов О.Б., Кантюков Р.А., Мешалкин В.П., Кантюков Р.Р. Компьютерное моделирование воздействия газопроводов на окружающую

среду – СПб: Недра, 2015. — 226 с.

3. Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Кокосис А.С., Пуиджанер Л., Сельский Б.Е. Оценка химического риска на территории НПЗ с учетом влияния на распространение газовых шлейфов конфигурации заводских помещений. // Химическая промышленность. - 1996. - № 9. - С.586-591.

4. Бутусов О.Б. Система интегральных индексов для оценки экологического состояния лесных экосистем в районе промышленных источников аэрального загрязнения. // Проблемы региональной экологии. – № 4. – 1997. – с.16-33.

5. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Сельский Б.Е., Метод определения интегрального индекса химических загрязнений окружающей среды от газовых выбросов химических и нефтехимических предприятий для экологического зонирования. // Химическая промышленность. – 1998. - №1. - С.44-49.

6. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Новая модель доза-эффект динамики природных систем. // Інтегровані технології та енергосбереження. Щоквартальний науково-практичний журнал (Україна). – 2003. – № 3. – С.83-96.

7. Аристов В.М., Бутусов О.Б., Колыбанов К.Ю., Казак А.С. Модель воздействия на окружающую среду радиационных загрязнений при разрушениях геологических хранилищ радиоактивных отходов с учетом неопределенности // Цветные металлы. – 2015. - №4. – С.69-72.

8. Бутусов О.Б., Леонтьев Л.И., Мешалкин В.П. Комплексная оценка воздействия металлургического комбината на лесные массивы // М: «Все материалы. Энциклопедический справочник», №5, 2009. – с.38-44.

9. Бутусов О.Б., Леонтьев Л.И., Калинин В.Т., Мешалкин В.П. Методология построения системы интегральных индексов для оценки воздействия металлургических комбинатов на лесные массивы // М: «Все материалы. Энциклопедический справочник», №5, 2009. – с.29-35.

10. Бутусов О.Б., Леонтьев Л.И., Мешалкин В.П. Методология кластеризации и ранжирования состояния лесных массивов в районах металлургических предприятиях // М: «Все материалы. Энциклопедический справочник», №6, 2009. – с.26-31.

11. Keisler J.M., Sundell R.C. Combining multi-attribute utility and geographic information for boundary decisions: An application to park planning // Journal of geographic information and decision analysis. - 1997. - v.1. N2. - p.100-119.

СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СУШКИ

Липин А.А.*, Шибашов А.В., Липин А.Г.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, lipin.a@mail.ru*

Полиакриламид находит применение в нефтедобывающей промышленности в качестве стабилизатора, регулятора фильтруемости и реологических свойств буровых растворов, а также как структурообразователь почв для укрепления стенок скважин при вторичной добыче нефти и гидравлическом разрыве пластов. Среди способов синтеза полиакриламида важное место занимает полимеризация в концентрированных водных растворах. Этот способ имеет ряд известных преимуществ перед суспензионной и эмульсионной полимеризацией, к которым, в частности, относятся сокращение расхода мономера за счёт исключения образования латекса и потерь с водой, более полное использование теплоты реакции, снижение трудозатрат за счёт уменьшения числа отдельных операций. Кроме того, при этом не требуется применения большого количества обессоленной воды, диспергаторов и очистки сточных вод.

Процесс синтеза полиакриламида уже являлся предметом многих исследований [1-3], однако результаты опытов, проведенных в классическом виде, далеко не всегда можно применить к условиям реальной технологии, когда процесс проводится до глубоких степеней превращения исходного мономера. При этом реакционная масса изменяет свое состояние от жидкого до каучукоподобного и твердого.

При переходе к синтезу в концентрированных водных растворах исходных мономеров появляются определенные трудности, вызванные протеканием полимеризации на заключительной стадии в высоковязкой среде. В этих условиях существенно возрастает роль диффузионных процессов, и диффузия лимитирует не только реакции обрыва цепи и инициирования, но и все элементарные реакции. Скорость полимеризации снижается настолько, что в ряде случаев не удастся достигнуть требуемых степеней превращения мономеров.

В работе экспериментально показано, что одним из путей преодоления этих трудностей является осуществление процесса синтеза полиакриламида в две стадии. Первая стадия протекает в изотермических условиях при температуре 30 °С и характеризуется быстрым ростом степени превращения мономера в полимер (рис. 1). Однако начальный

участок кинетических кривых (4, 5, 6) показывает, что на этой стадии по достижении степени превращения около 80 % реакция практически останавливается, что обусловлено диффузионными ограничениями, вследствие высокой вязкости реакционной массы. Повышение температуры на втором этапе процесса приводит к возрастанию скоростей трансляционной и сегментальной диффузии. В этих условиях полимеризация протекает до полного исчерпания мономера и существенно опережает процесс сушки. Температурные зависимости (1, 2, 3) и кривые сушки (7, 8, 9) имеют вид, характерный для процесса, лимитированного внутридиффузионным сопротивлением. Повышение температуры со 100 °С до 105 °С сокращает время сушки до влажности 10 % приблизительно в 1,3 раза.

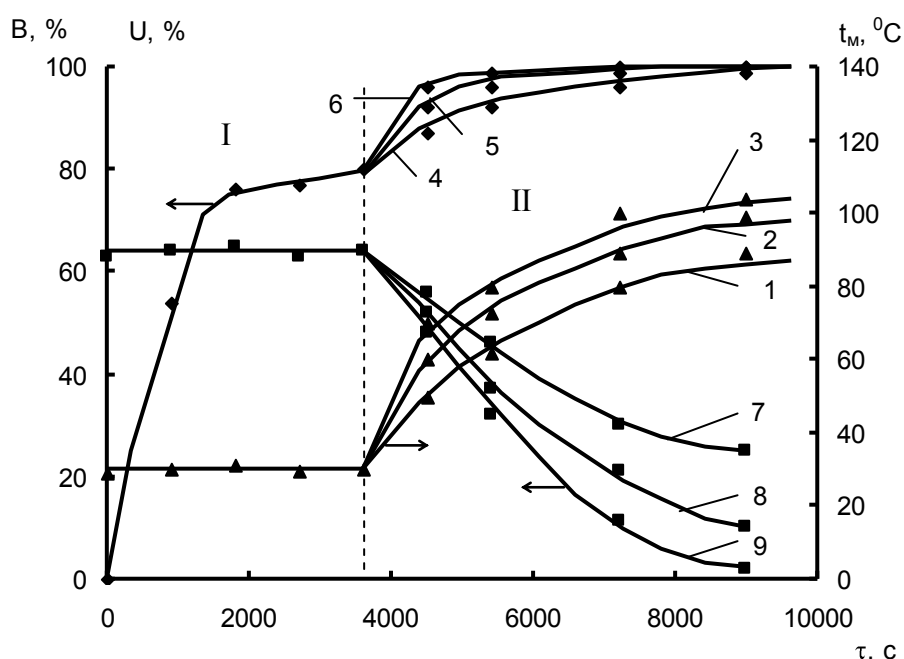


Рис. 1. Изменение температуры (1,2,3), степени превращения мономера (4,5,6) и влажности реакционной массы (7,8,9) в процессе синтеза полиакриламида. Температура сушки: 1,4,7 – 90 °С; 2,5,8 – 100 °С; 3,6,9 – 105 °С

Для отработки этого метода синтеза полиакриламида создана комбинированная установка непрерывного действия. На рис. 2 представлена структурная схема экспериментальной установки. Водный раствор инициатора готовился в периодическом режиме. Растворы мономера и иницирующей системы непрерывно дозируются в емкостной реактор-форполимеризатор, где осуществляется процесс полимеризации до относительно низких степеней превращения. Из емкостного реактора легкоподвижная реакционная масса подается в шнековый реактор-полимеризатор, где захватывается винтовой нарезкой валов и перемещается к выходу из аппарата. На выходе из реактора установлена экструзионная головка. Полимеризующаяся масса, имеющая каучукоподобное состояние, экструдирована в стренг и поступает в

сушильную камеру, где происходит окончательная полимеризация получаемого продукта и удаление из него влаги. Затем полимер подается в измельчитель, расположенный на выходе из сушильной камеры.

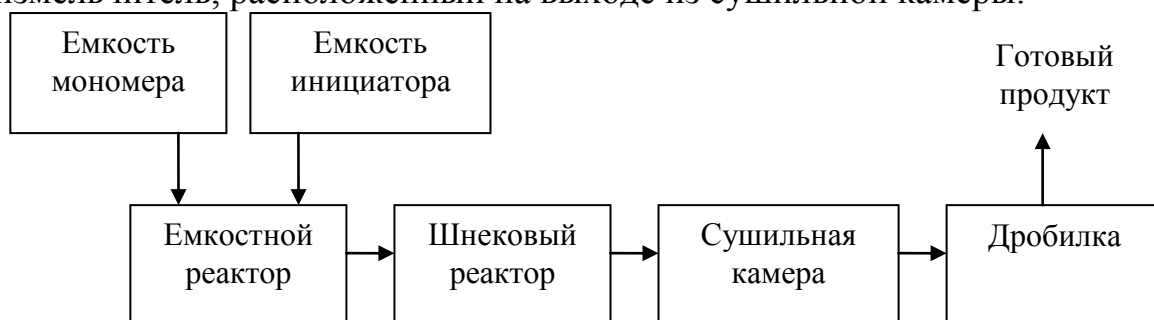


Рис. 2. Структурная схема экспериментальной установки

Установка имеет систему нагрева - охлаждения, позволяющую регулировать температурные условия, обеспечивающие наиболее благоприятное проведение процесса. На начальной стадии процесса необходим подвод теплоты с целью нагрева исходной реакционной массы. При достижении необходимых условий реакции, рекомендованных в результате анализа экспериментальных исследований, ввиду ее экзотермичности, для обеспечения квазиизотермического режима требуется отвод теплоты. С этой целью корпуса реакторов снабжены рубашками, в которые подается вода с заданной температурой.

Проведенные исследования показали, что применение совмещенных процессов полимеризации и сушки на заключительной стадии получения водорастворимых полимеров акрилового ряда весьма эффективно. Этот приём позволяет сократить общее время технологического цикла и получать полимеры с требуемыми качественными показателями. Кроме того, снижаются затраты энергии на сушку, так как часть влаги испаряется за счет теплоты реакции полимеризации.

Работа выполнена в лаборатории "Тепломассоперенос в химически реагирующих средах" НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №Т14-08-31273 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.
2. Орлянский В.М., Новаков И.А., Навроцкий А.В., Орлянский М.В. // Химическая промышленность сегодня. 2009. №8. С. 11-15.
3. Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 12. С.85-87.

УДК 544.653.22: 546.25

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ И СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.

А.В. Мантузов^{1*}, Г.Ф. Потапова¹, П.С. Воронцов¹, С.М. Рындя²,
А.В. Путилов², П.И. Абрамов¹, Е.В. Кузнецов¹, А.С. Гадлевская¹

*ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ», АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», пер.
Обуха, д.3-1/12, стр.6, 105064, г. Москва, Россия, E-mail: potarova@nifhi.ru
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИФИ», Каширское шоссе, д.31, 115409, г. Москва, Россия*

В процессе производства микроэлектронных устройств и солнечных элементов кремний, который имеет обычно форму монокристаллических и поликристаллических пластин, подвергается сильному загрязнению или повреждениям в результате резания, полировки, лакирования или аналогичных процедур. По этой причине кремний обычно подвергают многоступенчатой жидкостной химической очистке. Целью настоящей работы является разработка и изучение методов удаления органических, металлических загрязнений с ПВ ППП Si электронной и солнечной градации, текстурирования их, удаления дефектов, возникающих при жидкостном травлении. Для исследований был применен комплекс современных физических (ИК-, ОЖЕ-, РФЭС-, МСВИ- АСМ- РЭМ-) и электрохимических (импульсной потенциодинамики, поляризационных кривых) методов. Использовалось оборудование центров коллективного пользования АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» и ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, а также НИЯУ «МИФИ».

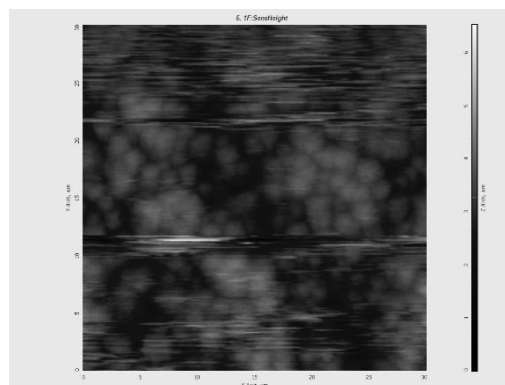
Изучено влияние режимов жидкостной химической очистки на эффективность удаления органических (фоторезист ФП383), металлических загрязнений с поверхности ППП Si электронной градации, а также от остатков не отмытой абразивной суспензии (полиэтиленгликоль, железо) с поверхности ППП Si солнечной градации. Показана определяющая роль окислительно-восстановительного потенциала очищающих растворов в процессе окислительной деструкции фоторезиста ФП383 и не отмытой абразивной суспензии. Установлена интенсификация анодного окисления ППП Si электронной и солнечной градации при инжектировании озон-кислородной смеси в фторисодержащие растворы. Применение очищающих растворов на основе NH_4OH , активированных O_3 или $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, позволяет повысить качество удаления фоторезиста без вторичного загрязнения ПВ ППП Si

электронной градации и разрушения поверхности подложки, а также получать плотные оксидные покрытия. Исследованы свойства поверхности, топографическая карта, геометрические параметры зерен поверхности ППП Si солнечной градации в процессе текстурирования в очищающих растворах гидроксида аммония и бифторида аммония, активированных озоном высоких концентраций.

АСМ – изображение поверхности образца Si солнечной градации до и после обработки в $40\% \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{O}_3$. Область сканирования $30 \times 30 \text{ nm}$.

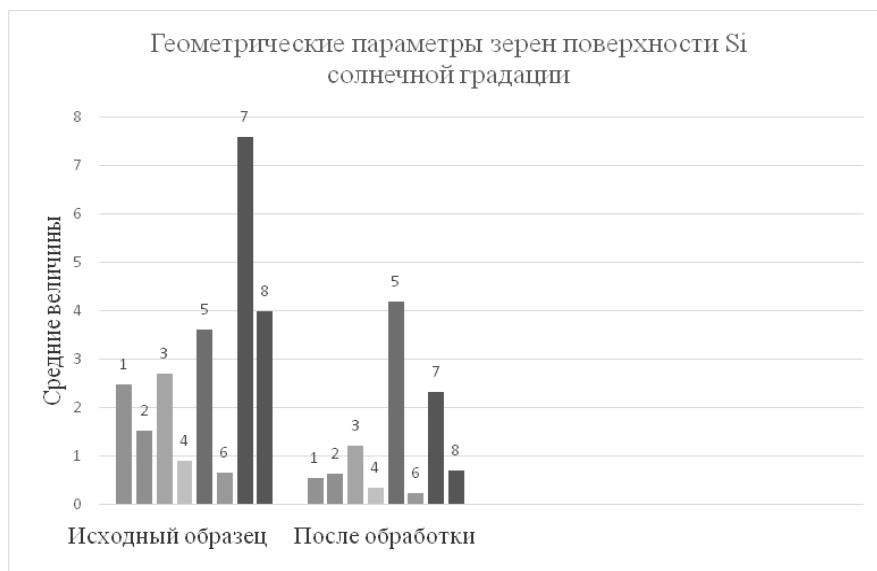


Исходный образец



После обработки в $40\% \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{O}_3$

Относительное увеличение площади поверхности образца после обработки - 213%.



1 - площадь сечения частицы на высоте; 2 - Average Size - характерный размер частицы; 3 - Length - максимальный размер сечения; 4 - Mean Width - эффективная ширина; 5 - Aspect Ratio - отношение максимального размера (Length) к эффективной ширине (Mean Width): $\text{Aspect Ratio} = \text{Length} / \text{Mean Width}$; 6 - Volume - объем частицы; 7 - Perimeter - периметр сечения; 8 - Diameter - эффективный диаметр.

Исследования SEM показали, что обработка ПВ ППП Si солнечной градации в растворах NH_4HF_2 низких концентраций, активированных озоном, дает возможность очистить поверхность кремниевых пластин от загрязнений без видимых изменений ее морфологии и при этом, возможно, сохранить *p-n* переход. В растворах NH_4HF_2 высоких концентрации обработка ПВ ППП Si солнечной приводит к ее текстурированию.

ВЫВОДЫ

Показана перспективность применения очищающих аммиачных и фторидсодержащих растворов, активированных озоном и/или перекисью водорода, в технологии очистки ППП Si электронной градации от фоторезиста и металлических загрязнений, а также получать ППП Si солнечной градации с существенно более низкой отражательной способностью. Разработанные методы позволят улучшить качество очистки и обеспечат снижение материальных и энергетических затрат, по сравнению с действующими в настоящее время.

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63

МИКРОФЛОРА, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩАЯ МЕТАБОЛИЗМ БЕЛОГО ФОСФОРА

А.З. Миндубаев^{1*}, А.Д. Волошина¹, Е.В. Горбачук², Н.В. Кулик¹,
Ф.К. Алимова², Д.Г. Яхваров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, ул. Арбузова 8, г. Казань, Россия. Телефон 89510603227. E-mail: mindubaev@iopc.ru Факс +7 (843) 273-18-72, +7 (843) 273-22-53

²ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Целью проведенного нами исследования являлась переработка при помощи микроорганизмов белого фосфора – одного из самых опасных веществ, применяемых в крупнотоннажном химическом производстве [1]. Предыдущие работы нашего коллектива [2] позволили пролить свет на токсичность белого фосфора для прокариот. До сих пор биodeградация Р₄ наблюдалась в осадках сточных вод. Однако, дальнейшую работу было необходимо вести в искусственных культуральных средах, имеющих стандартный, постоянный состав. В представленной публикации впервые произведен посев устойчивой микрофлоры на искусственную культуральную среду, содержащую в качестве единственного источника фосфора белый фосфор, и наблюдался рост на этой среде. То есть, наблюдалось включение белого фосфора в природный круговорот этого элемента, адаптация микроорганизмов к возрастающим концентрациям белого фосфора в средах.

Посевы производились на модифицированную среду Придхем-Готлиба. Классическая среда Придхем-Готлиба не содержит источники углерода. Наша модификация включает глюкозу, но не содержит источники фосфора (в качестве такового выступает белый фосфор). Посев *Aspergillus niger*, споры которого были внесены вместе с белым фосфором, производили на среду, содержащую белый фосфор в концентрации 0.01 и 0.05% по массе. В контрольные среды К (+) вносился фосфат. В контрольные среды К (-) источники фосфора не вносились. Белый фосфор диспергировали в стерилизованной автоклавированием дистиллированной воде. Произвели посев выросших *A. niger* на контрольные среды К (+) и К (-). Второй пересев *A. niger* произведен на среды аналогичного состава, третий - на среды с увеличенной концентрацией белого фосфора: 0.05, 0.1 и 0.2% по массе. Четвертый пересев проводился на среды с концентрацией белого фосфора 0.1, 0.5 и 1 % по массе. В этом посеве, помимо аспергилла, высевался гриб *Trichoderma asperellum* F-1087, любезно предоставленный

кафедрой биохимии ИФМиБ КФУ. Пятый и шестой пересев произведен на среды с теми же самыми концентрациями P_4 . Также, одновременно с ними, был произведен третий пересев *T. asperellum* F-1087. Аспергилл был также посеян на среду с 1% белого фосфора, на которой ранее не рос. Седьмой пересев *A. niger* был произведен на среды с теми же самыми концентрациями P_4 , что и в предыдущем. Бактерии *Pseudomonas alcaliphila* высевали на среды идентичного состава, содержащие 0.01 и 0.05% белого фосфора в плоскодонные колбы на 50 мл. Контролем служил посев на среду с фосфатом. Оптическая плотность измерялась на фотоэлектроколориметре AP-101 (ApeI, Япония) при длине волны 540 нм.

По всей видимости, споры плесневого гриба *A. niger* попали в среды с навесками белого фосфора: перед внесением в среды он не подвергался стерилизации в автоклаве при 120 °С по причине высокого риска работы с этим веществом, особенно при нагреве. На средах с 0.01% белого фосфора выросло множество мелких колоний *A. niger*, а на средах с 0.05% - меньшее число колоний, но более крупных. Это означает, что на среде с большей концентрацией ксенобиотика не все споры смогли прорасти. На пятые сутки пересеяли культуру *A. niger*, выросшую на 0.05% белого фосфора, на контрольные среды К (+) и К (-). На среде К (+) с фосфатом выросло значительное число сравнительно мелких колоний: это означает, что большинство спор проросло, что естественно в благоприятных условиях. На среде К (-) без источников фосфора колонии выросли немногочисленные, занимающие сравнительно большую площадь, но очень слабые. По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но недостаточную для полноценного роста грибов. Любопытно, что на среде с 0.05% белого фосфора колоний выросло меньше, чем на К(+), однако они производят впечатление совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ. Отсюда следует вывод, что на среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам белый фосфор, либо продукты его химических превращений.

Четвертый пересев аспергилла был произведен через 112 суток после первого посева. Концентрацию белого фосфора в среде снова увеличили до 0.5 и 1% по массе. Через четверо суток на среде с содержанием белого фосфора 0.5% наблюдался рост мелких колоний аспергилла, имеющих еще белый цвет (то есть рост сильно замедлен). Кроме того, был посеян гриб *T. asperellum* F-1087 на концентрации 0.1, 0.5 и 1 %. Через четверо суток в среде с самой малой концентрацией выросла одна крупная колония триходермы, т.е. данный гриб тоже способен усваивать белый фосфор. На восьмые сутки наблюдается рост колонии триходермы на белом фосфоре в концентрации 0.5%. В средах с 1% P_4 рост триходермы стал наблюдаться только на 11 сутки после посева. Следует особо подчеркнуть, что

триходерма адаптировалась к таким высоким концентрациям белого фосфора сразу, без предварительного культивирования с рядом пересевов. Ранее данный штамм гриба никогда не выращивался в присутствии белого фосфора. Согласно [3], концентрация белого фосфора 1% это превышение ПДК в сточных водах в 5000 раз! На 27 сутки после шестого посева *A. niger* наблюдается начало роста гриба в среде с 1% белого фосфора. То есть, *A. niger* после нескольких пересевов выработал значительно большую устойчивость по сравнению с изначальной.

Результаты посева псевдомонад *P. alcaliphila* [4] продемонстрировали, что эти бактерии, в отличие от грибов, не растут на средах, содержащих белый фосфор в качестве единственного источника фосфора [5]. Если организмы из разных таксономических групп имеют различную устойчивость к белому фосфору, то это является серьезным аргументом в пользу того, что он разлагается под воздействием ферментных систем, а не только за счет абиотического окисления. То есть, речь идет о метаболизме белого фосфора, и возможно обнаружение ферментов с новой, ранее неизвестной специфичностью.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(грант 14-08-31091 мол_а).*

1). Миндубаев А.З. Яхваров Д.Г. Фосфор: свойства и применение. Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 7. С. 1-24.

2). Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Болормаа Ч., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Панкова А.В., Яхваров Д.Г. Обезвреживание белого фосфора при помощи микрофлоры осадка сточных вод // Материалы симпозиума «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» в рамках VI Международной конференции Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, Москва, 23 октября 2014 г. С. 64-66.

3). Barber J.C. Processes for the disposal and recovery of phosphy water. Патент US5549878, заявлен: 24 мая 1995, выдан: 27 августа 1996.

4). Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Ахоссийенагбе С.К., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Панкова А.В., Болормаа Ч., Сапармырадов К.А., Яхваров Д.Г. Белый фосфор как новый объект биологической деструкции // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 1-26.

5). Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Яхваров Д.Г. Включение белого фосфора в природный круговорот веществ. Культивирование устойчивой микрофлоры // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 3. С. 54-81.

УДК

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ИНДУСТРИАЛЬНО-ЛОГИСТИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ДЛЯ ОБСЛУЖИВАНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕ-ГАЗО-ХИМИЧЕСКОГО, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО И ЛЕСНОГО КОМПЛЕКСОВ, ФОРМИРУЕМЫХ НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Т.А. Прокофьева, М.Т. Будаилов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра Логистики и экономической информатики
РФ, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9, log-invest@mail.ru*

Проведенный авторами детальный анализ применения кластерных моделей в отечественной и зарубежной экономике, как стратегического направления повышения конкурентоспособности промышленных предприятий, отраслей производства и регионов страны, позволил обосновать целесообразность применения моделей индустриально-логистических кластеров в химической и других отраслях промышленности как наиболее эффективной и инновационно-ориентированной организационно-правовой формы интеграции малых и средних предприятий вокруг компаний-лидеров, составляющих ядро кластера и обеспечивающих на основе интеграции, инноваций и согласования экономических интересов партнеров по бизнесу получение максимального синергетического эффекта.

Стратегия социально-экономического развития Красноярского края на период до 2030 года включает Программу комплексного развития Нижнего Приангарья, предусматривающую освоение нефтегазовых и газоконденсатных месторождений, развитие добычи железной руды и цветных металлов, введение в эксплуатацию горно-обогачительных комбинатов, газоперерабатывающего завода, химического комбината, развитие производства на алюминиевом заводе и целлюлозно-бумажном комбинате. Реализация проектов развития экономики Нижнего Приангарья требует крупных инвестиций, что возможно реализовать на принципах государственно-частного партнерства с привлечением заинтересованных инвесторов и инвестиций бизнес-партнеров под гарантии государства.

Применение механизма государственно-частного партнерства является одним из условий формирования и успешного функционирования кластерных моделей интеграции участников и партнеров по бизнесу.

Исходя из намечаемого в рамках реализации проекта развития Нижнего Приангарья комплекса мероприятий по развитию промышленного производства, считаем целесообразным создание на территории региона 7-ми Индустриально-логистических кластеров (ИЛК):

Богучанский; Лесосибирский; Мотыгинский; Кодинский; Кежемский; Курумбский и Северо-Енисейский (см. рис. 1).

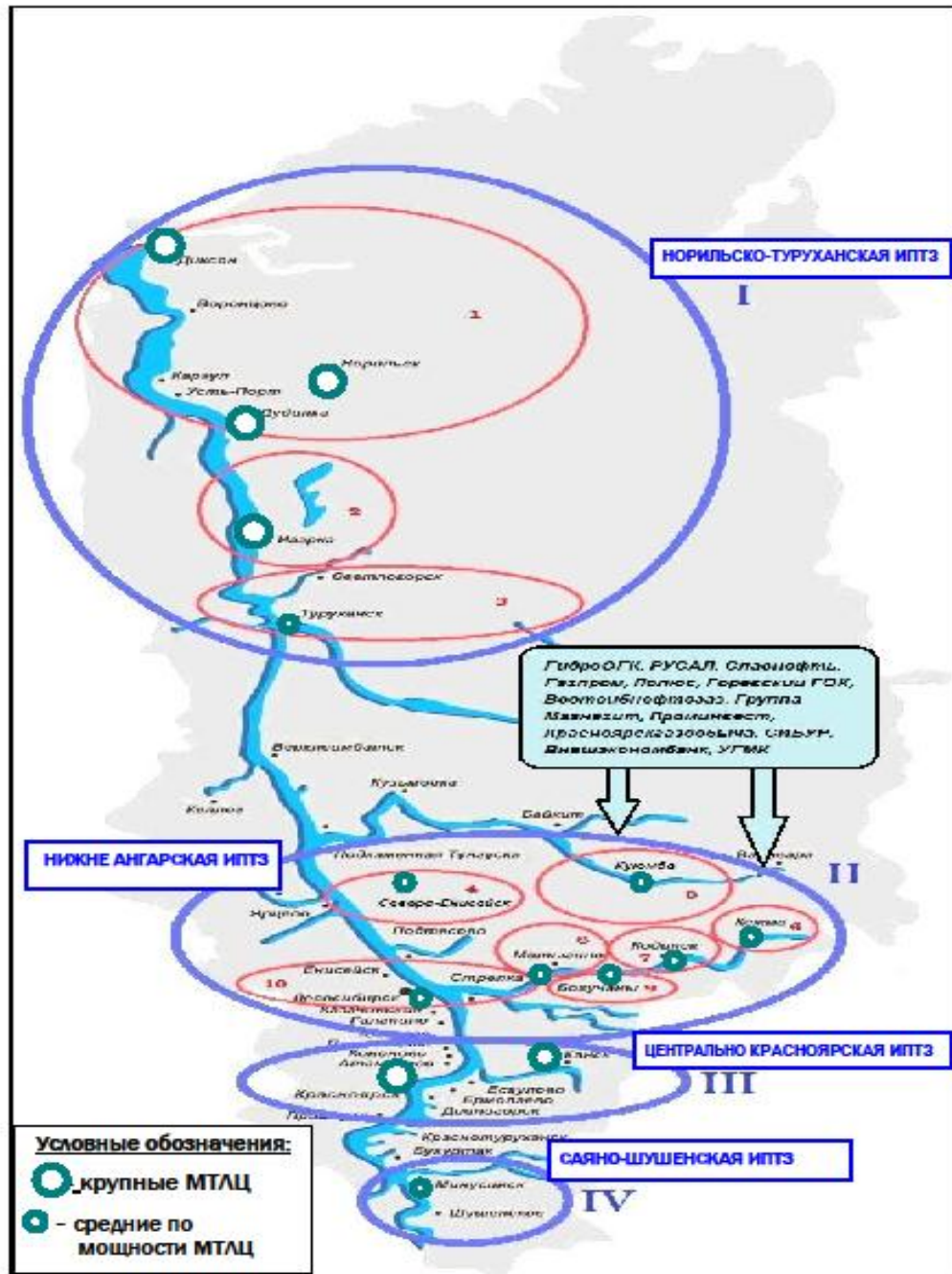


Рис. 3. Принципиальная схема формирования на территории Красноярского края интегрированных промышленно-транспортных зон (ИПТЗ), индустриально-логистических кластеров (ИЛК) и удаленных транспортно-логистических центров (МТЛЦ)

На примере Богучанского энерго-металлургического, лесопромышленного и газо-химического Индустриально-логистического кластера разработана организационно-функциональная структура ИЛК, представленная на рис. 2.

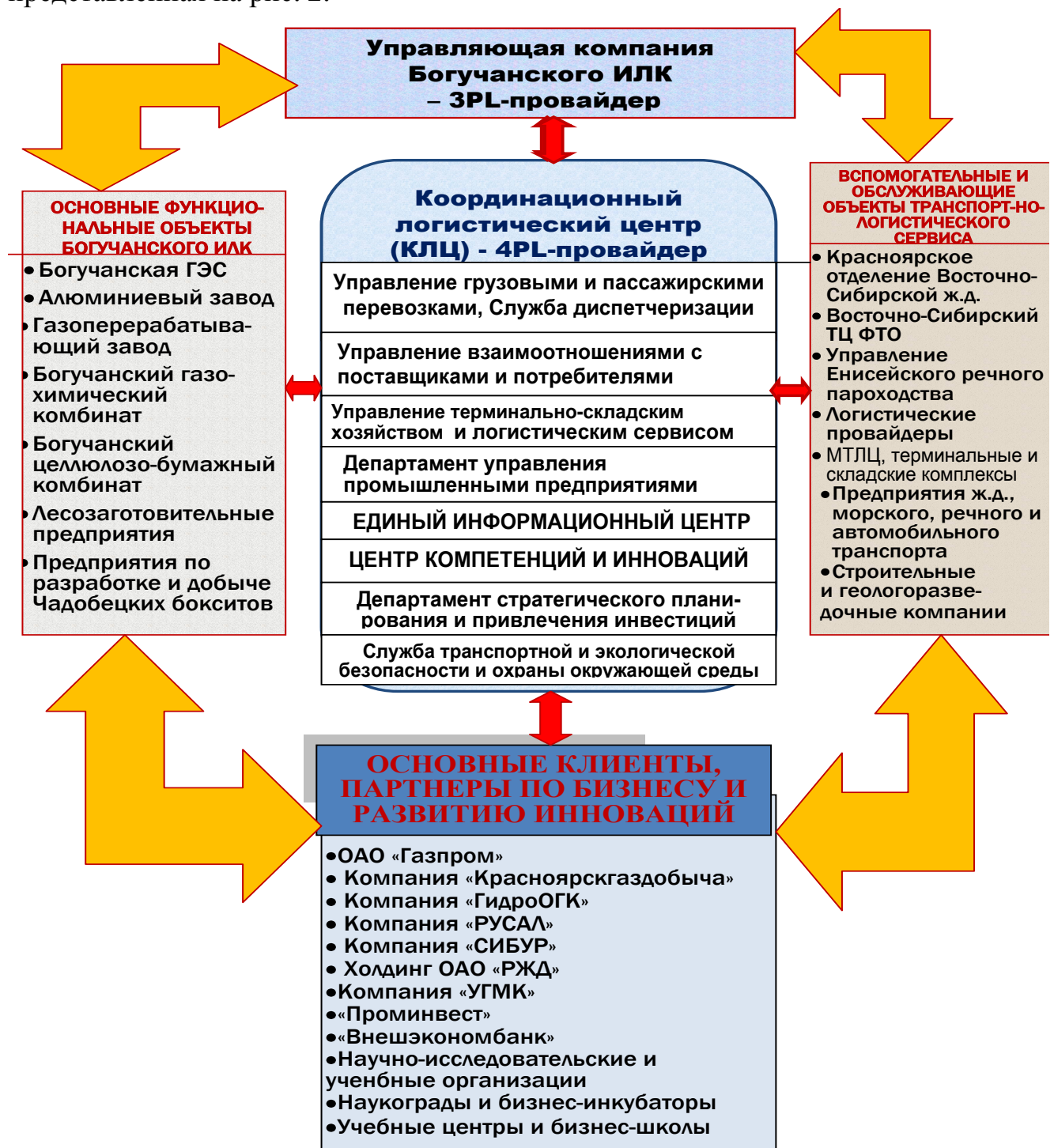


Рис. 2. Организационно-функциональная структура Богучанского энерго-металлургического, лесопромышленного и газо-химического Индустриально-Логистического кластера (ИЛК)

Для управления функционированием и развитием ИЛК, обеспечения координации и взаимодействия, согласования экономических интересов участников и партнеров ИЛК предлагается создать Управляющую компанию Богучанского ИЛК в статусе 3 PL-провайдера и Координационный логистический центр (КЛЦ) – системного интегратора в статусе 4 PL-провайдера.

Создание КЛЦ с такой многопрофильной структурой подразделений требует привлечения специалистов высокой квалификации, способных реализовать свои управленческие и координирующие функции. На рис. 3. представлена Логико-информационная модель бизнес-процессов управления функционированием и развитием Богучанского ИЛК.



Рис.3. Логико-информационная модель управления бизнес-процессами функционирования Богучанского ИЛК с участием КЛЦ в статусе 4 PL-провайдера

Проведенные предварительные расчеты по оценке социально-экономической эффективности вовлечения в эксплуатацию природных ресурсов региона подтвердили экономическую целесообразность реализации программы комплексного развития Нижнего Приангарья на основе формирования индустриально-логистических кластеров.

УДК 544-344:66.094.18

РЕГУЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИРКУЛИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА

А.А. Сарыджанов *

*Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН
Азербайджана. AZ1143 г. Баку -143 пр. Г. Джавида 113,
e-mail:kqki@kqkiscience.az. факс: 5108593, Тел: (+99412)718-64-78*

В настоящее время более 70% изопрена-важнейшего крупнотоннажного мономера для синтетического каучука-производится методом двухстадийного дегидрирования изопентана. На первой стадии дегидрирования изопентана избирательность процесса значительно ниже потенциальных возможностей применяемого катализатора. Поэтому совершенствование данного процесса с целью улучшения его технико-экономических показателей имеет важное народно-хозяйственное значение.

Впервые показана как в лабораторных так и промышленных условиях, возможность получения на основе отработанной в процессах сушки γ - Al_2O_3 (не находившей до сих пор квалифицированного применения) катализатора дегидрирования (6А-24С) с приемлемыми эксплуатационными характеристиками и высотой каталитической активностью, а также использованием этого катализатора в композиции с промышленным катализатором ИМ-2201, с целью регулирования его активности и фазового состава.

Разработан метод синтеза катализатора 6А-24С, включающий операции сушки, дробления Al_2O_3 , смешивания его с каолином в определенном соотношении по массе, пропитку смеси сухих компонентов растворами CrO_3 и KOH , экструзию катализаторной массы, сушку, термообработку дробление червячков катализатора.

Катализатор 6А-24с имеет прочность истирание -78-85% удельную поверхность – 70-85 $\text{м}^2/\text{г}$ активность по $\Sigma \text{C}_5\text{H}_{10}+\text{C}_5\text{H}_8$ на лабораторной установке безградиентном реакторе при 530-550 $^\circ\text{C}$, $v=200\text{г}^{-1}$ составляет 46-48 масс. %.

Разработаны технические условия на отработанную окись алюминия и катализатор 6А-24С. Исследование активности и эксплуатационных характеристик показали, что катализатор 6А-24С пригоден для использования в кипящем слое процесса дегидрирования изопентана совместно с ныне применяемым промышленным катализатором. Дегидрирование изопентана выполнена на производстве (загрузка по сырью -3,2 т/час) при объемной скорости подачи сырья 160-180 час^{-1} ,

температуре реактора 530-550⁰С, время пребывания катализатора: в реакторе-12, в генераторе -16 и в десорбере -4,5 мин.

Способ регулирования удельной поверхности и активности циркулирующего катализатора выполнена в опытно-промышленном масштабе (г. Стерлитамак). Показано, что причинами снижения активности от цикла к циклу при обычном режиме эксплуатации является уменьшение удельной поверхности катализатора и повышение содержания α -фаз Al_2O_3 . Для регулирования удельной поверхности циркулирующего катализатора предложено вводить в систему катализатор такого же химического состава, полученного на основе γ - Al_2O_3 .

Показано, что удельная поверхность циркулирующего катализатора повышается на 15-20 отн.%, за счет обогащения его γ - фазой Al_2O_3 , что позволило на опытно-промышленной установке повысить выход изоамиленов и изопрена на 3-5% масс., а избирательность процесса на 5-7 % масс. Во время процесса дегидрирования изопентана на композиции и на катализатора ИМ-2201 установлено, что после реактора и регенератора количество кокса и содержание Cr^{+6} не имеют существенных различий.

По замерам убыли уровней псевдожидкого слоя в реакторе и регенераторе рассчитано, что в среднем за пробег потери катализатора из системы составляет около 0,5 масс. от загруженного сырья, что находится на уровне, обычном для установки дегидрирования изопентана. Измерение удельной поверхности образцов, взятых из системы и из пыли, уносимой из регенератора, показали, что пыль и циркулирующий катализатор по составу приблизительно одинаковы.

В целом ожидаемый экономический эффект обусловленный повышением выхода, избирательности и гибкости управления процессом дегидрирования, а также утилизации отработанной γ - Al_2O_3 , при внедрении разработок в полном объеме на типовом производстве изопрена составил около 2,6 млн.руб/год. В связи с этим вовлечение отработанной окиси алюминия в катализаторное производство, уменьшение расхода свежего катализатора и повышение изобретательности процесса дегидрирования обеспечит природоохранный эффект.

УДК 544.723:66.065.2:66.084.8

АКТИВАЦИЯ КАОЛИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Ю. Тихонов *, А.Е. Бандукова, С.К. Мясников, Н.Н. Кулов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 31; тел.: (495)9547138,
Факс:(495)9541279, E-mail: msk@igic.ras.ru

Целью данной работы является изучение влияния ультразвуковой (УЗ) обработки водной суспензии природной каолиновой глины на её характеристики, скорость оседания твердой фазы и степень очистки воды. В работе [1] были определены адсорбционные емкости каолиновых и бентонитовых глин, построены изотермы адсорбции по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича, вычислены значения энергии сорбции, а также было показано влияние щелочной активации на степень очистки воды.

Для подтверждения химического механизма удаления ионов меди из раствора при использовании каолина проводились аналогичные эксперименты с активированным углем, имеющим преимущественно физический механизм адсорбции. На рис. 1 представлены изотермы, обработанные с использованием модели Дубинина-Радушкевича, соответственно для каолина и активированного угля.

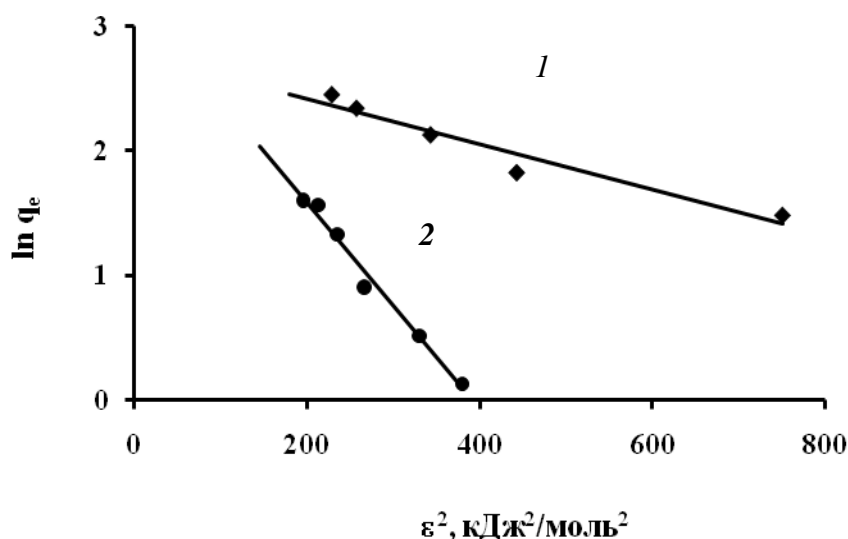


Рис. 1. Изотермы адсорбции по модели Дубинина-Радушкевича: 1 – каолин; 2 – активированный уголь.

В эксперименте, данные которого представлены на рис. 1, максимальные значения сорбционной емкости q_e каолина по ионам меди составляют 12 мг/г, а активированного угля – 5 мг/г.

Используя уравнение:

$$E = (-2K)^{-0.5},$$

где K – тангенс угла наклона линейных изотерм сорбции, можно определить среднюю свободную энергию сорбции E .

Считается, что если значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции имеет физический характер. Для каолина и активированного угля E равно 16.6 и 7.8 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о химической природе взаимодействия ионов меди с глиной и преимущественно физической сорбции у активированного угля.

В сорбционных процессах важную роль играет удельная поверхность сорбента. Её можно оценить, исходя из распределения частиц сорбента по размерам. Для этого порошкообразный каолин, из которого готовили суспензию с водой, до и после УЗ-обработки подвергался седиментационному и микроскопическому анализу. После измельчения каолина в лабораторной ультразвуковой ванне мощностью 35 Вт среднемассовый диаметр частиц каолина уменьшился примерно в 3 раза, что соответствует такому же увеличению удельной геометрической поверхности.

В результате SEM-анализа на растровом электронном микроскопе детально рассмотрена структура каолина до и после УЗ-обработки (рис. 2).

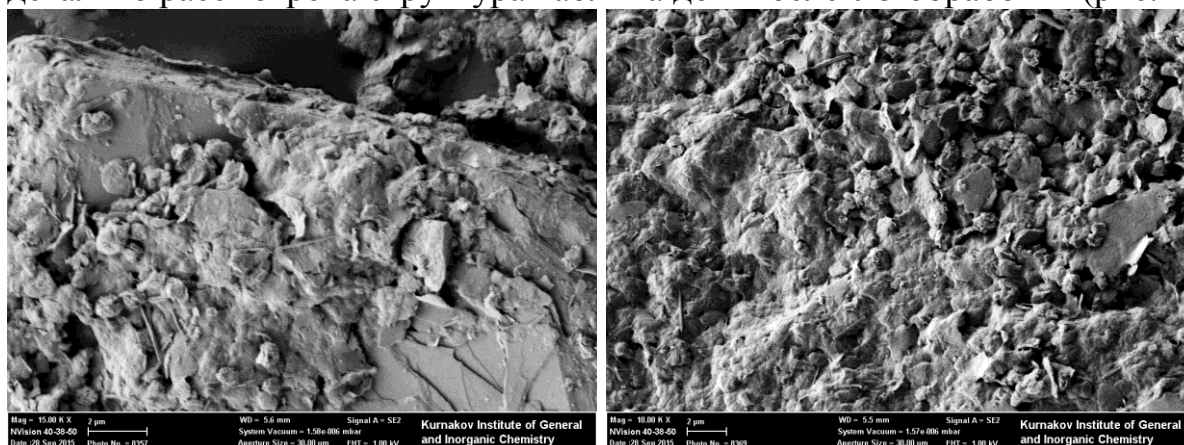


Рис. 2. Фотографии суспензии каолина до (слева) и после (справа) УЗ-активации.

Основной компонент каолина – каолинит по своей структуре носит форму гексагональных пластин, располагающихся относительно друг друга по принципу face-to-face, face-to-edge и edge-to-edge [2]. Те кристаллы, которые прилегают друг к другу лицевой стороной, образуют плотноупакованные домены и кластеры (рис.2. слева). Для их измельчения необходимо затратить большое количество энергии. При других формах относительного расположения отдельных кристаллов в крупных агрегатах требуемая энергия значительно ниже, и для разрушения таких агломератов достаточно мощности лабораторной ванны (рис. 2 справа). Измельчение твердого материала всегда сопровождается его активацией.

Для исследования влияния УЗ-активации на скорость седиментации каолина проводилось измерение оптической плотности суспензии в течение процесса ее отстаивания.

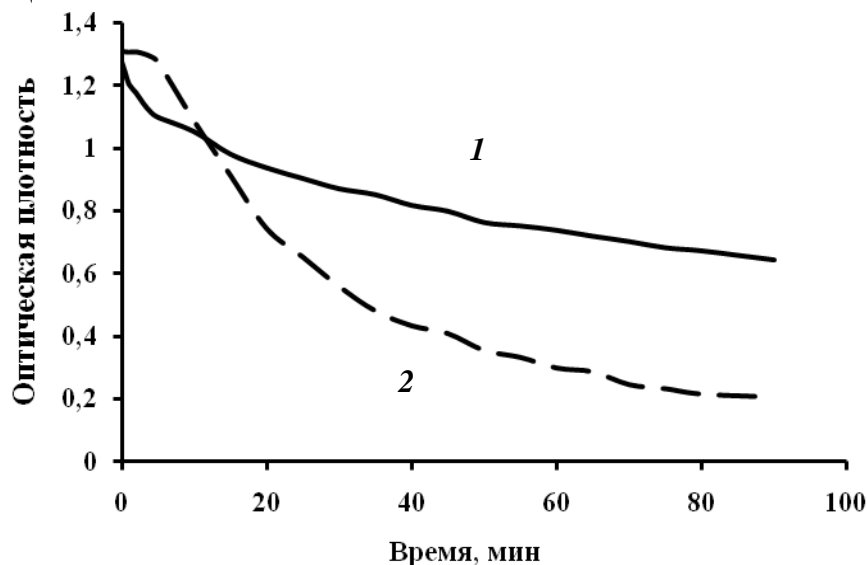


Рис 3. Зависимость оптической плотности суспензии каолина в ходе отстаивания до (1) и после (2) УЗ-активации.

У активированного каолина наблюдалось увеличение скорости седиментации твердой фазы, за счет чего в несколько раз сократилось время процесса отстаивания.

Применение ультразвуковой и химической активации каолина в сорбционно-осадительном процессе очистки воды позволило снизить содержание ионов меди с 100-300 до 0.05-0.1 мг/л.

Литература:

1. Тихонов А.Ю. Очистка воды от ионов тяжелых металлов в сорбционно-осадительных процессах с использованием природных сорбентов / Тихонов А.Ю., Мясников С.К., Кулов Н.Н. // Тезисы ежегодной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов», 2014, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, С. 73-75.
2. Ajanta Sachan. Variation in geometric arrangement of particles in kaolinite clay due to shear deformation using SEM technique // Current Science. – 25 august 2007, Vol. 93, No. 4.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИДА ВЕРБЕНОЛА С ОБРАЗОВАНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА С ОБЕЗБОЛИВАЮЩИМ ЭФФЕКТОМ

А.С. Торозова¹, Э.М. Сульман¹, П. В.Синицына¹, П. Мяки-Арвела², К.П. Волчо³, Д.Ю. Мурзин^{2*}

¹Тверской государственный технический университет, Химико-технологический факультет, Кафедра биотехнологии и химии, 170000 Тверь, просп. Ленина, 25, тел.: (4822) 44-93-17

²Университет Або Академи, FI-20500, Финляндия, Турку, Tuomiokirkontori, 3, тел.: +358 2 215 31

³Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 9, тел.: (383)330-88-50
E-mail: dmitry.murzin@abo.fi

Эпоксид цис-вербенола взаимодействует с бензальдегидами в присутствии природной монтмориллонитовой глины с образованием гетероциклического продукта, обладающего обезболивающим эффектом, и продуктов изомеризации исходного эпоксиды, диола и гидрокетона [1]. Гетероциклический продукт является структурным аналогом тетрагидроканнабинола (Рис.1). В настоящее время аналоги тетрагидроканнабинола привлекают к себе особое внимание из-за проявляемой биологической активности [1].

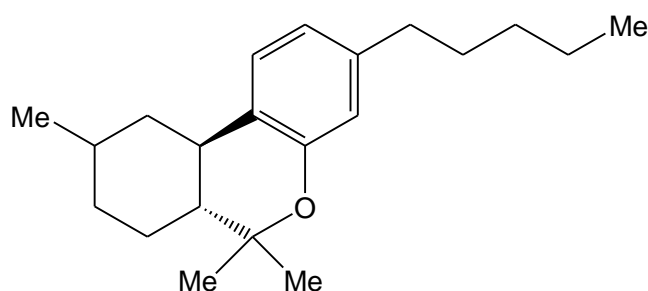


Рис.1. Тетрагидроканнабинол

Схема реакции взаимодействия эпоксиды вербенола с бензальдегидами представлена на рис.2.

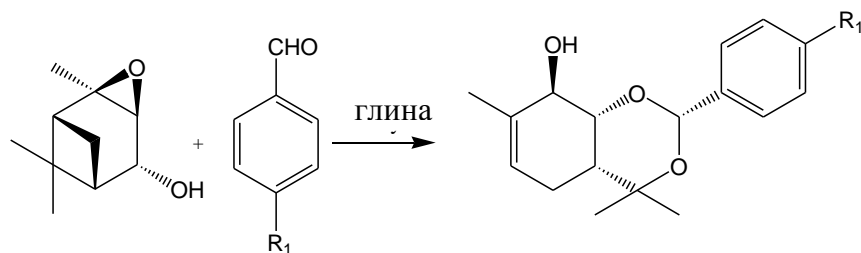


Рис.2. Схема реакции взаимодействия эпоксида вербенола с бензальдегидами, R_1 : F, Cl, Br, NO_2 [2]

Обезболивающий эффект компонентов с остовом типа 2-арил-4,4,7-триметил-4а,5,8,8а-тетрагидро-4*H*-бензо[*d*][1,3]диоксин-8-ола изучен ранее в работе [2]. Реакции были проведены с избытком монтмориллонитовой глины в дихлорметане в качестве растворителя при комнатной температуре, выход составил 10-29%. Так как целевой продукт проявляет высокую биологическую активность и может использоваться как лекарственное средство, то задача синтеза данного соединения является важной в наши дни.

Цель настоящей работы заключается в подборе активного катализатора на основе цеолитов для получения продукта с обезболивающим эффектом.

Структура выбранного для исследования цеолита типа Beta сформирована составными строительными блоками *mor* (*t*-tes), *bea* и *mtw* (*t*-*mtw*). Максимальный диаметр сферы, которая может проходить сквозь поры, составляет 5.95 Å [3].

Эпоксид вербенола (ЭВ) был синтезирован в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова с чистотой 87.5%, определенной методом ядерного магнитного резонанса. Эксперименты по взаимодействию эпоксида вербенола с бензальдегидами проводились в четырехгорлой стеклянной колбе объемом 250 мл, с использованием тетрагидрофурана, этилацетата, *N,N*-диметилацетамида и толуола в качестве растворителей. Пробы отбирали через определенные промежутки времени, а затем фильтровали для газовой хроматографии и масс-спектрометрии, чтобы избежать попадания частиц катализатора в колонку хроматографа. Для проведения реакции были использованы три различных альдегида, бензальдегид (БА), 4-фторбензальдегид (ФБА), 4-нитробензальдегид (НБА). Были протестированы следующие катализаторы: H-Beta-300, H-Beta-150, H-Beta-25 и 5 мас.% Fe-Beta-150. Исходные цеолиты были синтезированы в Zeolyst International. NH_4 -Beta-25, NH_4 -Beta-150 и NH_4 -Beta-300 были преобразованы в протонные формы прокаливанием в муфельной печи при 500°C. Цеолит H-Beta-150 был модифицирован водным раствором нитрата железа обработкой в течение 4 ч с использованием ультразвука, далее катализатор просушивался в течение 24 ч. Тестирование было осуществлено в диапазоне температур

25-140°C с указанными ранее растворителями, также варьировались начальная концентрация ЭВ и соотношение между эпоксидом вербенола и альдегидом. Было установлено, что эффект присутствия фтор- или нитрогруппы минимальный.

Реакция взаимодействия ЭВ и ФБА при низких температурах не идет, при этом в основном были обнаружены продукты изомеризации ЭВ. Из проделанных экспериментов следует, что возрастание конверсии и селективности происходит с изменением растворителя в сторону понижения диэлектрической константы и увеличением соотношения ЭВ/альдегид. Избыток альдегида является важным параметром для осуществления процесса.

Для катализаторов H-Beta-25 и 5 мас.% Fe-Beta-150 образование целевого продукта происходило не только из субстрата, но и из продукта изомеризации ЭВ. Например, в первом случае начальное соотношение между продуктом изомеризации и целевым продуктом было равно 7, а после истечения 120 минут – нулю. Аналогичная ситуация наблюдалась в случае 5 мас.% Fe-Beta-150. Надо отметить, что Бренстедовская и Льюисовская кислотность по всем кислотным центрам (слабые, средние и сильные) для катализатора 5 мас.% Fe-Beta-150 составляют 211 и 116 ммоль/г, соответственно, что превышает кислотность H-Beta-300 более чем в три раза и находится в одном диапазоне значений кислотности катализатора H-Beta-25.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее эффективным были катализаторы с высокой кислотностью H-Beta-25 и 5 мас.% Fe-Beta-150 с селективностью 13% и 10%, соответственно (при полной конверсии ЭВ). Для дальнейших исследований можно предполагать высокую активность для катализатора 5 мас.% Fe-Beta-150, в его случае было больше продуктов взаимодействия ЭВ с альдегидом, а не продуктов изомеризации, как в случае H-Beta-25.

Библиографический список

1. Il'ina, I.V.; Korchagina, D.V.; Volcho, K.P.; Salakhutdinov, N.F.; Reaction of (–)-*cis*-verbenol epoxide with aromatic aldehydes over montmorillonite K10 clay, Russian Journal of Organic Chemistry 46 (7), 2010, 1002-1005
2. Kurbakova, S.Yu.; Il'ina, I.V.; Pavlova, A.; Korchagina, D.; Yarovaya O.; Tolstikova, T.; Volcho, K.P.; Salakhutdinov, N.F.; Synthesis and analgesic activity of monoterpenoid-derived 2-aryl-4,4,7-trimethyl-4a,5,8,8a-tetrahydro-4H-benzo[d][1,3]dioxin-8-ols, Medicinal Chemistry Research, 23, 2014, 1709-1717
3. International zeolite association <http://www.iza-structure.org/databases/>

**ИННОВАЦИОННЫЕ ИТ-ПРОЕКТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОГО
ОБУЧЕНИЯ ПЕРСОНАЛА И УПРАВЛЕНИЯ
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ**

Т.Б. Чистякова*, И.В. Новожилова

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26,
тел./факс +7 (812) 494-93-54, e-mail: CAD_dept@technolog.edu.ru*

В условиях инновационного развития нанотехнологий и создания наноматериалов различного функционального назначения все более актуальным становится вопрос качественной подготовки управленческого и производственного персонала промышленных предприятий с целью получения новых научных знаний в организации высокотехнологичных производств на современном уровне. Многие отечественные предприятия nanoиндустрии испытывают острую потребность в квалифицированных специалистах, обладающих соответствующими профессиональными компетенциями в области совершенствования, исследования и управления сложными нанотехнологическими процессами на базе ресурсо- и энергосберегающих технологий получения новых материалов с уникальными свойствами. Эффективное решение данной проблемы требует разработки инновационных ИТ-проектов, позволяющих на базе виртуальных лабораторий и имитационных математических моделей (ММ) дистанционно проводить комплексное исследование и изучение способов управления наукоемкими нанотехнологическими процессами.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт является одним из 15 вузов, участвующих в проекте РОСНАНО по подготовке кадров для nanoиндустрии [1, 2], и имеет опыт реализации ИТ-проектов в рамках разработки образовательных программ (ОП), таких как: «ОП повышения квалификации для специалистов предприятий nanoиндустрии химического и биотехнологического профиля в области автоматизированных производственных технологий»; «ОП повышения квалификации специалистов в области автоматизированной обработки информации и управления производством наноструктурированных полимерных материалов»; «Программа профессиональной подготовки (уровень – магистратура) в области материаловедения и высокотемпературных наноструктурированных конструкционных материалов и изделий»; «Автоматизированная обработка информации и управление производством наноструктурированных керамических материалов и покрытий с использованием элементов электронного обучения»; «Программа профессиональной подготовки (уровень – магистратура),

рабочая программа и учебно-методический комплекс дисциплины «Технологическое предпринимательство» на английском языке»; «Разработка и исследование с использованием современных IT-технологий актуальных материалов для прикладной электрохимии»; «Разработка ОП повышения квалификации и учебно-методического комплекса в области технологий производства и эксплуатации наноструктурных огнеупорных материалов и изделий для металлургических процессов». Подготовленные ОП имеют модульную организацию, содержат программы учебных модулей и компетентностно-ориентированные обучающие комплексы, а также контрольно-измерительные материалы с описанием способов их использования для оценивания знаниевых и компетентностных результатов обучения.

На основании проведенного исследования процессов синтеза наноструктурированных материалов различного функционального назначения (сорбционных, каталитических, полимерных, огнеупорных, керамических и др.) и особенностей управления высокотехнологичными процессами с перенастраиваемой технологией, следует сформулировать следующие задачи обучения управленческого и производственного персонала: изучение способов управления процессами на базе системы имитационного моделирования в различных режимах функционирования (допустимом по регламенту, в случае возникновения брака); изучение способов оптимального управления процессами производства; изучение технологических режимов эксплуатации при изменении типа наноматериалов, производительности, ресурсо- и энергосбережению технологических линий, а также требований к качеству готовой продукции.

Первым этапом реализации указанных направлений является разработка формализованного описания производства как объекта изучения (ОИ) на базе структурно-лингвистической модели представления знаний об объекте, описываемой в виде фрейма-прототипа, компонентами которого являются списки атрибутов Q и их характеристик A : $Fr ::= \langle ОИ, Q, A \rangle$. Задача построения формализованного описания конкретного нанотехнологического процесса как ОИ состоит в переходе от фрейма-прототипа к фрейму-объекту, то есть к разработке конкретных описаний характеристик атрибутов фрейма Fr . Синтез такого описания позволяет реализовать весь жизненный цикл компетентностно-ориентированных обучающих систем и ИТ-проектов для проектирования и управления процессами на базе продукционно-фреймовых технологий, а также современных технологий имитационного моделирования.

Задачу управления нанотехнологическими процессами обобщенно можно сформулировать следующим образом: для выпуска определенного типа TP и марки MP наноструктурированной продукции, заданной составом сырья FS , рецептурой RP , требованиями к качеству QP и

техническим характеристикам SP , на основании сформированной последовательности технологических стадий TS , оборудования EQ и соответствующего математического обеспечения система имитационного моделирования позволяет определять технологические режимы $U_j \in [U_{jmin}; U_{jmax}]$ каждого из элементов схемы при соблюдении требований по производительности $Q \geq Q_{зад}$. (или ресурсоэнергосбережению $R \leq R_{зад}$), а также ограничений по качеству наноматериалов $QP_{jmin} \leq Y_j \leq QP_{jmax}$.

Разработанные методы и технологии создания систем обучения и ИТ-проектов на базе ММ для управления нанотехнологическими процессами успешно апробированы и используются для повышения квалификации управленческого и производственного персонала инновационных производств: ООО «Клекнер Пентапласт Рус», ОАО «Концерн ПВО «Алмаз-Антей», ООО «Оксоний», ООО «Вириал», ОАО «Северсталь», ЗАО «ИЛИП», ОАО «АК «Ригель». Важно отметить имеющийся международный опыт разработок по исследованию свойств новых полимерных материалов, усовершенствованию технологий их получения, переработке и внедрению инновационных решений на примере международной корпорации «Kloeckner Pentaplast» [3, 4].

Таким образом, использование инновационных ИТ-проектов для электронного обучения персонала и управления нанотехнологическими процессами позволяет повысить качество продукции, экономить ресурсы, снизить брак, улучшить экологические характеристики производств за счет повышения профессионального уровня управленческого и производственного персонала (приобретения навыков поведения при перенастройке и в нестандартных ситуациях, глубокого понимания причинно-следственных связей, снижения психологической перегрузки, самостоятельного решения задач управления) и приближения квалификации персонала к требованиям актуальных профессиональных стандартов.

Литература:

1. Чистякова, Т. Б. Об опыте обучения производственного персонала инновационных промышленных предприятий [Электронный ресурс] Портал машиностроения. – Дата публ.: 16.10.2012. – Режим доступа: <http://mashportal.ru/career-26813.aspx>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
2. Чистякова, Т. Б. Информационные технологии синтеза компьютерных тренажеров для химических производств / Т. Б. Чистякова // Изв. С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). – 2007. – № 1. – С. 90–95.
3. Coloured polymeric moulded bodies, and method and device for producing the moulded bodies: International application PCT/EP2012/003767 (2012) / Kohlert C., Schmidt B., Schnabel A., Michels F., Razigraev A., Chistjakova T.
4. Packaging film for product authentication, authentication method and system : pat.WO 2010/003585 A1 (2010) / Kohlert C., Schmidt B., Egenolf W., Chistjakova T.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.И. Шинкевич, С.С. Кудрявцева*

Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420000 Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, (843) 231-43-13, dlogscm@kstu.ru

В становлении постиндустриального общества в условиях глобализации принципиальным отличием развитых экономик, обеспечивающим мировое лидерство, является постоянный приток инноваций. Проблемы устойчивого экономического роста, базирующегося на инновациях, формируются на стыке науки и производства, фундаментальных и прикладных разработок. Инновации, воплощенные в новых научных знаниях, продуктах, технологиях, услугах, оборудовании, квалификации кадров, организации производства, являются главным фактором конкурентоспособности во всех экономически развитых странах. Это требует углубленных теоретических представлений в области управления экономическими и инновационными изменениями.

Одним из перспективных направлений инновационных изменений в условиях господства макротехнологий пятого технологического уклада представляется сектор химического производства. Исходный принцип системного подхода к анализу отдельного процесса химической технологии состоит в том, что объект исследования рассматривается как сложная кибернетическая система – химико-технологическая система. Для широкого класса химико-технологических систем характерна многоуровневая структура взаимосвязей химико-технологических эффектов при сложной и разветвленной сети прямых и обратных связей между ними [1]. Наиболее полно вопросы моделирования химико-технологических систем отражены в работах В.В. Кафарова, в частности, им разработана структурная схема автоматизированной системы построения модуля химико-технологических систем на основе комплекса алгоритмов и набора эвристических правил [2].

Под химико-технологическими системами будем понимать совокупность физико-химических процессов и средств для их проведения, а также материальных, энергетических, тепловых и других потоков, функционирующую как единое целое и предназначенную для переработки исходного сырья в готовую продукцию заданного качества и в нужном количестве с соблюдением экологических норм и надежности. Принимая во внимание уровни иерархии химико-технологических систем, представляется целесообразным рассмотреть управление инновационными

процессами на примере химической отрасли промышленности. Вопросы модернизации химической отрасли на основе внедрения инноваций широко представлены в работах российских ученых [1,2].

В условия формирования основ шестого технологического уклада задача активизации инновационной деятельности хозяйственных систем обуславливает необходимость выработки новых концептуальных моделей управления адекватным современным тенденциям развития. В настоящее время все большую популярность приобретает концепция открытых инноваций.

Открытые инновации (англ. open innovation) – это парадигма ведения бизнеса, господствующая в экономике знаний, предусматривающая более гибкую политику в отношении НИОКР и интеллектуальной собственности [3].

Теория открытых инновации базируются на следующих основополагающих принципах:

- использование наряду с внутренними идеями и разработками внешние знания;
- диверсификация каналов выхода на рынок нового продукта через собственные сети, а также посредством системы сбыта внешних партнеров;
- проектирование модели «обучающейся организации»;
- формирование системы краудсорсинга;
- рассмотрение инноваций как фактора достижения конкурентного преимущества национальных, региональных экономических систем, а также отдельных отраслей и субъектов хозяйствования;
- обеспечение инновационного развития на базе сетевого сотрудничества и взаимодействия;
- достижение высокой инновационной активности экономических систем;
- преобладание интегрированных систем технологического развития («global- linked»).

Открытые инновации можно рассматривать как явление, существующее в условиях становления и развития экономики знаний. Открытые инновационные процессы предполагают свободное и добровольное заинтересованное взаимодействие субъектов хозяйствования (индивидов, организаций, ВУЗов, инжиниринговых центров, государства и т.п.) в высококонкурентной динамичной рыночной среде. В отличие от закрытых, открытые инновации и процессы более требовательны к содержанию и качеству экономических, социальных, научных, политических, правовых, финансовых институтов, составляющих среду генерации и коммерциализации инноваций. В условиях господства глобальных рынков и отраслей границы открытых инноваций размыты и не ограничены отдельными странами или секторами экономики.

В модели открытых инноваций экономические и химико-технологические системы имеют возможность взаимодействия с внешним окружением, в котором существует множество потенциально ценных идей. Ресурсы внешней среды используются как источник для поиска идей и технологий на открытом рынке. В то же время собственные разработки являются объектом бизнеса на внешних рынках.

В процессе управления НИОКР на основе открытых инноваций осуществляются взаимодополняющие процессы: поступление в систему внешних ценных идей и отток за пределы системы идей, не имеющих для нее практической ценности. Ключевой составляющей модели открытых инноваций является инновационное взаимодействие, под которым следует понимать установление эффективных взаимосвязей хозяйствующих субъектов с внешней средой на принципах парадигмы открытых инноваций и с применением открытых бизнес-моделей, результатом которых является конкурентоспособное инновационное развитие, направленное на реализацию инновационных решений. При таком методе ведения бизнеса становятся более актуальными интенсивные партнерские отношения между участниками рынка, создание альянсов, корпоративных венчурных фондов и научно-образовательно-производственных кластеров. В модели открытых инноваций сокращаются сроки всех этапов инновационного процесса, а также длительность цикла внедрения новации в производство. Таким образом, открытые инновации представляют собой модель бизнеса в экономике знаний, основанную на управлении внутренними и внешними потоками информации, знаний, НИОКР, новаций в динамичной среде генерации и коммерциализации инноваций посредством инновационного взаимодействия. Следовательно, можно предположить, что модель открытых инноваций сочетает в себе черты концепции интегрированной логистики. Для повышения устойчивости и конкурентоспособности субъектов хозяйствования необходима интеграция как внутри самой системы, так и с динамичной внешней средой. Согласно интегрированной концепции, инновационная система рассматривается как единое целое – интегрированная система управления инновационными потоками, реализующая цели бизнеса от начальной точки до конечного потребителя (покупателя).

Список источников:

1. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. – М.: Химия, 1991. – 432с.
2. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Грун Г., Нойманн В. Методы обеспечения и оптимизации надежности химических и нефтехимических производств. – М.: Химия, 1987. – 270с.
3. Чесборо Г. Открытые инновации: создание прибыльных технологий. – М.: Поколение, 2007. – 336с.

Секция 3.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 541.135

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЗАМЕНА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Е.Г. Винокуров, В.Д. Скопинцев

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
vin-62@mail.ru*

Автокаталитический процесс осаждения никель-фосфорных покрытий с помощью восстановителя - гипофосфита натрия, известный под названием химического никелирования, широко используется в различных отраслях промышленности. Осаждаемые покрытия могут использоваться в качестве защитно-декоративных и износостойких, причем по своим антикоррозионным свойствам они превосходят гальванический никель, а по своей твердости и износостойкости соизмеримы с гальваническим хромом. Главным достоинством таких покрытий является уникальная равномерность слоя на деталях самой сложной конфигурации, которой невозможно добиться при использовании электрохимического осаждения. Химические покрытия могут наноситься как на металлическую подложку, так и на неэлектропроводные материалы. Растворы для химического никелирования допускают очень высокую удельную загрузку, благодаря чему могут использоваться для металлизации порошковых, волокнистых и тканевых материалов с высокоразвитой поверхностью. Немаловажным аспектом является и более низкая концентрация основных компонентов растворов химического никелирования по сравнению с электролитами, применяемыми в гальванотехнике, что удешевляет очистку промывных и сточных вод после нанесения покрытия [1].

Комплекс высоких технологических и эксплуатационных характеристик, присущий химическому никелированию, позволяет решать разнообразные технические задачи, что приводит к постепенной замене

гальванических процессов на химические на многих предприятиях. Вместе с тем в технологии химического никелирования остается немало проблемных вопросов, над решением которых работают различные исследователи.

Одной из таких проблем является недостаточная устойчивость растворов химического никелирования, приводящая к протеканию процесса не только на покрываемой детали, но и в объеме раствора. Это явление наблюдается при длительной эксплуатации раствора, когда в нем нарушаются оптимальные соотношения компонентов и накапливаются продукты окисления гипофосфита. В настоящее время разработано много стабилизирующих добавок в растворы химического никелирования, которые повышают их устойчивость, а также предложены методы корректировки состава раствора, позволяющие при многократном использовании раствора сохранять его рабочее состояние и получать покрытия высокого качества. Наиболее устойчивыми при длительном использовании являются глицинатные и цитратные растворы химического никелирования. При правильной корректировке с каждого литра такого раствора можно получать до 5-6 мкм·м² никель-фосфорного покрытия; при последующем удалении накопившихся продуктов реакции раствор может выдержать еще несколько подобных циклов [2].

Другой важной проблемой химического никелирования является относительно невысокая скорость осаждения по сравнению с гальваническим никелированием. Наиболее скоростные растворы химического никелирования имеют скорость 30 – 35 мкм/час, тогда как блестящее гальваническое никелирование позволяет осаждать 1 мкм покрытия в минуту. Однако химическое восстановление металла может протекать при существенно более высоких плотностях загрузки. Если гальваническое никелирование деталей даже простой конфигурации возможно при плотности загрузки не более 0,3 – 0,5 дм²/л, а при нанесении покрытия на более сложные формы она не превышает 0,05 – 0,1 дм²/л, то для химического процесса рабочая плотность загрузки составляет 1 – 2 дм²/л, а многие растворы допускают одновременную загрузку до 10 – 30 дм²/л [3]. Поэтому производительность процесса химического никелирования, т.е. произведение толщины осажденного слоя на площадь покрываемой поверхности, отнесенное к единице времени и объему раствора, значительно выше, чем производительность гальванического никелирования (см. таблицу; для сравнения производительность гальванического никелирования составляет 0,06 – 0,30 мкм·м²/л·час).

Таблица. Производительность глицинатного раствора химического никелирования (рН 5,2, продолжительность обработки 0,5 часа).

Температура, °С	Плотность загрузки, дм ² /л	Скорость осаждения, мкм/час	Производительность, мкм·м ² /л·час
93	1,1	34,7	0,382
	3,3	24,6	0,812
	6,3	16,6	1,046
89	1,1	27,8	0,306
	3,3	21,5	0,710
	6,3	15,1	0,951
85	1,1	22,0	0,242
	3,3	16,0	0,528
	6,3	12,8	0,806

Существенной проблемой при химическом никелировании является необходимость поддержания высокой температуры процесса, поскольку скорость осаждения увеличивается с ростом температуры. Однако для достижения определенной производительности процесса при химическом осаждении требуется значительно меньший объем раствора, чем при гальванической обработке. Поэтому энергозатраты на нагрев и поддержание рабочей температуры, отнесенные к производительности ванны, при химическом осаждении оказываются ниже, чем при гальваническом. Тем не менее разработка растворов химического никелирования, работоспособных при пониженных температурах и пониженных энергозатратах, представляет собой важную задачу.

Глицинатные растворы химического никелирования работоспособны как в слабокислой, так и в слабощелочной среде. Однако исследования показывают, что наибольшей скорости осаждения можно добиться при использовании растворов с рН 6,5 – 8,5. Оптимизацией кислотности раствора можно увеличить скорость осаждения на 15 – 20%.

Проведенные в последнее время исследования условий получения химических никель-фосфорных покрытий, легированных небольшим количеством меди (до 3%мас.), дали дополнительный эффект по увеличению скорости и производительности процесса. Эти характеристики повышаются на 10 – 15% по сравнению с глицинатным раствором химического никелирования, при этом покрытия приобретают дополнительный блеск, улучшенную коррозионную стойкость и износостойкость, а применяемые растворы отличаются повышенной устойчивостью при длительной эксплуатации [4,5].

Разработка новых растворов химического никелирования позволяет расширить возможности процесса и облегчить замену гальванического никелирования и хромирования.

1. ГОСТ 9.305–84 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий». – 1985. - Издательство стандартов.
2. Ногин М.И., Скопинцев В.Д., Карелин А.В.: Труды ЦНИИТМАШ, 1991. – С. 121–130.
3. Дмитриевский А.Л., Клинский Г.Д., Скопинцев В.Д.: Межд. конф. «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности». М. 2001.с.104.
4. Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.: Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. т.16. №3. с.30-34.
5. Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Неорганические материалы. 2015. том 51. №8. с. 859-863.

*Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания
Министерства образования и науки РФ*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДНЫХ РУТЕНИЕВО-ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

А.М. Гайдукова*, В.А. Бродский, В.А. Колесников

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл. 9, тел/факс: 8 (499) 978-61-70,*

e-mail: gaydukova.nastya@gmail.com

Оксидные рутениево-титановые электроды (ОРТА) обладают рядом полезных на практике свойств, таких как высокая проводимость, большой выход по току активного хлора, высокая коррозионная устойчивость и др. Активный компонент этих электродов – диоксид рутения RuO_2 [1].

В основе метода очистки водных растворов от металлов переменной валентности с использования ОРТА лежит процесс окисления двухвалентных металлов до трехвалентного состояния на границе раздела фаз: оксидный слой поверхности электрода – водный раствор (рисунок 1), с последующим извлечением металлов из раствора в виде малорастворимых соединений фильтрацией или другими методами [2].

В результате контакта RuO_2 поверхности электрода с раствором, содержащим ионы Me^{2+} , протекают два окислительно-восстановительных процесса: $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$ и $\text{Ru}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ru}^{3+}$ (рис. 1, а). При наложении на электрод анодной поляризации, образовавшийся оксид рутения (III) в результате протекания твердофазной реакции переходит в исходное состояние – оксид рутения (IV) (рис. 1, б). Одновременно происходит наложение катодной поляризации на противоэлектрод, так же выполненный из ОРТА (рис. 1, в). На поверхности электрода могут протекать ОВР: $\text{Me}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Me}^{2+}$ и $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{4+} + e^-$ (рис. 1, г). Однако, в прикатодном пространстве, в результате электрохимического разложения воды, происходит образование и накопление гидроксид-ионов OH^- , которые реагируя с ионами Me^{3+} образуют малорастворимые гидроксиды. Таким образом, осуществляется вывод ионов металла из реакционного процесса. Необходима смена полярности электродов после завершения обработки раствора с целью возвращения оксидов рутения в исходное валентное состояние и недопущения разрушения ОРТА в условиях катодной поляризации.

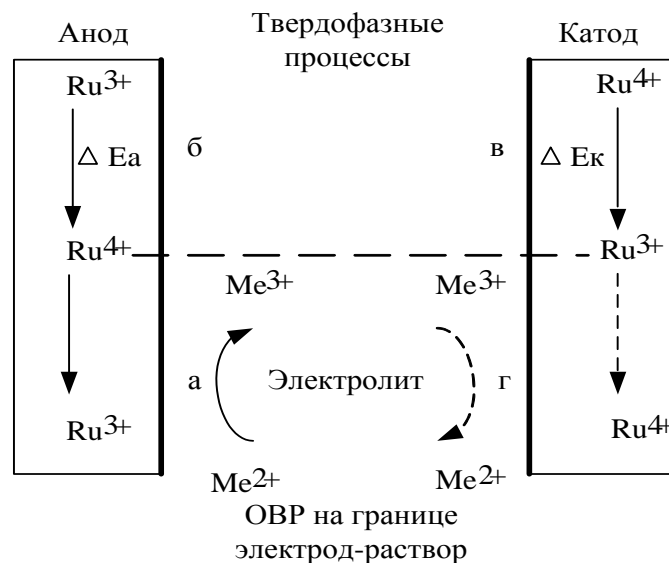
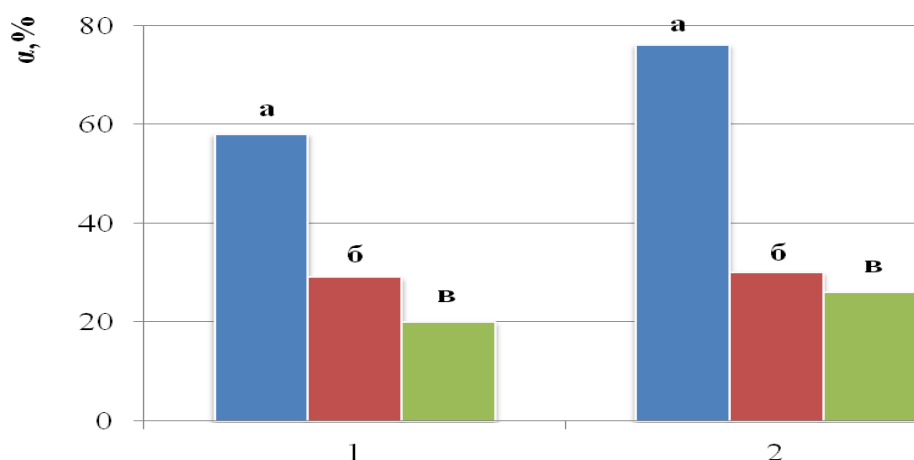


Рисунок 1 – Схема протекания окислительно-восстановительных процессов на межфазной границе ОРТА – раствор электролита, содержащий ионы Me^{2+}

Исследовано влияние проработки ОРТА на эффективность извлечения металлов переменной валентности из водных растворов (рисунок 2).



1 – без проработки; 2 – после проработки в течение 30 ч, $Q = 7 \text{ A}\cdot\text{ч}$
 Рисунок 2 – Степень извлечения железа (а), никеля (б) и кобальта (в) от проработки ОРТА. $c_0(Me^{2+}) = 20 \text{ мг/л}$

Показано, что проработка электродов в течение 30 часов ($Q = 7 \text{ A}\cdot\text{ч}$) позволяет повысить степень извлечения железа в 1,5 раза (с 58 до 75%). Эффективность извлечения никеля и кобальта не изменяется. Можно предположить, что увеличение степени извлечения железа связано с увеличением истинной поверхности электродов в результате их проработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

Литература

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., Химия, - 1987. - С.20-21, С. 236-260.
2. Кокарев Г.А., Колесников В.А, Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита: Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2004, 71с.

УДК 547.1-315+544.722.7

АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МАСЕЛ С ДОБАВКАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ 1,2-ОКСИРАНАМИ ЧАСТИЦ МЕДИ

Т.И. Горбунова^{а*}, А.Я. Запевалов^а, А.М. Мурзакаев^б, И.В. Бекетов^б,
А.П. Сафронов^{б,в}, В.И. Салоутин^а

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20;
+7 (343) 362 34 87; gorbunova@ios.uran.ru

^бИнститут электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106;

^вУральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Частицы меди являются наиболее востребованными металлическими материалами по причинам доступности, электро- и теплопроводности, способности к самовосстановлению первоначальных свойств и экологичности. Спектр их использования сравнительно многообразен, но в целях стабильной эксплуатации, зачастую, необходима модификация поверхности металла.

Модификацию поверхности частиц меди органическими соединениями обычно осуществляют двумя способами. Первый из них связан с применением водорастворимых солей Cu(II), в реакционной массе с которыми одновременно присутствуют восстановитель и модификатор или его прекурсор, изменяющийся в процессе химической реакции и превращающийся в модификатор. В результате *in situ* осуществляются переход $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ и модификация частиц меди. Второй способ основан на использовании частиц Cu^0 , находящихся в одной зоне с модификатором или его прекурсором. В обоих случаях тип связывания базируется на адгезивных свойствах, проявляемых модификатором по отношению к частицам меди.

Одной из функциональных групп в органической химии является оксирановый цикл, способный к региоселективному раскрытию под действием нуклеофильных реагентов. Органические эпоксиды также могут быть модификаторами или их прекурсорами. При этом в роли нуклеофила может выступить щелочь, которой предварительно будут активированы частицы меди.

Целью настоящей работы является исследование антифрикционных свойств индустриальных масел с добавками на основе модифицированных 1,2-оксиранами наноразмерных частиц меди.

Для достижения поставленных задач предварительно проведена активация поверхности металлических частиц раствором щелочи (Cu_{OH}), а затем проведено их взаимодействие с (перфторбутил)метилоксираном (**1**) в среде CCl_4 , получен продукт ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$). Для сравнения по аналогичным методикам выполнена модификация частиц (Cu_{OH}) метилоксираном (1,2-пропиленоксидом) (**2**), синтезирован продукт ($\text{Cu}_{\text{OH-2}}$).

Признаком наличия органической фазы на поверхности (Cu_{OH}) является визуальное наблюдение описанного в литературе *Cheerious effect*, который проявляется в самоорганизации (самосборке) в течение ~1-2 мин модифицированных частиц металла на поверхности воды в одну конструкцию в форме правильного круга.

ИК спектры образцов также указывают на наличие органической компоненты. Для продукта ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$) зарегистрированы полосы поглощения в области 1134 см^{-1} (C-F), 1235 см^{-1} (C-O-C) и 2978 см^{-1} (C-H), для ($\text{Cu}_{\text{OH-2}}$) – в области 2869 и 2936 см^{-1} (C-H).

Для установления факта наличия органического покрытия на поверхности частиц металла выполнен комплексный термический анализ продукта ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$) с регистрацией масс-спектров отходящих при термолитизе газов. Для анализа содержания элементов C и F предварительно проведена калибровка масс-спектрометра с помощью исследования термолитиза перфторпеларгоновой кислоты. Установлено, что содержание фтора как элемента в продукте ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$) составляет 2.9 мас. %.

На Рисунке представлены микрофотографии образцов ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$) и ($\text{Cu}_{\text{OH-2}}$). Исследуемые продукты представляют собой агломераты, состоящие из частиц больших размеров, в отличие от частиц наноразмерной меди (Cu_n), использованных в настоящей работе.

Среди практических приложений модифицированных частиц меди ведущие позиции занимает трибология, поскольку этот металл является пластичным материалом, способным устранять или уменьшать дефекты на поверхности трения. Для определения значений коэффициента трения приготовлены суспензии соединений ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$, $\text{Cu}_{\text{OH-2}}$) в индустриальном масле И-20А. Для сравнения составлены суспензии на основе базовых частиц (Cu_n). Коэффициент трения измерен с помощью трибометра CSM Instruments (Швейцария) по схеме шар-диск. Пара трения выполнена из стали марки ШХ-15 с твердостью по Роквеллу 60-63. Скорость вращения шара – 8 см/сек, количество циклов испытания – 10000. Все тесты выполнены в 4-5 параллелях, погрешность измерений - 0.001-0.002. Средние значения коэффициента трения приведены в Таблице.

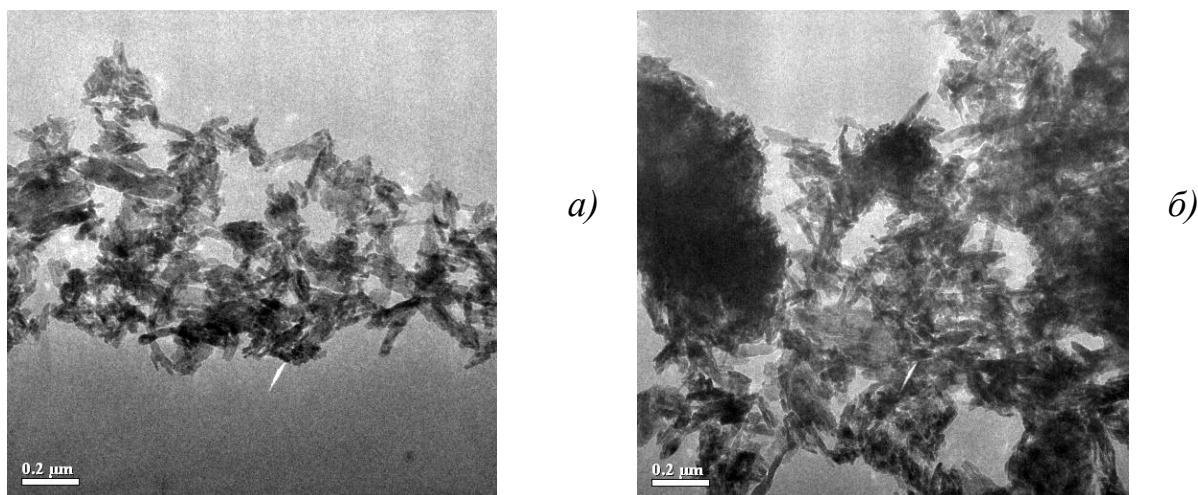


Рис. Электронно-микроскопическое изображение (ТЕМ) образцов: ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$) (а) и ($\text{Cu}_{\text{OH-2}}$) (б).

Таблица. Значение коэффициента трения для суспензий образцов (Cu_{n} , $\text{Cu}_{\text{OH-1}}$, $\text{Cu}_{\text{OH-2}}$) в индустриальном масле И-20А*

Нагрузка, Н	Значение коэффициента трения суспензий					
	содержание Cu_{n} , %		содержание $\text{Cu}_{\text{OH-1}}$, %		содержание $\text{Cu}_{\text{OH-2}}$, %	
	1	2	1	2	1	2
10	0.080	0.105	0.078	0.070	0.084	0.053
20	0.058	0.072	0.080	0.071	0.090	0.067
30	0.099	0.093	0.085	0.084	0.114	0.080
60	0.091	0.102	0.110	0.099	0.114	0.099

* значения коэффициента трения для индустриального масла И-20А следующие: при 10 Н – 0.099, при 20 Н – 0.101, при 30 Н – 0.107, при 60 Н – 0.116

Анализ данных Таблицы показывает, что все суспензии проявляют снижение коэффициента трения по сравнению с базовым маслом. Немодифицированные частицы (Cu_{n}) характеризуются нестабильностью показателей в зависимости от приложенной нагрузки. Напротив, суспензии образцов ($\text{Cu}_{\text{OH-1}}$, $\text{Cu}_{\text{OH-2}}$) в масле показывают устойчивую тенденцию повышения коэффициента трения при увеличении нагрузки, а наиболее благоприятный режим трения наблюдается в области низких нагрузок (10, 20 и 30 Н), что позволяет рекомендовать эти продукты как ресурсосберегающие для работы узлов трения легко- и средненагруженного оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00306).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

М.В. Журавлева*, Н.П. Иванова, Т.А. Жарская, Э.Т. Крутько

*Белорусский государственный технологический университет
220050, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а
Тел/факс (017)327-57-38, masha_zhur@mail.ru*

Надежным средством защиты металлов от коррозии являются лакокрасочные покрытия. Коррозия под лакокрасочными покрытиями, электрохимическая по своей природе, зависит от природы и концентрации электролитов и паров кислот в воздухе, поэтому к ней применимы все основные законы электрохимического разрушения металлов.

Благодаря уникальному комплексу ценных свойств, сохраняющихся в достаточно широком интервале температур, эпоксидные олигомеры и лакокрасочные материалы на их основе в отвержденном состоянии незаменимы в ряде областей современной техники. Они обладают комплексом таких ценных свойств, как высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели. Их применяют для получения ответственных покрытий самого различного назначения, в том числе и для получения химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких покрытий.

Объектом исследования являлась промышленно производимая эпоксидная смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78), представляющая собой раствор смолы Э-41 с массовой долей $(66 \pm 2) \%$ в смеси ксилола (ГОСТ 9410-78, ГОСТ 9949-76) с ацетоном (ГОСТ 2768-84) в соотношении 4 : 3 по массе. Раствор смолы Э-41 в смеси ксилола с ацетоном (смола Э-41р) применяется для изготовления лакокрасочных материалов различного целевого назначения. Смола Э-41р относится к среднемолекулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

В качестве модифицирующих добавок использовали *n*-аминофенол, дифенилметан бис-имид, олигогидроксималеимидофенилен (ОГМИФ), олигоаминомалеимидофенилен (ОАМИФ).

Химическое строение и невысокая вязкость эпоксидных смол обеспечивает широкие возможности для регулирования их свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет достигать

максимального соответствия получаемого материала необходимым требованиям. Лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных соединений устойчивы в растворах NaOH (до 25%) при нагревании до 125°C, в соляной (до 25%), серной (до 70%), фосфорной и азотной кислотах. Они эластичны, влаго- и атмосферостойкие в средах, содержащих Cl₂, HCl, хлороформ. Обладают высокими электроизоляционными и механическими свойствами.

Известно, что на испытание защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях уходит много времени, что не удовлетворяет ни разработчиков, ни производителей. Ускоренные испытания позволяют получить информацию о стойкости покрытия в условиях его принудительного разрушения, моделирующего естественный механизм старения за короткое время испытания. В качестве таких ускоренных методов испытания применяют электрохимические методы.

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через раствор.

Для оценки защитных свойств, выбора модификатора и его концентрации в полимерном покрытии в работе использовано изучение временной зависимости стационарного потенциала системы металл-покрытие в течение 24 ч. Значения потенциалов определяли при температуре 20°C в шкале хлорсеребряного электрода сравнения, затем пересчитывали в шкалу нормального водородного электрода. Снятие анодных поляризационных кривых в 3% NaCl проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором задающим напряжение ПР-8 в трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин. В качестве объектов исследования использовали углеродистую сталь 08 кп с нанесенным с двух сторон эпоксидным полимерным покрытием, для повышения защитной способности вводили различные модификаторы концентрации 0,5-3 %. Подготовку поверхности подложки осуществляли механическим (шлифование) и химическим (обезжиривание) способом. Края образцов защищали исследуемым материалом. Лакокрасочные композиции наносили в один слой ручным способом (окрашивание кистью), толщина покрытия составляла 20-25 мкм, сушку производили при 120°C в течение 140 мин. Перед электрохимическими исследованиями образцы обезжиривали ацетоном и высушивали на воздухе.

Значения стационарных потенциалов корродирующих систем основа – покрытие смещаются в электроотрицательную сторону, что может быть обусловлено анодной реакцией ионизации металла. Для образцов с эпоксидным полимерным покрытием значение стационарного потенциала принимает более электроположительное значение по сравнению с углеродистой сталью. При концентрации вводимого модификатора ОАМИФ 1% значение потенциала наименее электроотрицательное.

Потенциостатические поляризационные кривые в полулогарифмических координатах. В области потенциалов – (0,25-0,35)В наклоны тафелевских участков всех анодных кривых примерно одинаковы. Это позволяет предположить, что анодное растворение железа происходит в порах покрытия с одинаковым механизмом. Нанесение на поляризационные кривые измеренного стационарного потенциала позволяет определить скорость коррозии. Углеродистая сталь 08кп в 3% NaCl корродирует со скоростью 0,056 mA/cm². Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с модификатором ОГМИФ 1% уменьшает ток коррозии в 5,4 раз, а покрытие с модификатором ОАМИФ 1% уменьшает ток коррозии в 7 раз.

Таким образом, с введением модификатора в полимерное покрытие повышается коррозионная стойкость системы, при этом плотности тока коррозии уменьшаются, а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов. На основе экспериментальных данных оптимальной концентрацией модификатора в полимерном эпоксидном покрытии является 1 масс.% ОАМИФ.

Электрохимические методы исследования могут быть использованы для оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий и выбора их оптимального состава, проведения сравнительной характеристики коррозионной стойкости систем металл – полимерное покрытие. Электрохимические методы дают дополнительную оценку защитных свойств лакокрасочных покрытий, позволяют получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние модификатора на защитные свойства получаемых покрытий.

УДК: 66.087.3: 669.85/.86

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНОВ Ce(IV) В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Е.С. Кондратьева*, А.Ф. Губин, В.А. Колесников

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл. 9, тел/факс: 8 (499) 978-61-70,*

e-mail: kondratevaes@gmail.com

Широкое использование блескообразующих добавок и ПАВ на гальваническом производстве влечет за собой попадание органических соединений в сточные воды. Некоторые из этих соединений достаточно трудно поддаются разрушению.

Одним из способов деструкции подобных веществ является окисление их по медиаторному механизму, при котором происходит генерация реагента-медиатора с последующим его использованием в окислении органических соединений [1]. В качестве медиатора могут выступать переходные элементы с высоким окислительно-восстановительным потенциалом – хром, кобальт, церий и другие.

Известны примеры использования церия (IV) в качестве медиатора во многих экологически важных процессах: для предварительной очистки сточных вод от органических соединений перед их сбрасыванием, дожигания твердых углеродных частиц. Интерес вызывает возможность повторного использования этого окислителя для чего необходимо осуществить окисление ионов трехвалентного церия до исходного четырехвалентного состояния.

Перспективным считается способ электрохимического окисления ионов церия (III). Электроокисление церия, как правило, проводят в электролизерах с разделенными катодным и анодным пространствами, чтобы исключить возможность восстановления четырехвалентной формы на катоде.

Для разделения катодного и анодного пространств используют как катионообменные, так и анионообменные мембраны.

Электрохимическое окисление ионов церия (III), проводят в азотнокислой среде, поскольку процесс протекает с хорошим выходом по току. Электрохимическое окисление церия из хлоридных растворов осложняется выделением хлора и неустойчивостью в них церия (IV).

Процесс окисления церия из сульфатных растворов также имеет свои недостатки, связанные с низкой растворимостью сульфата металла [2].

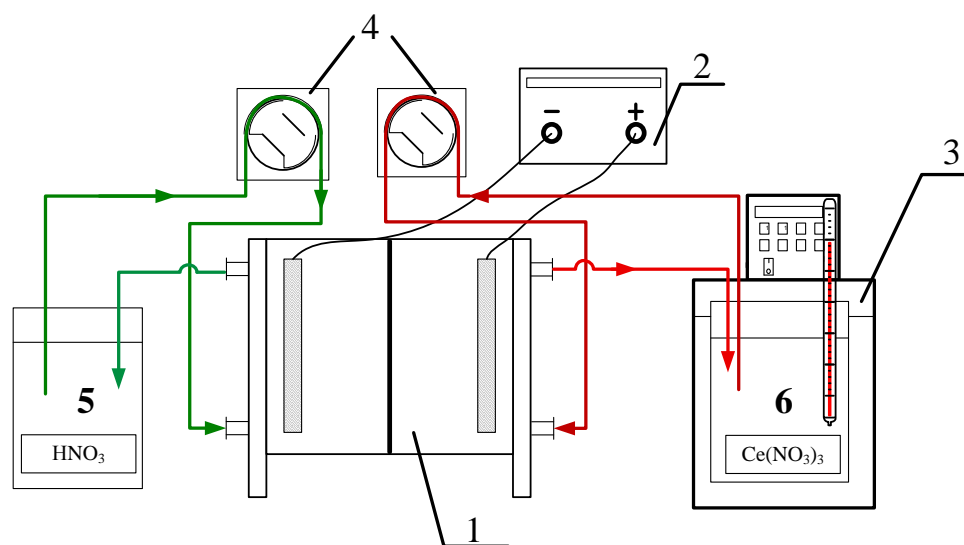
В литературных источниках обосновывается применение различных анодных материалов, таких как платина, платинированный титан, электроды с покрытием из двуокиси свинца. В качестве материала катода используют графит или титан.

В отличие от имеющихся данных нами предложен мембранный электролизер с анионообменной мембраной марки МА-41ИЛ и анодом из платинированного ниобия. Катод был выполнен из титана.

При выборе материала анода предпочтение было отдано платинированному ниобию из-за данных по его высокой стойкости в азотнокислых средах.

Рабочие растворы (азотнокислый церий на фоне азотной кислоты и азотная кислота) циркулировали между приемными емкостями и камерами электролизера со скоростью 13,8 л/час. Объемы растворов были одинаковы и составляли 0,2 литра.

Общий вид установки для электрохимического окисления церия представлен на рисунке 1.

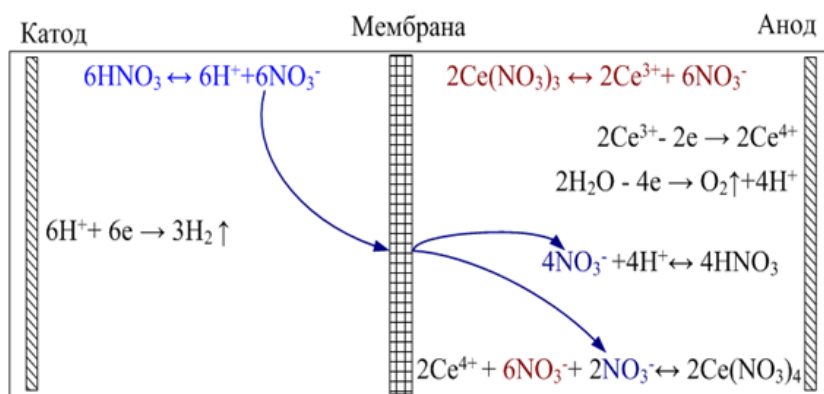


1 –мембранный электролизер, 2 – источник постоянного тока, 3 – термостат, 3 – перистальтические насосы, 5 – емкость с азотной кислотой, 6 – емкость с нитратом церия

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для электроокисления ионов церия насосы

На рисунке 2 схематически представлены реакции, протекающие в системе.

Было исследовано влияние плотности тока (от 0,5 до 4 А/дм²), температуры (от 20 до 60 °С), концентрации азотной кислоты (от 5 до 30 г/л) на выход по току и выход по веществу ионов церия (IV).



Суммарный процесс :

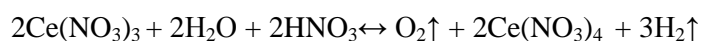


Рисунок 2 – Реакции, протекающие при электрохимическом окислении ионов церия (IV)

В ходе проведения эксперимента было установлено, что осуществление процесса электрохимической генерации ионов церия (IV) целесообразно проводить при плотности тока 2 А/дм^2 , концентрации азотной кислоты 10 г/л и температуре 20°C в электролизере мембранного типа при этом степень окисления ионов церия (III) составляет 100% , выход по току составляет порядка 70% . Отмечено, что электрод из платинированного ниобия и мембрана показали высокую стойкость в кислых средах.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности регенерации ионов четырехвалентного церия в электролизере мембранного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

Литература

1. Бейзер М., Лунд Х. Органическая электрохимия. Книга 2. Под. Ред. Петросяна В.А., Феоктисова Л.Г. М.: Химия.- 1988.- 470- 2024 с.
2. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы [Текст] / Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. – М., Издательство «Металлургия», 1987 г. – 231с.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ АНОДОВ ПРИ ЖЕЛЕЗНЕНИИ

В.В. Коротков

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9;
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва,
Ленинский пр., 59; vk-1@yandex.ru*

Для того чтобы алюминий мог быть использован при электролитическом железнении в качестве анодного материала, необходимо обеспечить его работу в режиме растворимого анода. В противном случае анодный процесс не только идёт с высоким напряжением, но и сопровождается нежелательным окислением ионов двухвалентного железа до трёхвалентного состояния. Для алюминиевого анода деполяризатором служат хлорид ионы. Их источником могут быть разные соединения, например, хлорид натрия, но поскольку при растворении будет накапливаться алюминий, то из соображения минимизации изменения качественного состава раствора возьмём хлорид самого алюминия. Согласно литературным данным, электролиты железнения допускают до 100 г/л солей алюминия [1]. Известно также, что добавка сернокислого алюминия предотвращает окисление железа в растворе [2]. Меньшую стойкость хлоридных электролитов к окислению [3] компенсирует восстановительная способность водорода, выделяющегося на аноде при простое в отсутствие электролиза.

На рис. 1 показана зависимость напряжения на ячейке от добавления хлорида алюминия (доля поляризации анода в этом напряжении отдельно не замерялась) при анодной плотности тока $0,1 \text{ А/дм}^2$, комнатной температуре, рН исходного раствора 2,0 с содержанием железного купороса 200 г/л. В сернокислом растворе без хлоридов анод работает, как известно, с образованием пористой нерастворимой плёнки, при этом напряжение на ячейке составляет более 15 вольт. Растворение анода происходит крайне неравномерно, преимущественно у кромки электролита на границе с воздухом. При добавлении малых количеств хлоридов анод работает неустойчиво: частично – как растворимый, частично – как нерастворимый. Устойчивое растворение достигается при добавлении более 15 г/л хлористого алюминия, тогда общее напряжение на ячейке составляет менее 1 В. При этом алюминий растворяется более-менее равномерно по всей площади, а не только на границе с воздухом.

Область применения алюминиевых анодов ограничена по рН электролита примерно до 2,0-2,5 в зависимости от условий работы. При более высоких рН наблюдается включение продуктов гидролиза в

катодный осадок. Поэтому алюминиевые аноды неприменимы для железнения из слабокислых электролитов.

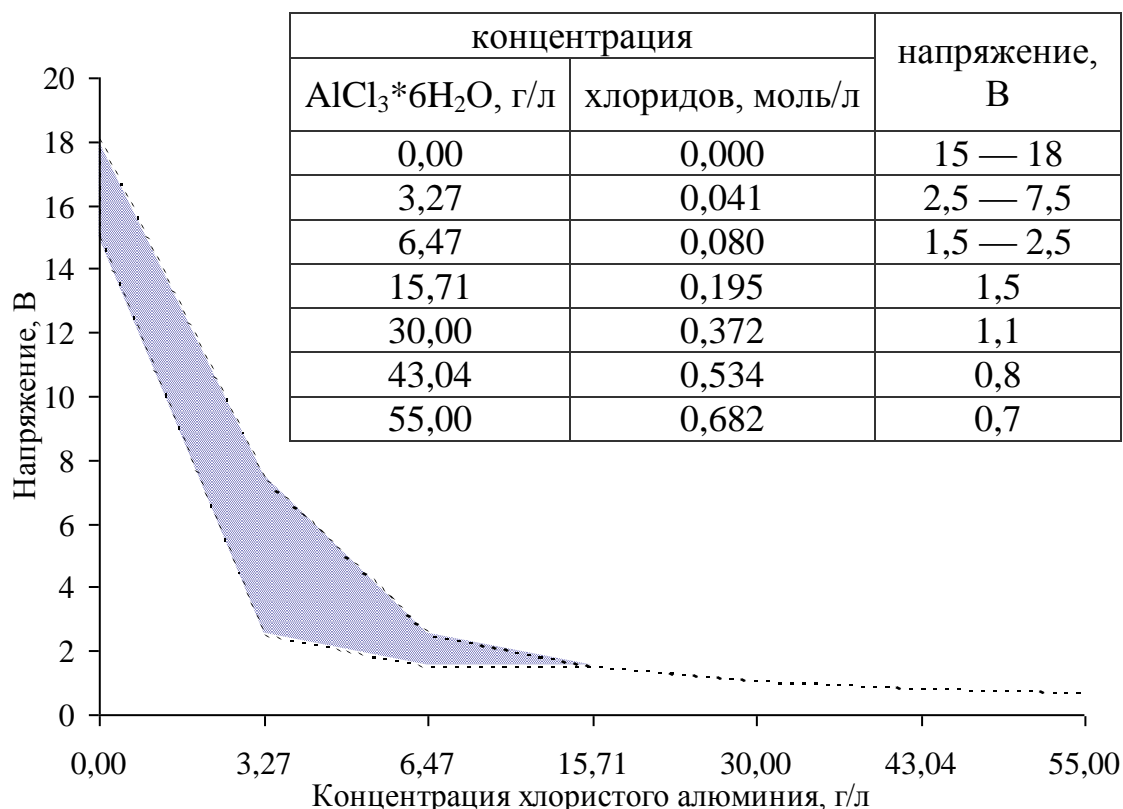


Рис. 1. Влияние концентрации хлорида алюминия на суммарное напряжение на электролитической ячейке.

Одним из потенциальных применений алюминиевых анодов является электроосаждение высокочистого железа. Известно, что железо высокой чистоты является достаточно дорогим материалом. В качестве анодного материала при железнении его возможно заменить алюминием, более дешёвым, но содержащем ещё меньше примесей.

Другим возможным применением является извлечение железа или других металлов из электролита.

При осаждении других металлов (кобальта, никеля) применение алюминиевых анодов хотя и возможно, с теми же ограничениями по рН, но не даёт преимуществ по сравнению с другими технологиями.

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами (учебное пособие). – М.: Химия, 1979. – 351 с.

2. Кудрявцев Н.Т., Мельникова М.М., Яковлева Л.А. Восстановление изношенных деталей методом железнения. – М.: Изд-е Московского Дома научно-технич. пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского, 1958. – 18 с.

3. Петров Ю.Н. Электролитическое осаждение железа. – Кишинев:Штиинца, 1990. – 196 с.

Секция 4.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРОДУКТЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 661.183

АНАЛИЗ ЛАБОРАТОРНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

М. В. Алексеева*, И. И. Митричев

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская пл. 9, Тел.: (499) 978-89-23, e-mail:
clogist@muctr.ru*

Высокопористые ячеистые материалы это особый вид пористых материалов, которые получают путем нанесения вещества (металла, карбидов и др.) на поверхность структурной матрицы, обычно это пенополиуретан, с последующим спеканием и удалением матрицы термодеструкцией [3].

Эти материалы обладают такими свойствами, как термостойкость, газопроницаемость, фильтрующая способность, имеют низкое гидравлическое сопротивление и высокую прочность и жесткость [4].

По материалу высокопористые ячеистые материалы подразделяются на керамические и металлические.

Существуют три основные техники изготовления керамических высокопористых ячеистых материалов[5]:

- 1) повторение матрицы;
- 2) использование расходуемого шаблона;
- 3) прямое вспенивание.

Суть первого метода в том, что высокопористая губка из полимера помещается в вязкую суспензию, которая состоит из вяжущих веществ (ортофосфат алюминия, силикаты натрия и калия, ортоборат магния, гидратируемый оксид алюминия, коллоидный кварц) и смягчителя (поливинилбутираль с полиэтиленгликолем), и держится там до тех пор, пока смесь не наполнит все поры. Далее эту губку очищают от избытка суспензии. Затем полученный образец высушивают и нагревают от 300 °С до 800 °С. Керамическое покрытие уплотняется спеканием при температуре 1100 — 1700 °С при определенном давлении в зависимости от вещества. Пористость полученного высокопористого ячеистого материала от 40% до 95%.

Второй метод заключается в том, что сначала готовится двухфазная смесь, которая состоит из керамических частиц и дисперсной фазы расходуемого шаблона. Данную смесь готовят прессованием смеси порошков или изготовлением смеси с последующей обработкой жидкими коллоидными веществами. Для удаления расходуемого шаблона обычно используют пиролиз (продолжительная обработка температурой от 200 до 600 °С). Его применяют для удаления из искусственно или натуральной органики. Для удаления соляных или металлических шаблонов применяют химические способы[2]. Главные преимущества данного метода: получение нужной пористости подбором расходуемого шаблона, высокая механическая прочность, получение разнообразных материалов с пористостью от 20% до 90%.

Метод прямого вспенивания состоит в подаче воздуха в смесь или жидкую массу в процессе пенообразования. Чаще всего, полученные пены спекаются при высоких температурах. Данный метод относится к классу золь-гель методов. Для стабилизации пен применяют поверхностно активные вещества.

Металлические высокопористые ячеистые материалы обычно изготавливают методом повторения матрицы, такой метод называется шликерным, так как матрица пропитывается в шликере (концентрированная смесь металлического порошка)[3].

Металлические высокопористые ячеистые материалы по сравнению с керамическими имеют ряд преимуществ таких, как:

- мгновенный прогрев системы, что позволяет быстро менять режим рабочего процесса;
- не происходит разрушение каталитического слоя из-за высокой теплопроводности;
- стойкость к вибрациям и ударам благодаря большой прочности и обработке металлов.

Так же сквозные отверстия понижают сопротивление газовому потоку[1] при высоких скоростях движения, но при этом не меняют характер течения газа через пластину и химическое взаимодействие составляющих компонентов газа с катализатором.

Авторы благодарят члена-корреспондента РАН Валерия Павловича Мешалкина за научно-методические консультации.

Список литературы

1. Butusov O. V., Meshalkin V. P. Computation of the integral parameters of turbulent structures for the transient gas flows in pipes using wavelet transforms // THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING, 2008
2. Бутусов О.В., Мешалкин В.П., Саркисов П.Д. Реконструкция аттрактора турбулентной структуры модельных газовых потоков в

технологических трубопроводах // *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*, 2009

3. Анциферов В.Н. А. с. 577095. СССР. Способ получения пористого металла. Оpubл. в БИ 15.10.77.

4. Studart A. R., Gonzenbach U. T., Tervoort E. et al. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.

5. Макаров А. М. Нейтрализаторы выхлопных газов автомобилей на основе высокопористых ячеистых материалов [Электронный ресурс] // – ЗАО "ЭКАТ". – Режим доступа: <http://ekokataliz.ru/articles/exhaust.html> – Загл. с экрана. – (дата доступа 04.09.2015.)

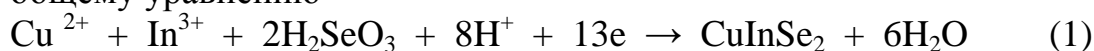
ЭФФЕКТИВНЫЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ CuInGaSe₂ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.Б. Дергачева, К.А. Уразов

*Институт органического катализа и электрохимии им.
Д.В.Сокольского. Алматы, 050010, ул. Кунаева 142, Республика Казахстан*

Поликристаллические пленки CuInGaSe₂ наиболее перспективный материал для создания тонкопленочных преобразователей солнечной энергии с низкой стоимостью. Благоприятные оптические свойства этого материала (энергия запрещенной зоны и высокий коэффициент абсорбции) позволяют использовать его для создания эффективных солнечных элементов. Известно, что тонкие пленки CuInSe₂ толщиной около 1 мкм абсорбируют 90% солнечного света с энергией фотона больше, чем его ширина запрещенной зоны. Этот материал может подвергаться модификации путем замены части индия на галлий или части селена на серу с получением соединений CuIn_xGa_{1-x}(Se,S)₂. Такие соединения обладают повышенными характеристиками преобразования солнечного излучения. Особенно успешно разрабатываются солнечные элементы, которые используют в качестве абсорбирующего слоя CuInSe₂ или CuIn_xGa_{1-x}Se₂ (CIGS) и имеют каскадную структуру, в которой подложкой служит стекло, покрытое проводящим слоем молибдена, толщиной 0,8 мкм, в качестве буферного слоя используется CdS с покрытием-ZnO (0,1 мкм). Разработка доступных способов получения тонкослойных фотоэлектрических модулей на базе CuIn_xGa_{1-x}Se₂ позволит резко удешевить производство и обеспечить широкое применение этого перспективного материала для солнечных элементов с низкой стоимостью. Методом, который позволяет упростить процесс и удешевить производство тонких пленок на больших площадях поверхности, является электроосаждение. Успехи электроосаждения полупроводников особенно заметны в области создания приборов для преобразования солнечного излучения.

Электроосаждение тонкой пленки медь-индиевого диселенида вызывает интерес в связи с возможностью получения поликристаллического материала этого соединения одновременным осаждением трех (или четырех при включении галлия) компонентов по общему уравнению



Было выполнено электроосаждение пленки CuIn_xGa_{1-x}Se₂ на стеклоуглеродном электроде в потенциостатических условиях, выбранных на основании анализа вольт-амперных кривых. В таблице 2 представлен

состав свежесозданной пленки, определенный с помощью электронно-зондового анализа.

Таблица 1. Результаты электронно-зондового анализа свежесозданной пленки $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Электролит: 0,2 М сульфосалициловая кислота. $\text{Cu}=5 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{Se}=2 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{In}=2 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{Ga}=4 \cdot 10^{-3}$ М. Потенциал = -0,870 В. $\tau=40$ мин. $t=70^\circ\text{C}$.

Элемент	Cu	In	Ga	Se	Итого
Среднее, ат%	20,08	12,85	1,21	65,86	100

Из таблицы 1 и спектра распределения по энергиям следует, что свежесозданные пленки соединения, содержащего четыре компонента отвечают составу $\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$.

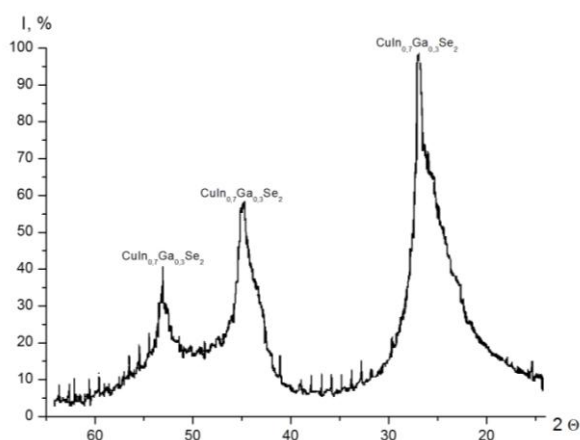


Рисунок 1 - Спектр РФА тонкой пленки CuInGaSe_2 , электроосажденной на стеклоуглеродном электроде без отжига

При увеличении концентрации компонентов в электролите ($\text{Cu} - 1 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{Se} - 4 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{In} - 4 \cdot 10^{-3}$ М, $\text{Ga} - 4 \cdot 10^{-3}$ М), при том же потенциале электроосаждения с последующим отжигом в аргоне при 410°C была получена пленка $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$. Спектр РФА

подтверждает образование соединения $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$. (рис.1).

Разрабатывается технология изготовления тонкопленочного каскадного фотоэлемента на основе халькогенидных соединений полупроводников

Mo/CuIn(Ga)Se₂/CdS/ZnO/ZnO(Al)Me

На рисунке 2 представлена последовательность изготовления и толщина слоев тонкопленочных элементов CIGS. В качестве подложки использовано стекло, содержащее окислы натрия и калия. На стекло нанесена тонкая пленка молибдена. Он обеспечивает проводимость и используется в качестве тыльного контакта. Абсорбирующий слой CIGS наносится путем электроосаждения.



Рисунок 2. Схема каскадного тонкопленочного солнечного элемента на базе полупроводниковых пленок CdS/CuInGaSe_2

Разработаны новые составы электролитов, которые обеспечивают лучшее качество осадков и гарантируют монофазный состав полупроводника и его оптимальные структурные характеристики. Такие электролиты обеспечивают получение стехиометрических осадков CuInSe_2 и CuInGaSe_2 . Технические решения защищены патентами РК. Используются оптимальные режимы отжига для формирования р-проводимости на поверхности полупроводника. Слой оксида цинка наносят методом напыления. Для обеспечения хорошего контакта с внешними проводниками последний слой оксида цинка напыляется вместе с алюминием. Разработана технологическая схема изготовления гетероструктурного элемента с использованием гетероперехода CdS/CuInSe_2 , обладающего более высоким к.п.д. по сравнению с известными.

В процессе всего цикла изготовления качество сформированных плёнок контролировалось путем сравнения с тестовыми плёнками по толщине, удельному сопротивлению, типу проводимости, оптическому пропусканию.

К настоящему времени достигнута наибольшая эффективность преобразования солнечного излучения с помощью занявших первое место тонкопленочных солнечных элементов CIGS, которая равна 19.5% [1]. По сравнению с ними, показатели коммерческой эффективности промышленных солнечных модулей на основе c-Si колеблются от 11.1% до 16.9%, наиболее часто сообщаются данные - 12.7–13.5% [1]. Появление нового класса фотоматериалов на базе тонких пленок полупроводников, имеющих очень низкую стоимость, позволит снизить себестоимость солнечных элементов в 10 раз по сравнению со стоимостью существующих фотоэлектрических модулей в массовом производстве.

[1]. D. Jimenez. CIGS manufacturing: Promises and reality. // J.Photovoltaics International. 2013. P. 76 – 85.

ДИАТОМИТОВЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯТОРЫ С РИСОВОЙ ШЕЛУХОЙ В КАЧЕСТВЕ ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Е. Е. Дильмухамбетов*, П. И. Уркимбаева, А.С. Еркин, Т. Т. Толебаев

*Казахский национальный аграрный университет, 050010, Казахстан,
Алматы, пр.Абая, 8, тел./факс: +7(727)2620182 e-mail: esen.dil@yandex.ru*

Диатомит, как природный теплоизолятор, нашел широкое применение в производстве теплоизоляционных материалов и изделий как в обжиговом, так и в безобжиговом вариантах. В качестве выгорающих добавок при обжиге диатомитовых изделий обычно используют древесные опилки. В последние годы практический интерес представляет рисовая шелуха, как возобновляемое растительное сырье для получения ценных продуктов – карбонизированных адсорбентов, аморфного кремнезема, носителей катализаторов и др. Рисовая шелуха нашла применение и как выгорающая добавка в экспериментальном производстве поризованных кирпичей и изделий [1].

Целью настоящей работы является установление возможностей использования рисовой шелухи в качестве выгорающих добавок в теплоизоляционных изделиях на основе казахстанского диатомита.

Определения физико-механических характеристик выполнялись на кубических образцах размерами 2х2х2 см и цилиндрических образцах диаметром 45мм и высотой 40мм. Теплоизоляционные сухие смеси готовились при различных соотношениях молотых диатомита и рисовой шелухи, а в качестве армирующего компонента в смеси добавлялось базальтовое волокно. После затворения водой в соотношении 1:1 к сухой массе изготавливались изделия. Термообработка образцов выполнялась двухступенчато в муфельной печи при температурах 400⁰С и 700⁰С с временем выдержки 3 часа при каждой температуре.

На рисунке 1 показаны снимки микропористой структуры диатомита Мугоджарсокого месторождения (Казахстан), полученные на сканирующем электронном микроскопе. Как видно из рисунка, размеры регулярных пор варьируются от 100 до 1000нм. Эти результаты согласуются с известными представлениями о диатомите как природном нанопористом материале. Химический состав казахстанского диатомита в пересчете на содержание оксидов в % масс следующий: SiO₂-80,2; Al₂O₃ - 10,4; Na₂O-0,93; H₂O-1,4; MgO-1,26; CaO-0,48; FeO-0,48; TiO₂ -0,62; SO₂ - 0,19; ClO₂-1,4. Следует отметить, что при обжиге рисовой шелухи неорганический остаток до 85% состоит из оксида кремния.

Определены параметры линейной воздушной и огневой усадки изделий, составляющие 2-5%.

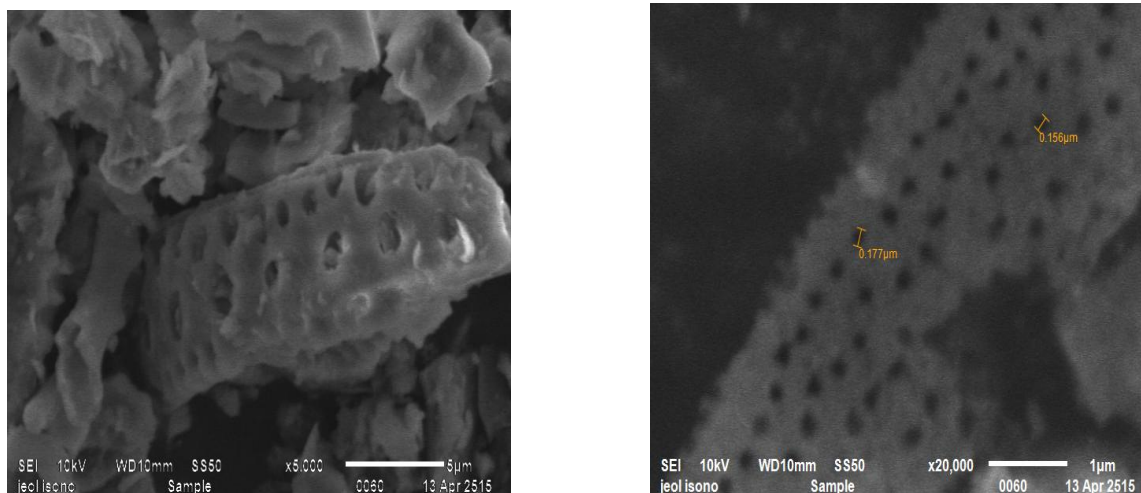


Рисунок 1. Микро- и нанопористая структура диатомита

Армирующий компонент - базальтовое волокно уменьшает линейную усадку изделий до менее чем 1%. Установлено, что плотность образцов после обжига находится в пределах 0,34-0,52 г/см³ в зависимости от содержания рисовой шелухи в исходных составах. При этих значениях плотностей пределы прочности на сжатие составляют от 0,4 до 1,3 Мпа. Допустимые значения прочностей на сжатие 1 Мпа и выше достигаются при плотности обожженного материала 0,4 г/см³.

Таким образом, основные физико-механические параметры теплоизоляционных материалов на основе диатомита Мугоджарского месторождения с использованием рисовой шелухи в качестве выгорающей добавки по своим значениям удовлетворяют техническим требованиям для диатомитовых теплоизоляторов.

Литература

1. Ефремова С. В. Рисовая шелуха как возобновляемое сырье и пути её переработки. Российский химический журнал, 2011, Т.LV, №1, с. 57-62

УДК 502.51

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И АКВАТОРИЙ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

* Е.А. Иванова¹, Е.С. Лобакова², Д.А. Санджиева¹, Г.А. Дольникова²,
А.Г. Дедов¹

1. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

*119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1 dedov.a@gubkin.ru
+7(499)-507-82-79*

*2. Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119234, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12.*

Проблемы охраны окружающей среды являются актуальными как во всем мире, так и, прежде всего, в нашей стране, которая добывает, транспортирует и перерабатывает нефть, а также располагает весьма значительным комплексом химической промышленности, что в совокупности оказывает существенную нагрузку на окружающую среду. Современные технологии очистки воды являются многоступенчатыми и включают в себя механические, физико-механические, физико-химические, химические и биологические методы очистки, каждый из этих методов имеет свои недостатки и ограничения, в связи с этим практически всегда приходится использовать комплекс методов, что делает такие технологии сложными и дорогостоящими. К недостаткам широко используемых на сегодняшний день технологий следует отнести то, что механические, физико-химические и физико-механические методы позволяют лишь извлечь поллюанты из воды, но не решают задачу их безопасного уничтожения, превращая использованные для очистки вод материалы в источник вторичного загрязнения окружающей среды. Химическая очистка связана с использованием небезопасных химикатов, которые сами по себе представляют угрозу для окружающей среды. Создание безопасных и безотходных технологий очистки сточных вод и акваторий на основе новых биокomпозитных материалов, является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка биокomпозитных материалов (БКМ) для безотходной очистки сточных вод и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на акваториях, применение которых приведет к уменьшению и предотвращению загрязнения окружающей среды

Были синтезированы биокomпозитные материалы на основе полимерных матриц различной химической природы с инкорпорированными растительными фрагментами и иммобилизованными ассоциациями бактерий-деструкторов углеводов, которые способны вести биodeградацию углеводов с образованием экологически безопасных

продуктов. Очистка сточных вод или акваторий биокompозитным материалом позволяет проводить процесс, сводя к минимуму загрязнение обрабатываемых вод клетками бактерий. БKM способных не только сорбировать углеводороды, но и деградировать их до экологически благоприятных веществ, решая тем самым проблему утилизации отработанных сорбционных материалов.

Была выполнена оценка эффективности созданных БKM, а также проведен сравнительный анализ эффективности полученных БKM и свободноживущих ассоциаций бактерий в процессах биодеструкции углеводородов. Были проведены эксперименты по биодegradации ряда индивидуальных н-алканов ($C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$) в модельной смеси (МС). Суммарная концентрация н-алканов составляла 600 мг/л, что соответствует средней концентрации нефтепродуктов в сточных водах предприятий нефтегазовой отрасли. В результате биодegradации алканов БKM через 168 ч концентрация пентадекана и гексадекана составляла всего 1,5%, а октадекана - 2% от исходной, в то время как в присутствии свободной ассоциации бактерий концентрация пентадекана составляла 15%, гексадекана - 25%, а октадекана – 60% от исходной (рис 1).

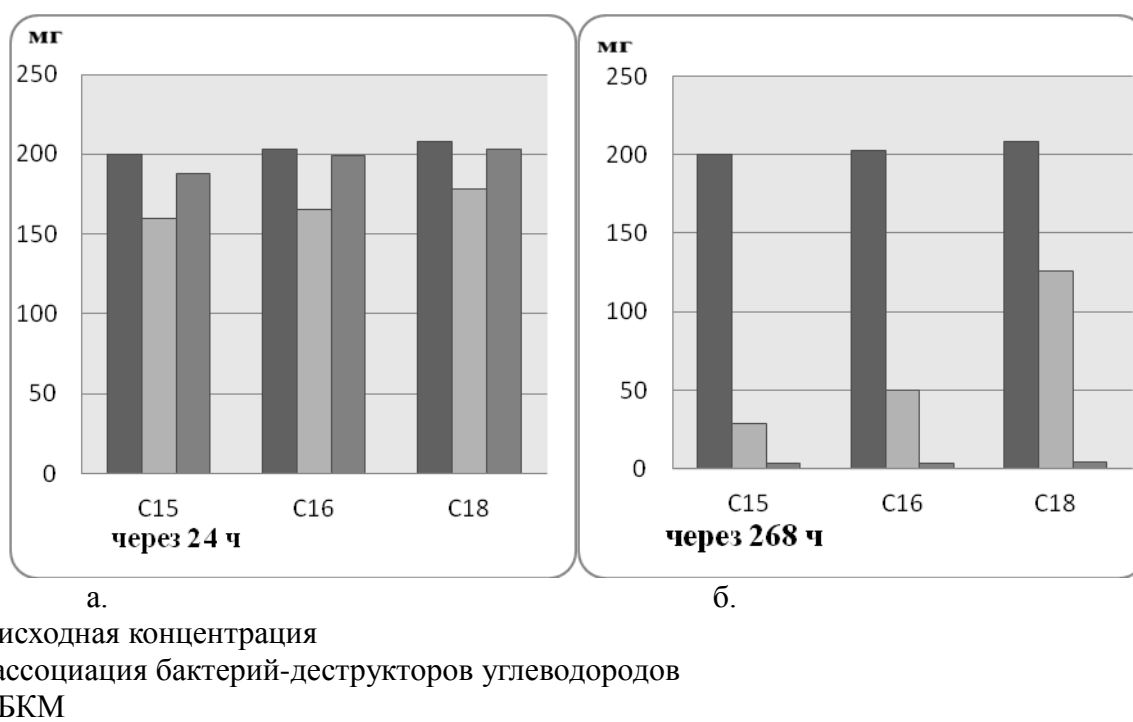


Рис. 1 (а, б) - Остаточная концентрация индивидуальных углеводородов ($C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$) в МС в процессе ее очистки свободными бактериями и БKM через 24 ч и через 168 ч, соответственно.

Таким образом, было показано, что БKM проявляют высокую активность в процессах биодegradации углеводородов в водной среде, при этом их эффективность выше, чем свободных ассоциаций бактерий-деструкторов углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-12214), МОН РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований»(№1422) ОАО «Газпром» (договор № 2215-0800-10-2).

Литература:

1. Патент РФ № 2469787; опубл. 20.12.2012. Бюл. № 35.
2. Патент РФ № 2011145698; опубл. 20.05.2013. Бюл. № 14.
3. Патент РФ № 2528863; опубл. 20.09.2014. Бюл. № 26.
4. Положительное решение по заявке на патент РФ № 2013125541/05 от 03.06.2013.

LOW-COST SORBENTS WITH PHOTOCATALYTIC PROPERTIES FOR TO SIMULTANEOUS REMOVAL OF NH_4^+ AND H_2PO_4^- AND Ni^{2+}

Z.Ch. Kadirova, Z. Ruzieva, Sh. Elova, R.V. Mkrtchyan*

*Tashkent Institute of Chemical Technology, Navoi str. 32, Tashkent,
Uzbekistan, Tel/Fax +998712449248, E- mail:mk_hripsime@mail.ru*

This work reports on the preparation of highly efficient and low-cost inorganic sorbents in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C-A-S-F) system from spent alumina catalyst from the Shurtan Gas-Chemical Complex (A), steel converter slag from the Bekabad Metallurgical Company, Uzbekistan (S) and Almalyk phosphogypsum (F), Angren kaolin (K). For the purpose of evaluation of adsorption ability for different pollutants, e.g., nickel ions (as representative heavy metal), phosphate ions (as representative harmful oxyanion), and ammonium ions (as representative harmful cations), the prepared FK and AS samples were subjected to the adsorption experiments.

The low-cost inorganic materials were prepared by thermal activation, combined in different ratios at temperatures ranging from 500 to 1000 °C. The resulting samples are denoted as $AxSy-T$ and $FxKy-T$ where A – spent alumina catalyst, S – slag from the Bekabad Metallurgical Company, F – phosphogypsum, K – kaolin, x and y – mass ratios of starting materials, and T – calcination temperature. For example, $F3K7-600$ sample has the 30:70 mass ratio(%) of phosphogypsum and kaolin, and calcination temperature is 600 °C. The objective of the present work is to study the effect of mass ratio of initial raw materials and calcination temperature on the adsorption ability of the sorbents with the purpose of selecting the best samples. The sorption data are presented in Table, the microstructure of starting materials are shown in Fig.1, the kinetic data are shown in Fig.2.

Table Sorption parameters in the sorption of Ni^{2+} , PO_4^{3-} , NH_4^+

Sample	Sorbate	Langmuir				Freundlich		
		Q_0 (mmol/g)	b (l/mmol)	R^2	ΔG (kJ/mol)	K_F (mmol/g)	n	R^2
A0S10-500	Ni^{2+}	2.03	25.41	0.9989	-4.98	5.14	1.75	0.9601
A0S10-900	PO_4^{3-}	2.09	3.21	0.9599	-3.96	1.61	2.26	0.9912
A7S3-1000	NH_4^+	1.38	3.17	0.9849	-3.95	0.93	1.91	0.9961
F0K10-600	Ni^{2+}	0.31	6.25	0.9577	-4.29	0.28	2.34	0.9907
F10K0-1000	PO_4^{3-}	1.56	3.33	0.9062	-3.98	1.09	1.90	0.9964
F3K7-500	NH_4^+	1.42	3.89	0.9936	-4.05	1.03	1.75	0.9913

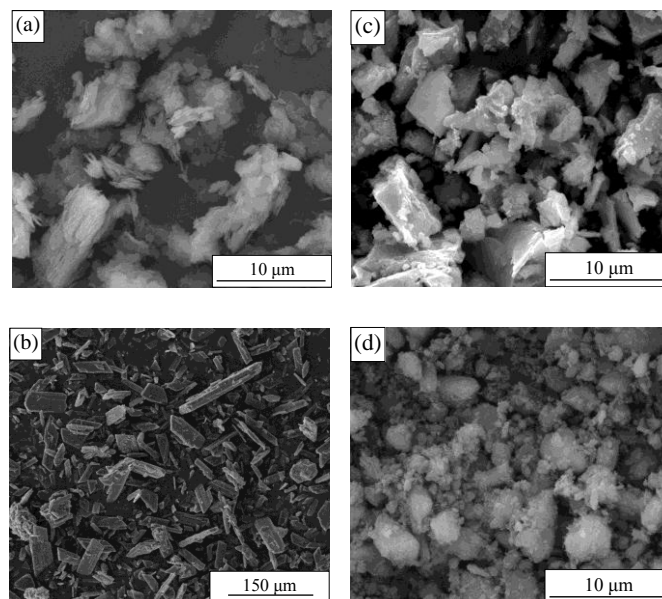


Fig. 1. SEM micrographs of Angren kaolin (a) and Almalyk phosphogypsum (b), converter slag (c) and spent alumina catalyst (d).

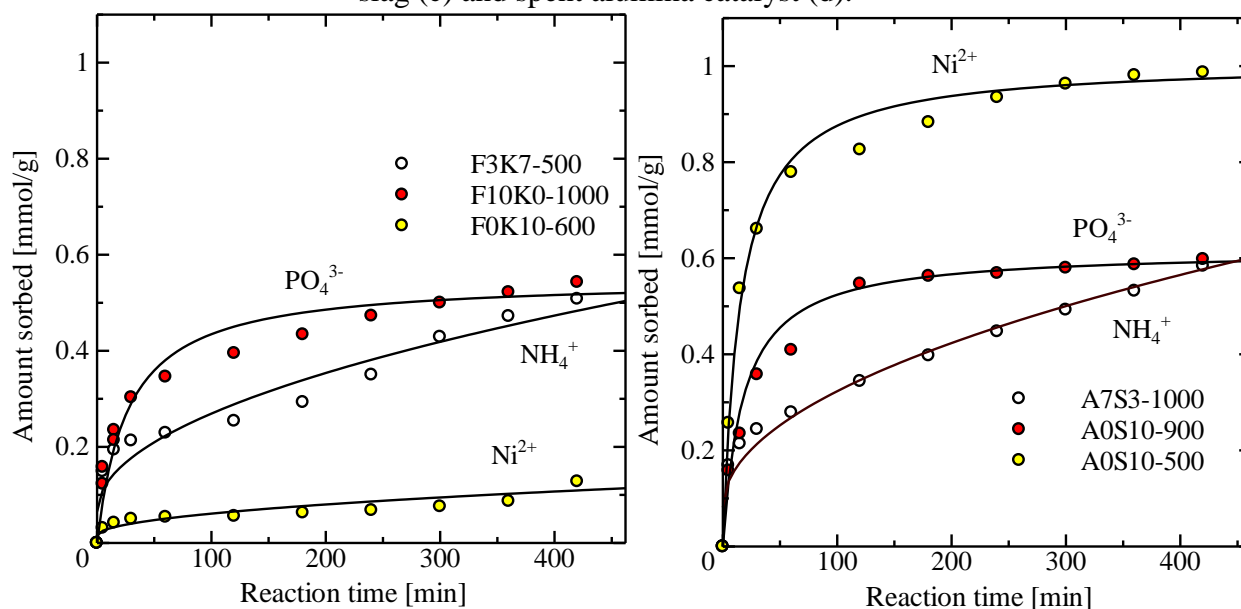


Fig. 2. Changes in the amount of Ni^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ of as a function reaction time. Lines are calculated from the 2nd order kinetic model.

The sorption capacities of the F-K samples in order $\text{PO}_4^{3-} > \text{NH}_4^+ \gg \text{Ni}^{2+}$, and A-S samples in order $\text{PO}_4^{3-} > \text{Ni}^{2+} > \text{NH}_4^+$. The main uptake mechanisms for Ni^{2+} are attributed to an ionic substitution for Ca^{2+} and the precipitation of hydroxide. The uptake mechanisms for PO_4^{3-} ions are the precipitation of Ca phosphate and chemisorption on the Al_2O_3 and Fe_2O_3 . The uptake mechanisms for NH_4^+ ions are the sorption on SiO_2 surfaces. Since, these materials showed little increasing of pH after the treatments, they can be considered as suitable for actual water treatment.

УДК 678.4.04

РАЗРАБОТКА ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ ОЛИГОМАЛЕИМИДАМИ ЭПОКСИКОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ

Э.Т. Крутько*, М.В. Журавлева, Т.А. Жарская, А.А. Волчков

*Белорусский государственный технологический университет 220050,
Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а
Тел/факс (017)327-57-38, ela_krutko@mail.ru*

На основе эпоксидиановых композиций, включающих полифункциональные реакционноспособные мономолекулярные, олигомерные и полимерные соединения, получают различные композиционные материалы, в том числе и термореактивные пленкообразующие для покрытий, формируемых на различных субстратах. Известно, что эпоксидиановые смолы хорошо совмещаются с поливинилацетатными, поливинилхлоридными, с мочевино-, меламино- и фенолформальдегидными, полиэфирными, алкидными и полисульфидными смолами, давая покрытия на различных субстратах с высокими защитными характеристиками. На основе модифицированных эпоксидиановых смол готовят лакокрасочные материалы не только традиционные органорастворимые, но и более перспективные: неводные и водные дисперсии, водоразбавляемые системы, материалы с высоким содержанием сухого остатка, порошковые краски. Эксплуатационные свойства покрытий, формируемых из них, обуславливаются строением образующейся в слое полимера трехмерной сетки. Она, в свою очередь во многом определяется характером и глубиной протекания химических реакций в олигомерной системе эпоксидианового пленкообразователя.

Нами изучена возможность создания пленкообразующих эпоксидиановых органорастворимых композиций с использованием имидосодержащих модификаторов – олигогидроксималеимидофенилена (ОГМИФ), олигоаминомалеимидофенилена (ОАМИФ). Имидосодержащие олигомеры синтезировали путем взаимодействия малеинового ангидрида с олигогидроксиаминофениленом и олигоаминофениленом, получаемыми конденсацией п-аминофенола и п-фенилендиамина соответственно в присутствии п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Образующиеся на первой стадии синтеза, олигоамалеамидокислоты имидизовали химическим способом путем обработки ее имидизирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида, бензола и катализатора.

Олигоимиды хорошо растворимы в диметилформамиде, этилцеллозольве и совмещаются с эпоксидиановой смолой ЭД-41р, отверждаемой полиамидной смолой.

Имидосодержащие эпоксидиановые системы стабильны при хранении, образуют эластичные, химически- и водостойкие покрытия с высокой адгезией к различным материалам.

В этой связи представлял значительный интерес механизм формирования сетчатой структуры эпоксидиановой смолы в присутствии имидосодержащих модификаторов ОМИГФ, ОАМИФ.

При составлении лаковых имидосодержащих эпоксидиановых композиций использовались: эпоксидиановая смола Э-41р (ТУ 6-10-607-78), среднемолекулярная масса (900-2000), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу – 6,8-8,3%; в виде 66%-го раствора в смеси ксилола и ацетона (4/3). Отвердитель – раствор полиамидокислоты в ксилоле.

Подготовку субстратов для формирования покрытий осуществляли по ГОСТ 8832. Твердость покрытий определяли на специальных стеклянных пластинах размером 90x120 мм, толщиной 1,2-2,0 мм. Эластичность покрытия при изгибе определяли на пластинках из черной жести размером 20x150 мм и толщиной 0,25-0,32 мм (ГОСТ 13345). Остальные показатели на пластинах из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523) размером 70x150 мм и толщина 0,8-1,0 мм. Предварительно стеклянные и стальные пластины тщательно обрабатывали ацетоном.

Имидосодержащие эпоксидиановые композиции наносили из растворов олигомеров на подложки аппликатором. Процесс отверждения проводили при 110°C в течение 120-140 минут. После отверждения толщина покрытий составляла 20-30 мкм. Свободные пленки для ИКС-, ТГА, электроно-микроскопического исследований получали отслаиванием адгезированных покрытий со стеклянных и металлических подложек. Твердость покрытий определяли по ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, ударную прочность – по ГОСТ 4765. ИК – спектры снимали на ИК- Фурье спектрометре NEXUS.

Общий принцип отверждения эпоксидиановых лакокрасочных покрытий предполагает взаимодействие эпоксидных и гидроксильных групп эпоксидиановой смолы с гидроксильными, карбоксильными, амино- группами модифицирующих соединений.

В результате активного взаимодействия находящихся в системе олигомера реакционноспособных групп (эпоксидных, гидроксильных в эпоксидной смоле, концевых аминогрупп в полиамидном отвердителе, гидроксильных, амино- и малеимидных – в модификаторах- олигоимидах) в полимерной пленке формируются сшитые структуры различной природы.

Как показали ИК-спектроскопические исследования в процессе отверждения имидосодержащих эпоксидиановых покрытий все эпоксидные группы расходуются, независимо от содержания в композициях модификаторов – олигомеров.

Так в ИК-спектрах образцов пленок покрытий наблюдались пики в области длин волн 828, 1182, 1510 см^{-1} , характерные для групп и связей, имеющих и формирующихся в ходе отверждения эпоксидных соединений, но пика в области 920 см^{-1} , характерного для колебаний эпоксидного цикла в ИК спектрах не зафиксировано. Это является свидетельством того, что все эпоксидные группы полностью вступили во взаимодействие в процессе отверждения по видимому с концевыми аминогруппами полиамида, а также с гидроксильными и аминогруппами модификаторов.

Свидетельством усиления «сшивки» в системе имидосодержащего эпоксидианового олигомера в процессе формирования покрытий являются улучшение эксплуатационных характеристик полимерного слоя адгезии его к стеклянным и стальным подложкам.

УДК 54-161.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Р.В. Мкртчян*, М.Х. Арипова, Досмухамедов Т.В.

Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан, Ташкент, ул. Навои, 32, тел./факс +998712449248, e-mail: mk_hripsime@mail.ru

В Узбекистане имеется обширная сырьевая база для получения стекол различного назначения на основе природного сырья и отходов промышленности. Вовлечение в производство отходов промышленности является актуальной задачей.

Исследованы области стеклообразования и синтезированы стекла на основе некоторых видов природного сырья Узбекистана и отходов промышленности. В качестве природного сырья использованы доломит Гузарского месторождения, кварцевый песок Майского месторождения, пегматит месторождения Ингичка, мел, а также использованы сталеплавильный шлак Бекабадского Узметкомбината и зола Ангренской ТЭС (табл. 1).

Таблица 1

Шихтовый состав синтезированных стекол

Компоненты	Индекс состава								
	на основе сталелитейного шлака								
	ПШ-1	ПШ-2	ПШ-4	ПШ-5	ПШ-6	ПШ-9	2Ш-1	2Ш-2	2Ш-3
Пегматит	60	50	30	60	50	60			
Шлак	40	50	70	40	50	40	50	60	50
Сода	3	3	3	5	5	8			
Доломит							20	20	30
Отход стекла							30	20	20
	на основе золошлака ангренского ТЭС								
	ЗД-1	ЗД-2	ЗД-3	ЗД-4	ЗМ-1	ЗМ-2	ЗМ-3	ЗМ-4	
Золошлак	70	65	60	60	70	65	60	60	
Доломит	15	20	25	30					
Сода	15	15	15	10	15	15	15	10	
Мел					15	20	25	30	
	на основе природного сырья								
	ПМ-1	ПМ-2	ПМ-3	ПМ-5	ПМ-6	Д-1	Д-3		
Пегматит	75	70	65	70	65				
Мел	20	25	30	25	30				
Доломит	5	5	5	5	5	20	15		
Кварцевый песок						60	65		
Сода	1	1	1	3	3	20	20		

Полученные стекла обладают способностью к самопроизвольной кристаллизации (табл. 2). Исследованы ИК спектры синтезированных стекол [1]. ИК спектры стекол, проявляющих способность к самопроизвольной кристаллизации, характеризуются меньшей структурированностью в области частот 600-800 см⁻¹. Можно предположить, что образующаяся структурная сетка является энергетическим барьером, препятствующим процессам кристаллизации в стеклах составов на основе полевых шпатов (ПМ) и доломита (Д).

Таблица 2. Кристаллизационная способность синтезированных стекол

Индекс стекла	Температура, °С			
	750	850	900	1000
ПШ-1	–	+	+	+
ПШ-2	–	–	–	+
ПШ-4	–	–	+	+
ПШ-5	–	+	+	+
ПШ-6	–	–	–	+
ПШ-9	–	+	+	+
2Ш-1	–	–	+	+
2Ш-2	–	–	+	+
2Ш-3	–	–	+	+
3Д-1	–	–	+	+
3Д-2	–	–	+	+
3Д-3	–	–	+	+
3Д-4	–	+	+	+
3М-1	–	–	+	+
3М-2	–	+	+	+
3М-3	–	+	+	+
3М-4	–	–	–	–
ПМ-1	–	–	–	–
ПМ-2	–	–	–	–
ПМ-3	–	–	–	–
ПМ-5	–	–	–	–
ПМ-6	–	–	–	–
Д-1	–	–	–	–
Д-3	–	–	–	–

Синтезированные стекла представляют интерес для получения цветных стекол, глазурных покрытий на строительных изделиях, теплоизоляционных и стеклокристаллических изделий различного назначения.

1. Мкртчян Р.В., Арипова М.Х., Досмухамедов Т.В. ИК спектроскопическое исследование стекол на основе природного сырья и отходов промышленности // Химия и химическая технология. – Ташкент. – 2015, № 3. – С. 10-14.

НОВЫЕ МЕДЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

А.А. Силаева *, А.В. Варанкин, А.И. Лукьянскова, М.Ю. Квасников

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д.9, 84999789587, * silushka92@mail.ru*

Часто в различных отраслях промышленности необходимо получать покрытия на сложнопрофильные изделия. Наилучшим методом, обеспечивающим равномерное нанесение лакокрасочного материала и получение коррозионностойких покрытий, является электроосаждение. Процесс проводится в водных растворах полиэлектролитов без присутствия органических растворителей [1]. Так как метод катодного электроосаждения технологически схож с электролитическим осаждением металлов, формирование металлополимерного покрытия возможно в ходе совмещения этих процессов [2].

Нами были получены металлополимерные покрытия, на основе никелевого, цинкового и медного электролитов. Такие покрытия сохраняют достоинства полимерного покрытия и при этом обладают новыми, нетипичными для полимерных покрытий свойствами, обычно присущими металлическим покрытиям, такими как твердость и прочность [3].

Медь-полимерные покрытия, были получены путем постепенного введения раствора ацетата меди II с концентрацией $5,5 \cdot 10^{-3}$ г/л в раствор полимерного электролита-пленкообразователя с рабочей концентрации 9-15%, представляющего собой эпоксиаминный аддукт с блокированными изоцианатными группами [1]. В потенциостатическом режиме в течение 120 с проводили окраску стальных пластин при температуре $T=30^{\circ}\text{C}$ и pH 4,5-5,5. Для композиций с различной концентрацией медного электролита провели выбор оптимального напряжения и изучили свойства полученных покрытий, по стандартным методикам ГОСТа. Известно, что медь обладает высокой теплопроводностью, поэтому ожидали повышенной теплопроводности для медь-полимерных покрытий. Действительно, теплопроводность медь-полимерных покрытий превзошла полимерные покрытия в два раза.

Свойства медь-полимерных покрытий в сравнении с полимерными покрытиями представлены в таблице 1.

Таким образом, были получены покрытия с высокой адгезией, а также повышенной твердостью, при неизменной прочности на изгиб.

Таблица 1. Свойства покрытий

Свойства	Полимерное покрытие	Медь-полимерное покрытие
Толщина, мкм ГОСТ Р 51694-2000	23-25	10-15
Адгезия, балл ГОСТ 15140	1	1
Прочность на изгиб, мм ГОСТ Р 52740-2007	1	1
Сопротивление удару, кг*с/см ГОСТ Р 53007-2008	70	100
Твёрдость по карандашу ГОСТ Р 54586-2011	3-4Н	5-7Н
Микротвёрдость, Н/м ² ГОСТ 9450-76	25,07	39,15
Теплопроводность, Вт/м·К	0,95	1,8

Для исследования состава и структуры покрытий были проведены физико-химические исследования. С помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа установили, что в покрытии присутствует медь в количестве до 2,7%. Морфологию покрытий исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 1).

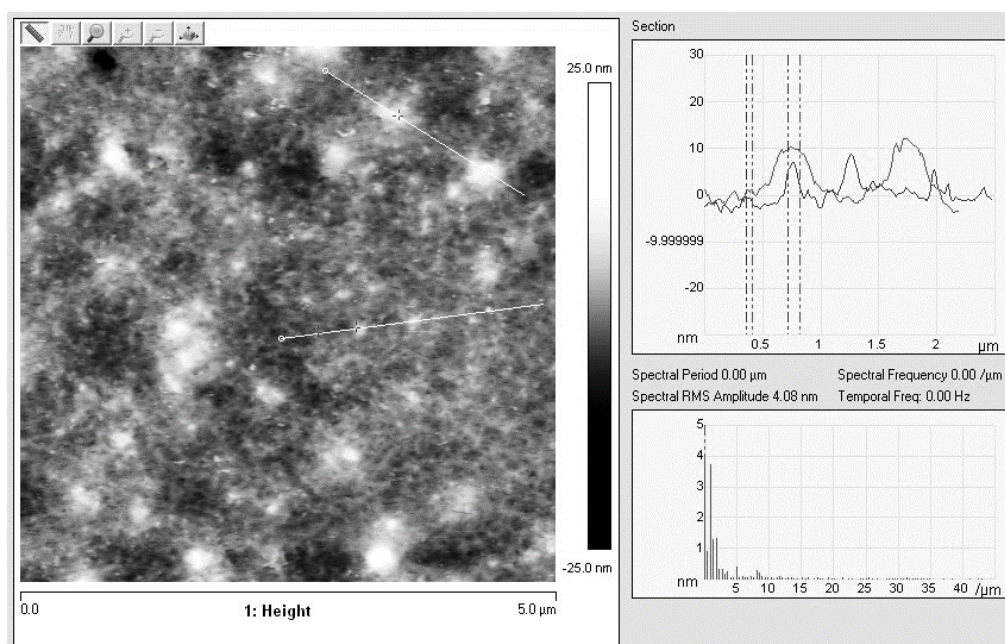


Рисунок 1. Результаты атомно-силовой микроскопии

Выяснили, что в покрытии присутствуют наноразмерные образования, что, предположительно, обусловлено введением в полимерную матрицу частиц меди. Такая структура может являться причиной проявления покрытием повышенной твердости, при неизменной гибкости.

Для выяснения влияния меди на процесс термоотверждения покрытия исследовали полимерное и медь-полимерное неотверждённые покрытия методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2).

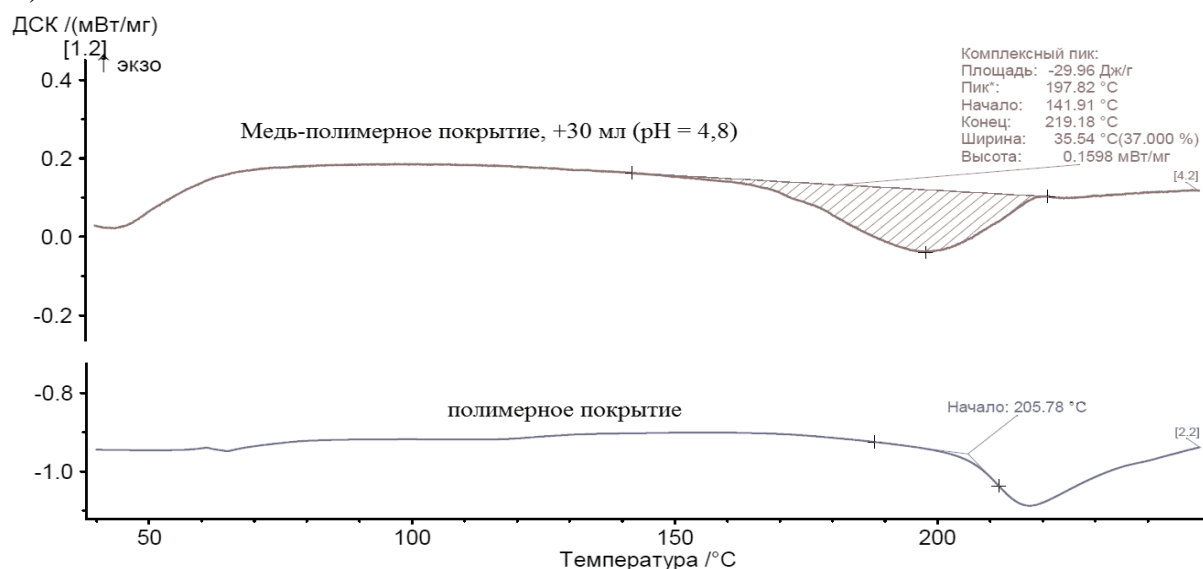


Рисунок 2. Кривые дифференциально сканирующей калориметрии

На рисунке видно, что в сравнении с полимерным покрытием процесс термоотверждения медь-полимерного покрытия начинается на 60°C раньше. Это может быть объяснено каталитическим действием наноразмерных частиц меди на процессы образования трёхмерной сетки. Также этим можно объяснить высокие значения гель-фракции у медь-полимерных покрытий, в отличие от полимерных.

Таким образом, нами были получены новые медь-полимерные покрытия, причем в условиях их нанесения на подложке формируется наноразмерная структура, что обуславливает особые свойства покрытий. Большое значение в данном случае имеет повышение теплопроводности покрытий. Это может позволить найти новые области применения для покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения.

Литература

1. Krylova I.A. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century // Progress in Organic Coating, 2001. Vol.42, P.119-131.
2. Квасников М.Ю. и др. Получение металлополимерных покрытий сочетанием в одном технологическом процессе электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водоразбавляемых олигомерных полиэлектролитов// Химическая промышленность сегодня, 2014. №2. С. 51-56
3. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочное издание. – Металлургия, 1985.

ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АРАГОНИТОВОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

**А. А. Фирер, М. А. Вартанян*, Е. С. Полутина, М. М. Киселев,
С. В. Кирсанова**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9, council@muctr.ru*

Арагонитом называют метастабильную полиморфную модификацию карбоната кальция. Это вещество выделяется в виде игольчатых кристаллов и может служить для повышения биосовместимости биомедицинских материалов, поскольку обладает способностью срастаться с костью и, в конечном счете, заменяться костной тканью [1, 2]. Анализ литературных данных указывает на то, что существует несколько основных методов получения арагонита: (а) выделение из морской воды [3]; (б) обработка раковин моллюсков и коралловых экзоскелетов [3, 4]; (в) наиболее распространенный – синтез арагонита в растворе (называемые методы «мокрой химии») [5 – 7].

В качестве исходных реагентов здесь выступают водорастворимые кальций- (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и карбонатсодержащие соединения (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Также часто вводят добавки для снижения агрегации, увеличения седиментационной устойчивости частиц (желатин [6], полиакриловая кислота [7]) и поддержания pH на уровне 7 – 8, необходимом для образования арагонитовой фазы карбоната кальция (NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Цель настоящего исследования – выбор методики получения арагонитовой фазы карбоната кальция, отработка условий ее получения и исследование свойств полученного материала. Принимая во внимание биогенный характер арагонита, в качестве рабочей гипотезы в работе приняли возможность его количественного синтеза с использованием мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (в частности, как это предложено в работах [5, 6]) и карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Для достижения поставленной цели решали следующие задачи: выбор способа получения арагонита, исходя из количественного выхода и характеристик продукта; определение зависимости свойств полученного арагонита от условий синтеза и отработка точного режима синтеза арагонита; изучение свойств полученного материала.

Для решения поставленных в работе задач определяли влияние на свойства продукта таких технологических параметров, как вид и соотношение компонентов реакционной смеси, температура и

длительность термостатирования, а также старение осадка в маточном растворе.

Исходя из литературных данных для синтеза арагонита рассмотрели ряд составов на основе CaCl_2 , применив в качестве карбонатсодержащего компонента мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и их смеси в мольном соотношении 1:2 и 2:1. Для получения рабочего раствора использовали реагенты квалификации не ниже «хч», исходные вещества смешивали в виде порошков и растворяли в воде с тем расчетом, чтобы получился раствор с концентрацией 0,25 моль/л по CaCl_2 и 0,75 моль/л по азотистому соединению. Полученные растворы термостатировали при температуре 90 – 100 °С с шагом 5 °С, продолжительность выдержки составляла от 60 до 120 мин. с шагом 15 мин. Выход продукта оценивали весовым методом; чтобы определить, как старение осадка в маточном растворе влияет на процесс фазообразования, термостатированные в течение 120 мин. растворы рабочей концентрации выдерживали при комнатной температуре в течение 7 сут.

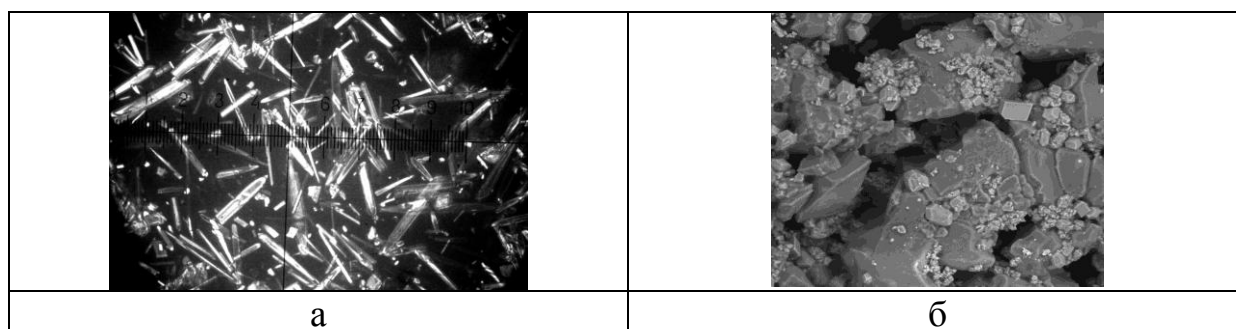
Фазовый состав продуктов синтеза определяли методами технической петрографии и рентгенофазового анализа (РФА), полученные результаты хорошо согласуются. Микроструктуру порошков описывали методами технической петрографии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбранные реагенты, за исключением мочевины, обеспечивают получение целевого продукта – арагонита, при этом для всех рассмотренных составов выход продукта с учетом возможных потерь достигал 55 – 65 % и сохраняется практически постоянным (наименьшее значение отмечено для смеси карбонат : мочевины = 1:2, что связано, по-видимому, с разложением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и удалением CO_2 из зоны реакции). В случае применения мочевины, вопреки данным работы [5], выход арагонита имеет качественный характер, по всей видимости, образование карбоната кальция связано с присутствием в реактиве $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ примеси карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Фазовый состав продуктов синтеза в наибольшей мере зависит от содержания $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, а их микроструктура – от продолжительности термостатирования; влияние температуры термостатирования на состав и свойства продукта выражено слабо. Так, для всех рабочих составов осадок арагонитовой фазы образовывался во всем температурном интервале, с повышением температуры отмечалось повышение степени кристалличности продукта и образование вторичной фазы кальцита; следует отметить, что наибольший выход продукта удалось получить при температуре 95 °С, а при 100 °С осадок образовывался в следовых количествах.

В то же время, с увеличением продолжительности термостатирования (температура 95 °С) для всех составов наблюдался рост

кристаллов арагонитовой фазы (от размеров $\ll 1$ мкм до 5 – 12 мкм, рис.1), при большой длительности выдержки происходило ее перерождение и накопление фазы кальцита.



Структура продуктов синтеза: а) после термостатирования в течение 90 мин. в отсутствие мочевины (40 ×); б) после старения в маточном растворе (мольное соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1:2$; 6000 ×)

Изменение содержания мочевины при одинаковой продолжительности термостатирования оказывает преимущественное влияние на распределение кристаллов арагонитовой фазы по размерам, а также на образование фазы кальцита. Известно, что данное соединение обладает гидротропным действием и способно модифицировать структуру воды, этим, по-видимому, объясняется тот факт, что при использовании чистого карбоната аммония уже после термостатирования в течение 60 мин. образовывалось не более 60 мас. % арагонита (размер кристаллов до 8 мкм), одновременно в виде самостоятельной фазы выделялся кальцит (размер кристаллов 10 – 12 мкм), а через 120 мин. арагонит в пробе полностью отсутствовал. По мере замещения карбоната аммония мочевиной устойчивость арагонитовой фазы в процессе термостатирования возрастает: для смеси с мольным соотношением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 2:1$ кристаллы кальцита в пробе наблюдались не ранее, чем через 90 мин. от начала выдержки, а при соотношении азотистых компонентов, равном 1:2, заметное нарастание фазы кальцита происходило не ранее, чем через 105 мин. от начала выдержки. В обоих случаях фаза кальцита выделялась в виде ультрадисперсных кристаллов по периферии зерен арагонита и очевидно, образовывалась в результате его перерождения.

В то же время присутствие мочевины не оказывает видимого эффекта на фазовый состав продуктов синтеза при их старении в маточном растворе. Для всех рабочих составов на 7-8 сутки наблюдалось полное перерождение осадка в кальцит (форма кристаллов изометрическая, средний размер от 8 до 10 мкм; присутствовали отдельные кристаллы, имевшие размер до 20 мкм; см. рис. 2).

Выводы:

1. Показано, что выбранный способ синтеза обеспечивает получение целевого продукта – арагонита с выходом не менее 60 % от теоретического.

2. Наиболее значительное действие на фазовый состав продуктов синтеза оказывает содержание $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, а на их микроструктуру – продолжительность термостатирования, влияние температуры термостатирования на состав и свойства продукта выражено слабо.

3. Выявлено, что вид и соотношение компонентов реакционной смеси определяет фазовый состав и микроструктуру «свежих» осадков, характеристики состаренных осадков от условий синтеза не зависят.

4. Установлено, что для получения максимального количества арагонитовой фазы карбоната кальция целесообразно частичное замещение карбоната аммония в составе реакционных смесей мочевиной до мольного соотношения $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1:2$, рекомендуемая длительность термостатирования при температуре не выше 95 °С не более 90 мин.

Список литературы

4. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Том 8. №1. С. 44 – 50.
5. Смирнова И. А., Беляков А. В., Вартамян М. А. Композиционные биоактивные материалы с керамической ячеистой матрицей // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ, 2011. Т. XXV. № 6 (122). С. 12 – 15.
6. Holcomb M., Cohen A. L., Gabitov R. I., Hutter J. L. Compositional and morphological features of aragonite precipitated experimentally from seawater and biogenically by corals // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009. № 73. P. 4166 - 4179.
7. Ковтун Н. Е., Ярыгин К. Н., Ярыгин Н. В. и др. Экспериментальная модель биокристаллизации арагонита в культуре ткани мантии моллюска // *Медицина критических состояний. Экспериментальная медицина*. 2008. № 2. С. 36 – 38.
8. Laifeng Wang, Ivan Sondi, Egon Matijevic. Preparation of Uniform Needle-Like Aragonite Particles by Homogeneous Precipitation // *J. Colloid and Interface Sci.* 1999. №218. P. 545 – 553.
9. A. Cuneyt Tas. Monodisperse Calcium Carbonate Microtablets Forming at 70°C in Prerefrigerated CaCl_2 – Gelatin – Urea Solutions // *Int. J. Applied Ceramic Technology*. 2009. Vol. 6. №1. P. 53 – 59.
10. Ouhenia S., Chateigner D., Belkhir M. A. a. o. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid // *J. Crystal Growth*. 2008. № 310. P. 2832 – 2841.

УДК 547.759.5; 544.473-039.63-386; 539.216.2

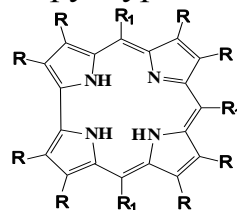
**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ВИТАМИНА В₁₂ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

Ву Тхи Тхао

*Институт макрогетероциклических соединений Ивановского
государственного химико-технологического университета, г. Иваново,
Россия*

E-mail: motlandenho_2012@mail.ru

Корролы – это тетрапиррольные макроциклические порфириноподобные соединения, содержащие прямую связь пиррол-пиррол, и имеющие углеродный скелет, сходный с витамином В₁₂. Структурно-электронные особенности корролов (H₃Cor) (рис.) и их



металлокомплексов (MCor), разнообразие строения и уникальные фотофизические и химические свойства макроциклов являются причиной перспективности их как катализаторов редокс-процессов, химических сенсоров в молекулярном распознавании малых молекул, активных центров наноматериалов для техники и медицины [1]. Корролы при образовании комплексов стабилизируют ионы металлов в необычных степенях окисления, поэтому MCor легко подвергаются внутримолекулярным окислительно-восстановительным превращениям, являясь *неинноцентными* лигандами [1, 2]. В данной работе были синтезированы и идентифицированы спектральными методами (ЭСП, ¹H ЯМР, MALDI MS) комплексы *мезо-* и *ундека-*замещенных корролов с Cu(III), Mn(III) и Mn(II), Co(III) и Co(IV), Fe(III) и Fe(IV).

Изучение реакции электровосстановления молекулярного кислорода методом ЦВА в присутствии исследуемых комплексов показало, что электрокаталитическая активность соединений зависит от природы лиганда. Активность, как правило, возрастает при его электронодонорном замещении, в частности, при переходе от нитро- и галоген- к незамещенным и метокси-замещенным соединениям и изменяется в ряду металлов: Cu < Co < Mn < Fe [2]. При этом MCor обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с лигандами и комплексами порфиринов, близкими по строению.

Одним из перспективных направлений является создание наноструктурированных тонкопленочных органических материалов на основе корролов, структурными и функциональными единицами которых будут двумерные или трехмерные наночастицы [3]. Поэтому нами были исследованы плавающие на поверхности раздела вода-воздух слои 5,10,15-трифенилкоррола и его комплексов из раствора в CH_2Cl_2 ($C=1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при различных исходных степенях покрытия поверхности (C_{face}). Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного М-монослоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия [3]. Впервые показано, что коррол, при определенных условиях, формирует стабильные монослои с *face-on*- и *edge-on* расположением молекул в двумерных наноагрегатах, структуру которых можно варьировать, изменяя условия формирования (поверхностное давление, температуру, рН субфазы и др.). Определены основные характеристики монослоев: размер наноагрегатов, интервал их существования по поверхностному давлению, сжимаемость слоя и др.

Таким образом, выраженные каталитические свойства и способность к образованию стабильных мономолекулярных наноструктурированных слоев, обладающих каталитическими и другими практически полезными свойствами, делают эти порфириноиды одними из наиболее перспективных компонентов электродных наноматериалов.

Работа выполнена при поддержке Грантов РФФИ 15-13-00096 и РФФИ 15-42-03211-а, а также Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Aviv I., Gross Z. Chem. Commun, 2007, 1987-1999.
2. Березина Н. М., Ву Тхи Тхао, Каримов Д. Р., Кумеев Р. С., Кустов А. В., Базанов М. И., Березин Д. Б. Ж. общей химии, 2014, 84, No 4, 661–669.
3. Майорова Л. А. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, 2012, 382с.

Abstract

For the first time, floating nanostructured monomolecular layers of 5, 10, 15 – triphenylcorrole ($\text{H}_3\text{Ph}_3\text{Cor}$) were studied experimentally and theoretically as a perspective electrode nanomaterials. By the method of cyclic voltammetry electrochemical characteristics of $\text{H}_3\text{Ph}_3\text{Cor}$ were obtained. The influence of the nature of the metal and the functional substitution in macrocycle on the electrocatalytic activity of metallocorroles in the reduction of the molecular oxygen is established.

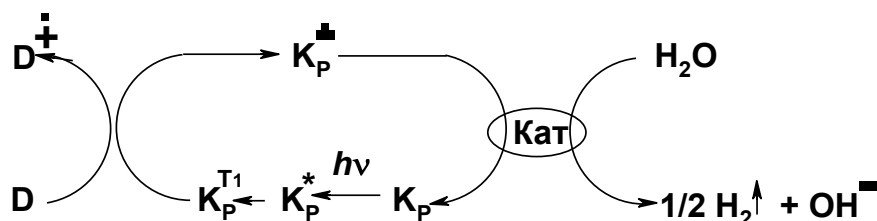
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ДО ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Я.С. Глухова, А.И. Поняев

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург
E-mail: Jancha@mail.ru, Ponyaev@technolog.edu.ru*

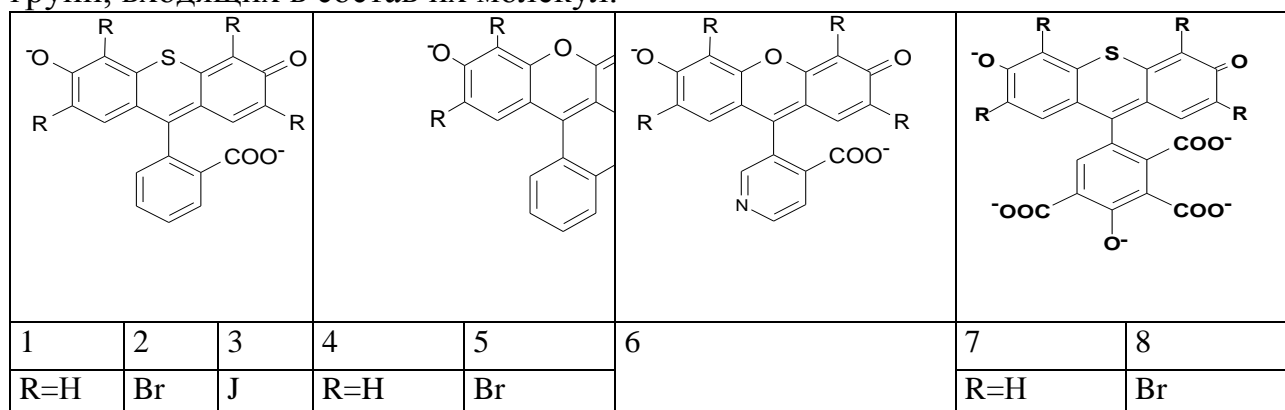
Фоторазложение воды является одним из привлекательных путей аккумуляции солнечной энергии и простейшей моделью природного фотосинтеза. А.Е.Шиловым с сотр. предложен каталитический цикл разложения воды до водорода, состоящий из сенсбилизатора (выполняет роль хлорофилла зеленых растений); переносчика электрона и металлического катализатора. В такой системе к красителю предъявляются значительные требования. Выбор таких красителей крайне ограничен, из-за жесткости предъявляемых к ним требованиям, как по линии фотофизических параметров (заселенность триплетного состояния), так и по линии фотохимических (способность к фотовосстановлению и отсутствие побочных необратимых фотохимических реакций), фотокаталитических (способность эффективно взаимодействовать с катализатором), электрохимических (достаточность потенциала). Кроме того, они должны обладать спектром поглощения в максимальной степени, использующим излучение Солнца, быть светостойкими в системе с восстановителем, катализатором и в водородной атмосфере.

Сенсбилизаторами фотокаталитического разложения воды до водорода оказались, в частности, ксантеновые красители, при использовании которых благодаря большому времени жизни анион-радикала можно отказаться от переносчика электрона на катализатор. В фотокаталитических системах разложения воды до водорода впервые исследован ряд принципиально важных ксантеновых красителей.



Эффективность сенсбилизации ксантеновыми красителями реакции фоторазложения воды определяется, главным образом, эффективностью образования триплетов и радикалов. Фотофизические параметры

ксантеновых красителей очень чувствительны к природе заместителей и групп, входящих в состав их молекул.



Показано, что замена атома кислорода в ксантеновом фрагменте на атом серы (1-3) увеличивает квантовый выход триплетов и фотоводорода.

Исследовано влияние компонент фотокаталитической системы на спектральные, люминесцентные, кинетические характеристики промежуточных продуктов и на фотокаталитическую активность.

Совокупность полученных данных позволила построить двухкомпонентную фотокаталитическую систему на основе тетрабромтиофлуоресцеина (2), который эффективно работал сотни часов с квантовой эффективностью 15%. На выход водорода влияет присутствие внутренних триплетных сенсбилизаторов, тяжелых атомов, поверхностно-активных веществ, некоторых редкоземельных ионов, органических растворителей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госзадание № 1789, соглашение 14.574.21.0002 идентификационный номер RFMEFI57414X0002) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-08-01425).

Abstract

The results of spectral and kinetic studies of new thioxanthene anionic dyes and kinetics of photocleavage of water into hydrogen in a homogeneous two-component photocatalytic system have been performed. It is shown that replacing the oxygen atom in xanthene moiety by a sulfur atom increases the quantum yield of triplet and photohydrogen. The data obtained allowed to construct a two-component photocatalytic system cleavage of water based on the tetrabromthiofluoresceine that effectively worked hundreds of hours to the initial quantum efficiency of 15%. Keywords: photocatalysis, xanthene dye, triplet state, ion.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ТЕРПЕНОИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

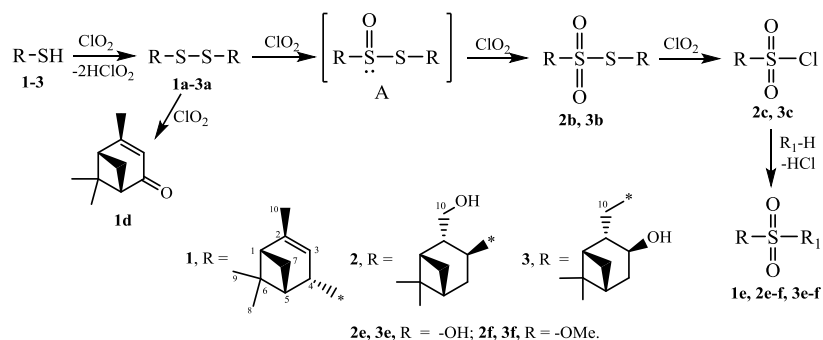
О. Н. Гребёнкина

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар E-mail
olya.grebyonkina@mail.ru

Лидирующим направлением в современном органическом синтезе является поиск новых физиологически активных веществ, в частности путем химической модификации природных соединений. В качестве стартовых исходных реагентов используют природные соединения различных классов, среди которых особый интерес представляют широко распространенные в природе терпеноиды. Введение в молекулу терпена атомов S и O позволяет расширить спектр биологической активности соединения. Так тиолсульфинаты обладают антиоксидантной, противовирусной и фунгицидной активностями; сульфокислоты и их эфиры усиливают действие антибиотиков. В работах [1-2] исследована противогрибковая активность моно- и бициклических терпеновых тиолов и сульфидов, однако их практическое применение ограничивается ввиду высокой токсичности. Введение сульфогруппы в структуру соединения позволяет снизить токсичность и повысить растворимость в воде, что является важным при получении лекарственных средств.

В работе предлагается синтез S-, O-содержащих терпеноидов через окисление терпеновых тиолов. Среди окислителей определен интерес представляет диоксид хлора (ClO_2). Такие особенности строения молекулы ClO_2 как наличие неспаренного электрона и двух реакционных центров (хлор и кислород) придают данному реагенту свойства, отличные от других окислителей. В работах [3-5] показано, что на состав продуктов реакции ClO_2 с алкан-, арил- и гетерилтиолами и дисульфидами основное влияние оказывает структура субстрата. В данной работе исследовано влияние наличия гидроксильной группы и двойной связи в структуре терпена на направление реакции с ClO_2 . В качестве исходных субстратов использованы тиолы пинановой структуры: *транс*-вербентиол **1**, 3-сульфанилмиртанол **2** и 10-сульфанилизопинокамфеол **3**. Было исследовано влияние природы растворителя и мольного соотношения реагирующих веществ на состав продуктов реакции. Окисление проводили в гексане, дихлорметане, спирте и пиридине.

Основными продуктами окисления тиолов ClO_2 являются дисульфиды, тиолсульфонаты, сульфониохлориды и сульфоновые кислоты.



Однако при окислении **1** эквимольным количеством окислителя в среде дихлорметана происходит обессеривание, и образуется вербенон **1d**, в то время как при окислении гидрокситиолов **2** и **3** в аналогичных условиях образуются сульфохлориды **2c** и **3c**. Такое направление реакции объясняется наличием в структуре тиола **1** двойной связи, сопряженной со связью C-SH. Показано влияние пиридина на хемоселективность образования сульфокислот **1e-3e**. При проведении реакции в спирте образуются соответствующие эфиры сульфокислот **2f-3f**.

Таким образом, при окислении тиолов ClO_2 получены новые серосодержащие терпеноиды: дисульфиды, тиолсульфонаты, сульфохлориды, сульфокислоты и их эфиры – перспективные биологически активные соединения.

Литература:

1. Вакуленко И. А., Старцева В. А., Никитина Л. Е. и др.// VI Всерос. Конф. «Химия и технология растительных веществ»: тез. Докл. – Сыктывкар, 2006. – С. 235.
2. Старцева В. А., Никитина Л. Е., Сиразиева Е. В. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2009. 17, 539.
3. Лезина О. М., Рубцова С. А., Кучин А. В. ЖОрХ. 2011. 47 (8), 1230.
4. Лезина О. М., Рубцова С.А., Полукеев В.А., Кучин А.В. ЖОрХ. 2012. 48 (9), 1223.
5. Лезина О. М., С.А.Рубцова, Белых Д.В., Слепухин П.А., Кучин А.В. ЖОрХ. 2013. 49 (1), 117.

Synthesis of new sulfur- containing terpenoids – perspective physiologically active substances

Grebyonkina O. N.

The oxidation of pinane polyfunctional thiols by chlorine dioxide (ClO_2) was carried out. A new sulfur- and oxygen-containing derivatives were synthesized. The main products of reactions between terpene thiols and ClO_2 are disulfides, thiolulfonates, sulfonyl chlorides and sulfonic acid. The effect of pyridine on the chemoselectivity of sulfonic acid formation is shown.

Keywords: oxidation, terpene thiols, chlorine dioxide, fungicidal activity.

УДК 541.128.3:542.952:541.124:547.257.4.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОНВЕРТЕРЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ТЕПЛОВУЮ

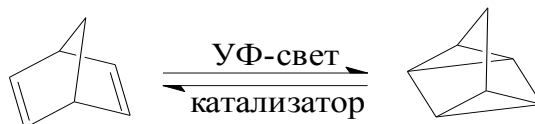
С.А. Дураков, В.Р. Флид, С.В. Леонтьева, О.Л. Каля

*Московский государственный университет тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва*
E-mail: s.a.durakov@mail.ru

Истощение запасов традиционных источников и увеличение мощности потребления энергии предопределяет значимость новых разработок в области преобразования солнечной энергии.

Сравнительный анализ перспективных направлений использования солнечной энергии указывает на возможность ее аккумуляции в виде энергии напряжения метастабильных фотоизомеров органических соединений с последующим преобразованием ее в тепловую энергию.

Наиболее перспективными представляются системы, для которых характерна фотоиницируемая валентная изомеризация по типу $(2\pi+2\pi)$ -циклоприсоединения. Одной из таких систем является коммерчески доступный норборнадиен (НБД), фотохимически изомеризующийся в квадрициклан (Q), который, в свою очередь, способен превращаться в НБД под действием катализатора. Высокий активационный барьер (около 330 кДж/моль) термического превращения $Q \rightarrow$ НБД (даже при 140°C период полураспада квадрициклана составляет 14 ч) обуславливает возможность длительного сохранения аккумуляированной солнечной энергии. [1]



Техническая сущность реализации обратимого процесса фотохимической изомеризации НБД в Q предполагает наличие двух отдельных зон: фотохимической и каталитической. Достигнутые в настоящей работе показатели процессов фотоизомеризации НБД в Q и обратной темновой каталитической рекуперации энергии (квантовый выход 0,4; селективность прямого и обратного процессов не менее 99,9%; практически полное отсутствие побочных процессов – димеризация и олигомеризация НБД и Q, их химическое взаимодействие с сенсibilизатором; высокие показатели конверсии, технологичный и селективный гетерогенный катализатор, число рабочих циклов Q-НБД не менее 10000), являются рекордными для данной системы. [2]

Предложенная система может быть использована в автономных малогабаритных установках, в труднодоступных регионах, где

отсутствуют другие источники энергии Не исключено применение системы НБД-Q на орбитальных космических станциях.

Экономическая эффективность и техническая целесообразность использования системы НБД – Q в значительной степени зависит от конъюнктуры рынка, цен на традиционные энергоносители, географического положения региона и ряда менее значимых факторов. На сегодняшний день в России отсутствуют отечественное производство НБД. Тем не менее, разработаны наиболее прогрессивные отечественные технологии его получения из циклопентадиена и ацетилена. [3]

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Москвы и российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12094 офи_м).

Литература

1. В.А. Брень, А.Д. Дубонос, В.И. Минкин, В.А. Черноиванов. Норборнадиен – квадрициклан – эффективная молекулярная система аккумуляции солнечной энергии. // Успехи химии. 1991. Т.60. Вып.5. С. 913 – 948.
2. Патент на изобретение RU 2470030 от 20.12.2012. Бюл. № 35. Заявка 2011146910/04 от 21.11.2011. Кузнецова Н.А., Каляя О.Л., Леонтьева С.В., Манулик О.С., Негримовский В.М., Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Южакова О.А., Яштулов Н.А. «Катализатор и способ валентной изомеризации квадрициклана в норборнадиен».
3. Б.М. Стрельчик, В.М. Смагин, С.П. Черных, О.Н. Темкин, Г.Ф. Стычинский, В.М. Беленький. Способ получения норборнадиена. // Россия. Патент № 2228324, 2004.

Abstract

The catalyst for catalytic energy recovery of quadricyclane in the system quadricyclane (Q) – norbornadiene (NBD) has been developed. **High** levels of conversion and selectivity for this reaction been achieved. The turn number of catalyst in the system Q-NBD is at least 10,000.

УДК 678.743.22+677.017.623

НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Н.Ю. Ефимов, А.А. Малыгин

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург
E-mail: efimovniku@gmail.com*

Современные перспективы развития полимерных производств связывают с внедрением нанотехнологий, которые позволяют получать материалы с новыми характеристиками [1]. Актуальной является задача конструирования на полимерной матрице наноструктур заданного состава и строения, т.к. именно через поверхность осуществляются внешние воздействия на материал.

Настоящая работа посвящена регулированию поверхностной энергии (смачиваемости) и электрофизических характеристик плёнок поливинилхлорида и политетрафторэтилена с использованием химической нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания (МН, в зарубежных публикациях используют термин Atomic Layer Deposition - ALD). Процесс МН основан на протекании химических реакций между функциональными группами на поверхности твердотельной матрицы и подводимыми к ним низкомолекулярными реагентами [2]. При этом точность формирования поверхностных наноструктур реализуется на атомно-молекулярном уровне в режиме самоорганизации.

Для регулирования характеристик полимеров их последовательно обрабатывали парами галогенидов (из ряда PCl_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, TiCl_4) и воды. В ряде экспериментов для активации поверхности матрицу предварительно обрабатывали в плазме паров воды. Модифицированные продукты изучали с применением АСМ, СЭМ и РФЭС. Способность полимеров удерживать неравновесный электрический заряд (электретные свойства) оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала[3].

Как показали результаты исследований, в зависимости от вида модификатора возможно придавать поверхности плёнок ПВХ и ПТФЭ повышенные гидрофильные (фосфорсодержащие наноструктуры) или гидрофобные (метилкремний функциональные группы) свойства. Результаты испытаний плёнок ПВХ с модифицированной поверхностью на дочернем предприятии в России немецкой фирмы «Клекнер Пентапласт Рус», специализирующегося на выпуске жесткой ПВХ плёнки, указывают на перспективность применения нанотехнологии МН для повышения

адгезионных характеристик материала по отношению к различным видам покрытий (чернил, красок, проводящих и непроводящих слоев, наносимых по золь-гель технологии).

В процессе изучения электрофизических характеристик полимеров было установлено, что модификация ПТФЭ плёнок путём последовательной обработки в плазме паров воды с последующим синтезом титаноксидных наноструктур по технологии МН приводит к значительному повышению стабильности их электретного состояния. Температура начала релаксации положительно заряженного короноэлектрета на основе ПТФЭ после модификации возрастает приблизительно в 2,5-3 раза со 100°C до ~300°C, время разрядки нанокompозита увеличивается на несколько порядков и может достигать величины нескольких лет при температуре 25°C и влажности 25%.

Известно, что короноэлектреты на основе ПТФЭ широко используются в промышленности в качестве фильтров и компонентов микрофонов, где стабильность электретного состояния является важной эксплуатационной характеристикой. По результатам работы получены патенты на изобретения [4,5].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения химической нанотехнологии молекулярного наслаивания для получения полимерных нанокompозитов с новыми или повышенными функциональными свойствами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке министерства образования и науки.

Литература

1. Полимерные нанокompозиты. – под ред. Ю-Винг Май Жонг-Женг Ю. – М.: РИЦ "Техносфера", 2011. – 688 с.
2. Алесковский, В.Б. Химия надмолекулярных соединений: Учебное пособие / В. Б. Алесковский. – СПб.: Изд.- во С. - Петербургского ун-та, 1996. – 256 с.
3. Higher stabilities of positive and negative charge on tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP) electrets treated with titanium-tetrachloride vapour / D. Rychkov, R.Gerhard, A. Rychkov, N. Efimov, A. Malygin// Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2013. –pp. 283-287
4. А.А. Рычков, А.Е. Кузнецов, Д.А. Рычков, А.А. Малыгин, Ю.П. Юленец, Н.Ю. Ефимов/ Способ изготовления пленочного электрета// Патент RU 2528618, приоритет от 19.11.2013
5. А.А.Рычков, А.Е.Кузнецов, Д.А.Рычков, В.А. Иванов, А.А. Малыгин, Н.Ю. Ефимов / Способ изготовления пленочного электрета// Патент RU 2523337, приоритет от 25.12.2012

Abstract

The Possibility of Surface Energy and Electret properties regulation by modifying using Atomic Layer Deposition (Molecular Layering) for some polymers was investigated. PTFE and PVC films were modified by phosphorus-, silica- and titanium oxide nanostructures. It has been shown that the surface's properties of PVC film can be changed from hydrophilic to hydrophobic through ALD. The second important Result was higher Stabilities of positive Charge on Tetrafluoroethylene (PTFE) electrets treated with plasma of water and titanium-tetrachloride vapours.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ

М. В. Журавлева, Э.Т. Крутько

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

E-mail: Masha_zhur@mail.ru, ela_krutko@mail.ru

Химическая модификация промышленно-производимых пленкообразующих полимеров и олигомеров поликонденсационного типа представляется весьма перспективной в плане создания новых лакокрасочных материалов с улучшенными свойствами – адгезионной прочностью, термо-, водо- и химической стойкостью, электроизоляционных и др. Благодаря уникальному комплексу ценных свойств, сохраняющихся в достаточно широком интервале температур, эпоксидные олигомеры и лакокрасочные материалы на их основе в отвержденном состоянии незаменимы в ряде областей современной техники [1]. Решение задач, связанных с разработкой новых пленкообразующих составов для формирования покрытий различного функционального назначения весьма актуально, а проведение исследований в этом направлении необходимо и целесообразно. Актуальность модификации вытекает из того положения, что отвержденные эпоксидные пленкообразователи являются, как правило, относительно хрупкими продуктами в силу их структурных особенностей и не обладают необходимым комплексом свойств для вышеуказанного практического применения.

Данная работа, посвящена целенаправленному изменению (улучшению) свойств лакокрасочных покрытий за счет введения соединений, способных реагировать с функциональными группами эпоксидного олигомера в процессе пленкообразования. Подобная модификация расширяет выбор лакокрасочных материалов и позволяет получать покрытия с разным комплексом эксплуатационных свойств.

В результате работы предложен ряд модификаторов (имидосодержащие композиции) их синтез и определение оптимальных количеств для значительного улучшения свойств защитных покрытий. Оптимизированы температурно-временные условия отверждения новых эпоксидных составов. Исследованы физико-химические свойства полученных пленок олигомерных композитов, а также изучено влияние химического строения модификаторов на эксплуатационные свойства формируемых покрытий на металлических субстратах [2]. Предложены механизм влияния модификаторов на свойства эпоксидного материала и

возможные схемы основных реакций, протекающих при пленкообразовании в модифицированных эпоксидных смолах. С помощью электронной микроскопии проведено сравнительное исследование надмолекулярной структуры базового и модифицированного пленочных материалов на основе эпоксидианового олигомера.

Разработан экспресс-метод оценки коррозионной стойкости защитных покрытий в различных агрессивных средах. Экспериментальные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств покрытий электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание концентрации вводимого модификатора[3]. Практическая значимость определяется возможностью применения исследуемых композиций для покрытий химической аппаратуры, а также в судо- и машиностроении, что позволит значительно повысить долговечность защищаемых металлических конструкций.

Литература

1. Николайчик, А. В. Химическая модификация эпоксидного олигомера форполимером полиимида / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2004. – Т. 9. – №4. – С. 44–49.
2. Журавлева, М. В. Химическая модификация эпоксидиановых олигомеров / М.В. Журавлева, Э.Т. Крутько, Т.А. Жарская // *Свиридовские чтения: сб.ст. Вып. 9* – Минск: БГУ, 2013. – С. 207–214.
3. Журавлева, М. В. Защитные свойства покрытий на основе эпоксидиановой смолы / М.В. Журавлева, Н.П. Иванова, Э.Т. Крутько, Т.А. Жарская // *Труды БГТУ – Минск:*, 2014. – №4 – С. 3–8.

Abstract

Article is devoted to development and research of new film materials on the basis of epoxy pitches with the improved properties. The assessment of protective properties is defined by electrochemical methods of research, and also with physic-mechanical that gives the most complete idea of the corrosion processes proceeding under a paint and varnish film. Data of researches allowed to correct covering structure for separate scopes for the purpose of achievement of high extent of protection of metal surfaces.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ – 2-(3-ЦИАНО-5- ГИДРОКСИ-2,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРРОЛ-2- ИЛИДЕН)ПРОПАНОДИНИТРИЛОВ

М.Ю. Иевлев, М.Ю. Беликов

*Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, г.
Чебоксары*

E-mail: hiliam@bk.ru, belikovmil@mail.ru

Органические электрооптические материалы представляют большой интерес с точки зрения их потенциального использования в телекоммуникационных технологиях и устройствах оптической памяти [1]. Обычно нелинейно оптические хромофоры (NLO) имеют в своей структуре сопряженную цепь с электронодонорными и акцепторными заместителями на ее концах. Электрооптические свойства таких соединений могут варьироваться как с помощью изменения силы донорного и акцепторного фрагментов, так и с помощью регулирования природы и длины сопряженной системы. В последнее время одними из наиболее часто встречающихся в литературе NLO являются соединения, содержащие в структуре полиакцепторный фрагмент трицианофурана (ТСФ), сопряженный с различными донорными заместителями [2].

Нам удалось синтезировать близкие структурные аналоги таких NLO, ранее неописанные 2-(3-циано-5-гидрокси-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-илиден)пропан-динитрилы **2**, на основе превращения доступных 2,5-диметилтиенилсодержащих 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **1** [3,4].

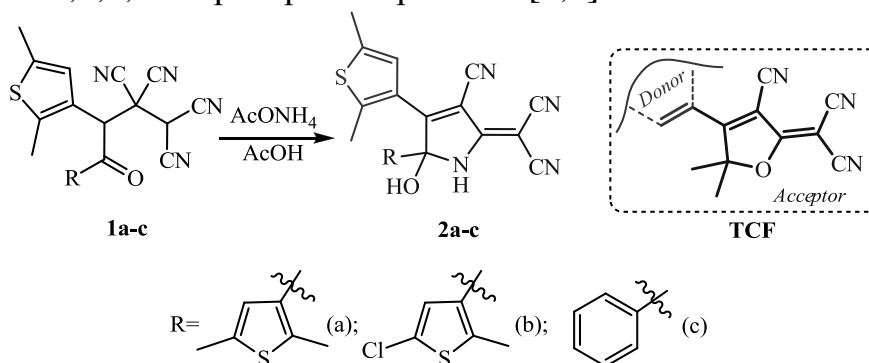


Схема 1. Синтез соединений **2**

Интерес к синтезированным соединениям заключается в том, что в отличие от **ТСФ** в них присутствуют новые реакционноспособные центры – NH-фрагмент и гидроксигруппа, которые позволяют направленно

функционализовать хромофор и изучать корреляцию структуры с оптическими свойствами молекулы.

Нами также было замечено, что синтезированные соединения обладают твердофазной флуоресценцией в оранжевой части спектра. Максимумы испускания находятся в области 510-520 нм. Спектр возбуждения характеризуется широкой полосой с несколькими плохо выраженными максимумами.

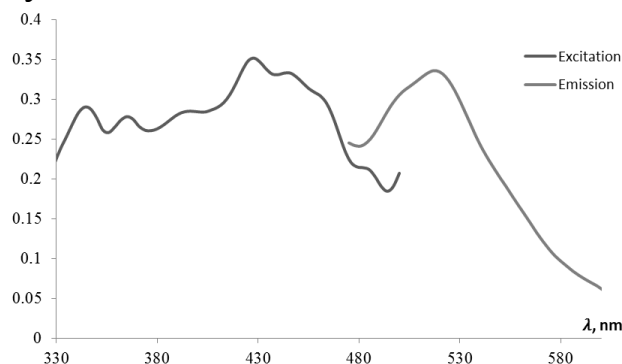


Рис. 1. Спектры возбуждения и флуоресценции соединения **2a** снятые в порошке

Таким образом, структурное сходство синтезированных соединений **2** с известным акцепторным хромофором **ТСФ**, в сочетании с обнаруженными флуоресцентными свойствами, делает перспективным их использование в качестве компонента нелинейных оптических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-97.2014.3).

Литература

1. Y.-J. Cheng, J. Luo, S. Huang, X. Zhou, Z. Shi, T.-D. Kim, D. H. Bale, S. Takahashi, A. Yick, B. M. Polishak, S.-H. Jang, L. R. Dalton, P. J. Reid, W. H. Steier and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5047.
2. J. Luo, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, S. Hau, S.-H. Jang, Z. Shi, X.-H. Zhou and A. K. Y. Jen, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1387.
3. M. Yu. Belikov, M. Yu. Ievlev, O. V. Ershov, S. A. Legotin and O. E. Nasakin, *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, **9**, 1372.
4. M. Yu. Belikov, S.V. Fedoseev, M. Yu. Ievlev, O. V. Ershov, V. A. Tafenko, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 65316

Abstract

2-(3-Cyano-5-hydroxy-4,5-dimethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-ylidene)propanedinitriles were synthesized, that are close structural analogues of promising nonlinear optical chromophores – 2-(3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran-2-ylidene)propanedinitriles.

ХИМИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ КАК ОСНОВА НЕОИНДУСТРИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ

Л.В. Ильиных

ОАО «НИИТЭХИМ», г. Москва

E-mail: ilinykh22@gmail.com

Имя Л.А. Костандова неразрывно связано с идеей химизации народного хозяйства. Как известно, химизация 60-80х гг. в СССР позволила существенно увеличить производительность труда во всех основных отраслях производства, повысить уровень жизни населения, укрепить обороноспособность государства. Весьма печально, что в эпоху рыночных реформ, время больших экономических возможностей для страны, слова «химия» и «химизация» приобрели в общественном сознании негативный оттенок, да и сама идея индустриального развития экономики оказалась дискредитированной. Несостоятельность отказа от опоры на индустриальную базу была подтверждена практикой: Россия потеряла значительную часть своего промышленного потенциала, а превратиться в конкурентоспособного на мировом рынке поставщика «постиндустриальной продукции» (услуг, технологий, ноу-хау) так и не смогла. Наоборот, в системе глобального разделения труда за ней всё сильнее закреплялось место поставщика сырьевых товаров и энергоресурсов для развитых и активно развивающихся государств.

В настоящее время под действием ряда факторов наблюдается процесс промышленного возрождения в развитых странах и качественный рост промышленного производства в наиболее передовых развивающихся странах. Постепенно стираются различия между странами – поставщиками материальных продуктов и странами – поставщиками услуг и идей. Мировая экономика всё больше опирается на новую промышленность, характеризующуюся относительно низкой трудоёмкостью и чрезвычайно высокой наукоёмкостью. В работах отечественных экономистов процесс построения подобной экономики получил название неоиндустриализации. Неоиндустриальный путь развития предпочтителен для экономики России, поскольку позволяет стране решить накопившиеся экономические проблемы и занять более достойное место в международной специализации производства [1,2]. Вместе с тем следует отметить, что в работах, посвящённых неоиндустриализации, повышение производительности труда связывается, в основном, с информатизацией и автоматизацией промышленности, но практически ничего не говорится о потенциале химизации производственных отраслей.

По нашему мнению, химизация – необходимое условие построения неоиндустриальной экономики. Во-первых, химизация по определению

позволяет снизить трудозатраты. Во-вторых, химическая продукция необходима для выпуска современных востребованных рынком продуктов/услуг. В-третьих, химическая технология является основным, если не единственным средством повышения ресурсоэффективности и экологической безопасности производств.

Товары, работы, услуги химических предприятий востребованы не только в первичном и вторичном секторах экономики (добывающем и обрабатывающем), но также в третичном (сфера услуг) и четвертичном («экономика знаний») секторах. В то же время конкурентоспособная химическая промышленность должна включать в себя элементы всех четырёх секторов (добыча сырья, его переработка, логистические услуги, услуги по переработке отходов, разработка новых технологий, подготовка квалифицированных кадров, автоматизация управления процессами и т.д.).

Мировая практика доказала, что наиболее эффективной формой взаимодействия элементов всех четырёх секторов экономики в рыночных условиях является индустриальный кластер. Следовательно, химическую промышленность целесообразно развивать именно на основе кластерного подхода. Химические кластеры – не только способ решения большинства проблем развития химического бизнеса в России, как это было заявлено в Стратегии развития химической промышленности до 2030 г. [3], но и, что ещё более важно, проводники химизации национальной экономики. Таким образом, химические кластеры – база неоиндустриального экономического развития.

Поскольку в рамках химических кластеров существуют большие возможности для перемещения трудовых ресурсов между объектами различных секторов экономики, они также позволяют решить важнейшую социальную проблему неоиндустриализации – уменьшение количества рабочих мест, возникающую в связи с интенсификацией производств.

Литература

1. Иноземцев В. – Будущее России – в новой индустриализации // Экономист. 2010. № 11.
2. Губанов С. Неоиндустриализация плюс вертикальная интеграция (о формуле развития России) // Экономист. 2008. № 9.
3. Стратегия химической промышленности России на период до 2030 года.

Abstract

The new industrialization (“neoindustrialization”) is one of the major global economy trends. In the report chemicalization is considered to be essential for the neoindustrializaion process together with automation and informatization. Chemical clusters are proposed to form the basis for neoindustrial economic development.

РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ВОДЫ

А.А. Кухтенкова, В.А. Ломовской, Е.Ф. Буканова, Е.В.Акимов

*Московский государственный университет тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

E-mail: a.kukhtenkova@mail.ru

Разработан новый тип композиционного фильтрующего водосорбционного полимерного материала на основе пористого поливинилформалия (ППВФ) и созданы фильтрующие элементы нано - и микропористого строения. Впервые получена возможность изготовления фильтрующего патрона с переменной пористостью, что значительно повышает грязеемкость фильтроэлемента. Преимуществами созданных фильтроэлементов является многократная регенерация путём промывания фильтра в чистой тёплой воде, открытопористая структура материала, высокая пористость (88-95%), контролируемый размер пор, высокая механическая прочность, высокая фильтрующая способность, очень низкое гидравлическое сопротивление, простота очистки, химическая стойкость.

Сорбционный материал получают из пористого поливинилформалия методом приготовления жидкой дисперсной системы, которая состоит из:

- дисперсной фазы в виде пузырьков воздуха или зёрен крахмала;
- дисперсионной водной реакционной среды, куда входят:
 - поливиниловый спирт (ПВС);
 - формальдегид;
 - минеральная кислота.

При протекании реакции ацеталирования ПВС с формальдегидом происходят следующие процессы:

- отверждение дисперсной системы;
- формирование макропористой структуры из дисперсной фазы;
- образование микропористой структуры в дисперсионной среде в результате конденсационного структурообразования.

После завершения реакции получается пористый поливинилформаль (ППВФ), который и является основой получения сорбционного материала.

ППВФ в виде блоков или цилиндров промывается водой питьевого качества от не прореагировавшего формальдегида, кислоты, а также пенообразователя (поверхностно-активного вещества ПАВ) - выравнивателя - «А» или продуктов гидролиза крахмала. При промывке

ППВФ, получаемого через вспенивание, вымывается также и хлорид натрия, входящего в состав рецептуры. Промывка ППВФ производится до нейтральной реакции водной вытяжки (7.0 - 9.0 рН).

Высокая гидрофильность и развитая система микро- и макропор, обеспечивают быстрое впитывание и надежное удержание поглощенной жидкости. При необходимости поглощенная жидкость легко отжимается.

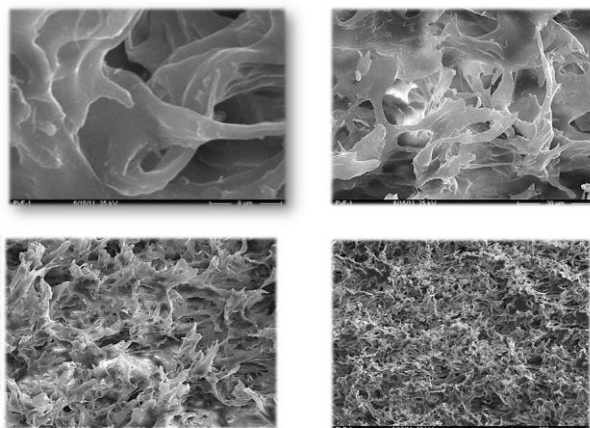


Рис.1. Электронно-микроскопические фотографии пористого поливинилформалия.

Фильтрующие элементы обладают большой степенью фильтрации грязевых примесей и высокой производительностью. Высокая водопоглощающая способность фильтра позволяет улавливать из топлива и других органических жидкостей не только механические примеси, но и воду.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №14-08-00806-а)

Литература

1. Зиновьев В.В., Ломовской В.А., Добыш С.В., Стоичева Л.А., Ланина С.Я. Безворсовый пористый сорбционный материал медицинского назначения и перевязочные изделия из него: пат. РФ № 2151615, заявл. 25.06.1999; опубл. 27.06.2000.
2. Ломовской В.А., Чалых А.Е. Способность получения пористого поливинилформалия: пат. 2292223 Рос. Федерация. № 2004107777/15; заявл. 16.03.2004; опубл. 27.01.2007, Бюл. № 3.
3. Смульский А.В, Ломовская Н.Ю. Пористый армированный материал для очистки нефтепродуктов, элемент для фильтра - водоотделения и способ фильтрации с его использованием. Патент RU 2267346. Опубликовано 10.01. 2006 Бюл. №1

Abstract

Creation of a porous material based on poly (vinyl formal) (PVF) are washed away with the filler for the sorption of water from hydrocarbon fuel systems - water.

Was developed flow sheet porous PVDF synthesis and study the effect of process parameters such as the rate of mixing of the components, the concentration of acid catalyst and the synthesis temperature on the structure of the porous material, as well as its operational and technological properties. Also selected the optimal values of technological parameters.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ АКТИВНОСТИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АГРОХИМИКАТОВ

Е.Д. Лихоманова

*Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Россия, г. Томск*
E-mail: kate.lihomanova@gmail.com

В настоящее время актуальной проблемой является поиск новых технологий для целенаправленного повышения активности водорастворимых агрохимикатов при внесении их в почву. Особенно важно это для засушливых регионов нашей планеты. Заслуживают внимания методы, основанные на применении физико-химических факторов, например, различных видов излучений и наноматериалов. В данном исследовании изучена способность модифицированных углеродных нанотрубок (УНТ) увеличивать поступление воды в растения, и рассмотрено влияние излучения крайне высокой частоты (30 – 300 ГГц) нетепловой интенсивности миллиметрового диапазона (1 – 10 мм) на растворы микробиологических и минеральных удобрений.

Доказано, что крайне высокочастотное излучение миллиметрового диапазона существенно влияет на различные физиологические процессы семян, что отражается на онтогенезе растения в целом, причем активизация и ингибирование данных процессов зависит от длины волны, мощности облучения и времени обработки. При этом эффект основан на неспецифической ответной реакции растения на раздражение (фитостресс), который сопровождается снижением активности синтетических процессов, деградацией белоксинтезирующего аппарата, катаболизмом биополимеров, синтезом стрессовых белков, повышением синтеза и активности гидролитических ферментов.

Ввиду малых размеров УНТ представляют собой новый класс квазиодномерных объектов и обладают рядом уникальных свойств, таких как химическая и термическая стабильность, значительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошая электропроводность, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, наличие диамагнитных свойств. Также была показана способность УНТ увеличивать поступление воды в растения [1].

Полевой эксперимент по влиянию 60-минутного облучения на раствор микробиологического препарата «Биовайс», содержащего три вида агрополезных ризосферных бактерий, и на жидкое минеральное удобрение «Турмакс» проводился на яровой пшенице сорта «Ирень». Использовали источник «Спинор Активатор», обеспечивающий

импульсную генерацию и излучение электромагнитных волн в диапазоне 35-70 ГГц: на выходе сменного излучателя импульсная мощность излучения составляла не менее 0.01 мВт. Определяли энергию прорастания и полевую всхожесть семян, проводили фитоанализ растений на стадии кущения, изучали структуру урожая.

С целью повышения активности водорастворимых агрохимикатов использовали следующие виды функционализации УНТ: исходные УНТ; УНТ+кислоты (COOH-группа); УНТ+хлористый тионил (хлорангидридная группа); УНТ+этилендиамин (ОН-группа); УНТ+4-азобензол (азогруппа); УНТ+додециламин (алкильная группа). Данная работа проводилась на яровой пшенице сорта «Новосибирская – 29» в крайне засушливый год для климата Западной Сибири. Показано, что УНТ снижают зараженность зерна грибными инфекциями. При этом самые эффективные показатели наблюдаются в вариантах УНТ с ОН-группой, УНТ с азогруппой и УНТ с хлорангидридной группой. Были получены данные, показывающие, что УНТ не нарушают структуру урожая, а более того, влияют на биологическую продуктивность пшеницы. По такому параметру биологической продуктивности, как масса 1000 зерен, наблюдалось максимальное ее увеличение в варианте с исходными УНТ и с «УНТ+хлористый тионил». Второй этап работы показал, что УНТ меняют активность экстрацеллюлярных ферментов в ризосфере на стадии цветения: лакказа хуже работает в полтора раза в вариантах УНТ с аминной группой, экзохитиназа и фосфатаза увеличивают активность в 2,5 раза в случае хлорирования УНТ, ОН- и COOH-группы на поверхности нанотрубок вдвое ускоряют работу β -глюкозидазы.

На основе предложенных подходов возможна разработка новых агротехнологий для повышения эффективности использования водорастворимых удобрений при возделывании зернобобовых культур в засушливых условиях.

Литература

1. Vaishlya O.V., Osipov N.N. and Belenko A.A. Use of Modified Carbon Nanotubes in Agricultural Technologies // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 682. P. 346 – 350.

Abstract

Results of field experiments due to the use of carbon nanotubes and extremely high frequency radiation as activators of liquid microbial and mineral fertilizers are presented. Both technologies have positive effects on the production process of spring wheat in West Siberia.

УДК 542.957.1; 547.7/8

СИНТЕЗ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ СОНОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ И ВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Е.Ю. Осипова

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
Москва*

E-mail: jdyotvet@yandex.ru

Фундаментальная проблема современной биомедицинской химии – синтез низкотоксичных лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний. Металлоорганические соединения на основе ферроцена проявляют разнообразную биологическую активность, такую как антианемическую, антимикробную, противовоспалительную, противотуберкулёзную, а также противоопухолевую [1,2]. Существенным преимуществом ферроценовых соединений является их низкая токсичность.

С другой стороны, на основе комплексов порфиринов получены лекарственные препараты для фотодинамической терапии, проводятся активные исследования соединений порфиринов для принципиально нового метода лечения рака и других воспалительных процессов – сонодинамической терапии. В отличие от ФДТ, метод СДТ имеет преимущество, воздействуя не только на поверхностные опухоли (меланома), но и опухоли, находящиеся глубоко в организме. Поиск подходящих соносенсибилизаторов – задача, которую необходимо решить.

Очевидно, что исследование комплексов, сочетающих в себе как порфириновые, так и ферроценовые структуры, способно привести к созданию новых оригинальных лекарственных средств.

Существует многообразие различных методов ферроценмодификации порфиринов. Некоторые из них многостадийны и трудновоспроизводимы, другие требуют дорогостоящих реагентов (катализаторы на основе палладия). Поэтому нами был разработан синтетический подход на основе реакции восстановительного аминирования, позволяющий синтезировать структуры, содержащие как порфириновый так и ферроценовый фрагменты, соединённые гетероциклическим спейсером (схема 1) [3,4,5]. Было показано, что наилучшие выходы достигаются при кипячении реакционной массы в 1,2-дихлорэтаноле и использовании в качестве восстановителя триацетоксиборогидрида натрия.

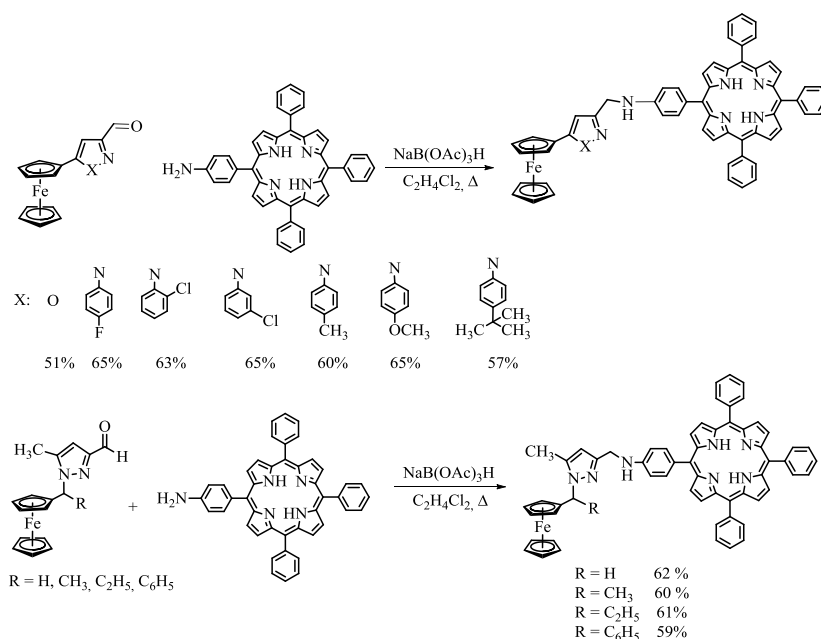


Схема 1

Были разработаны методы, позволяющие отдельно работать с ферроцилгетероциклической компонентой, то есть синтезировать ферроцилпиразолы с различным типом связывания ферроцена и гетероцикла (схема 3).

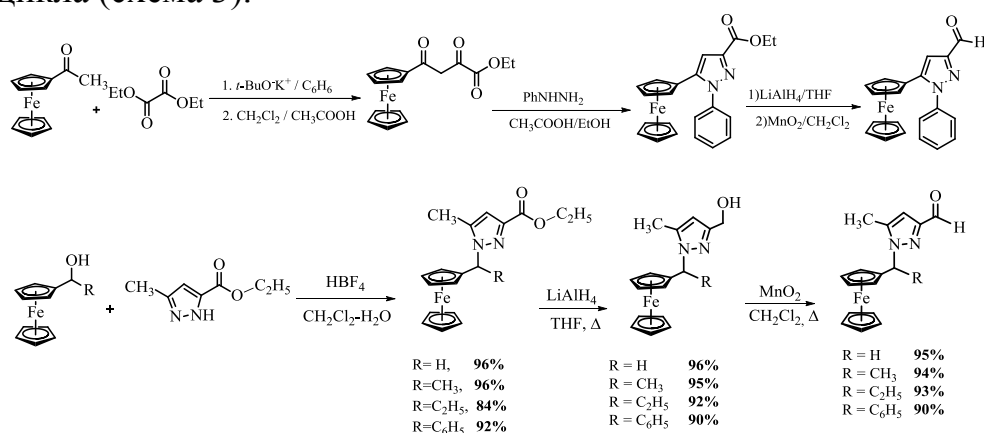


Схема 2

В продуктах ферроцилалкилирования (схема 2, вторая строка, первая реакция), кроме производного ферроцилметанола, присутствует хиральный атом углерода. Согласно современным требованиям Фармакопеи РФ для хиральных соединений должны быть предоставлены статистически достоверные результаты биологических испытаний каждого из оптических изомеров. В связи с этим совместно с лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, используя метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, были предложены методики аналитического разделения рацемических смесей синтезированных соединений.

Совместно с кафедрой радиохимии химического факультета МГУ были проведены предварительные исследования двух полученных

ферроценилпиразолопорфиринов (по одному из каждой группы) (схема 3) на сонодинамическую активность. Цитотоксический эффект был исследован на клетках золотистого стафилококка. Был выявлен собственный цитотоксический эффект данных соединений и его яркое усиление при дополнительном воздействии ультразвука. Эффекты исследовались в двух концентрациях. Большой цитотоксический эффект проявило соединение **2**. Эффект оказался настолько выраженным, что в концентрации 40 микромоль даже без воздействия ультразвука выживший клеток не остаётся (таблица 1).

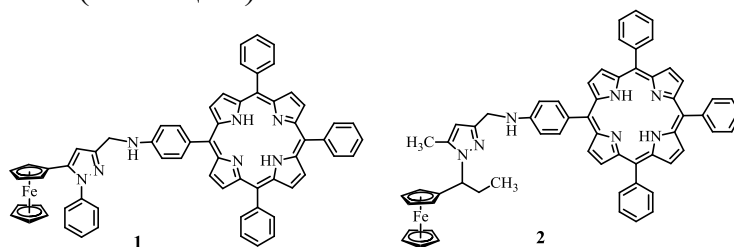


Схема 3

Таблица 1

№	2x10 ⁻⁵ М		4x10 ⁻⁵ М	
	% выживших клеток <i>Staphylococcus aureus</i>			
	Без ультразвука	Под действием ультразвука	Без ультразвука	Под действием ультразвука
1	79	59	38	20
2	66	30	0	0

Было проведено препаративное разделение рацемической смеси N,N-диметил(аминометил)ферроцена на энантиомеры с энантиомерным избытком 98% и 100% для S и R изомеров, соответственно (схема 4).

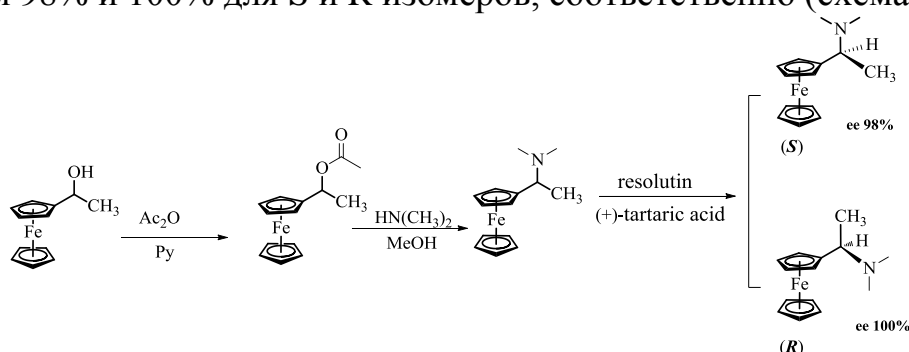


Схема 4

В дальнейшем будут получены оптически активные ферроценилпорфирины, для сравнения активности рацематов и энантиомеров.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности и перспективности использования

ферроценсодержащих порфиринов для создания на их основе нового класса препаратов для сонодинамической терапии.

Литература

1. *Appl. Organometal. Chem.* **2008**, 22, 139–147
2. *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, 25, 70–75
3. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2012**, 16, 1225 – 1232
4. *ЖОрХ*, **2012**, Т. 48, Вып. 11, 1449 - 1454.
5. *Изв АН, СерХим*, **2014**, Т. 10, 2285 – 2289.

Abstract

This project aims to create new anticancer and antiphlogistic drugs for sonodynamic therapy (SDT) based on ferrocene and porphyrin combined in one molecule and connected by a heterocyclic spacer. Preliminary studies of two obtained compounds on sonodynamic activity were conducted. The cytotoxic effect was investigated on the cells of % surviving cells *Staphylococcus aureus*.

УДК 66.087.97

ОПРЕСНЕНИЕ СОЛЁНЫХ ВОД МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

А.В. Павлов

*Московский государственный машиностроительный университет
(МАМИ), г. Москва
E-mail: borhes.91@mail.ru*

В технологии очистки воды как эффективные и прогрессивные получили развитие методы электрообработки. Примером такого метода служит электродиализ. Электродиализ нуждается в интенсификации и оптимизации энергетических затрат при проведении процесса, так как энергоёмкость является одним из определяющих критериев эффективности процесса. Повышение энергоэффективности процесса возможно за счет применения процесса импульсного электродиализа [1,2].

Технико-экономические показатели электродиализа пропорциональны плотности тока и эффективность процесса зависит от токовой нагрузки, которая определяет энергетические затраты на сам процесс переноса ионов через мембраны. В отличие от постоянного, импульсный ток протекает только в период приложенного импульсного напряжения и в интервале длительности импульса. Значения мощности импульсного тока представляется возможным найти, имея кривые тока и напряжения, полученные на осциллографе, путем интегрирования кривой произведения $i(t)$ и $u(t)$.

В работах [2,3] было установлено, что использование импульсного униполярного тока определённой частоты, совпадающей с частотой движения удаляемого иона, позволяет увеличить скорость его движения из глубины раствора к границе раздела, тем самым препятствуя возрастанию концентрационной поляризации, и позволяет снизить энергозатраты на проведение процесса за счет более высокой средней плотности тока и токовых пауз. Однако эти данные были получены для малоцентрированных растворов. В настоящей работе исследовалась возможность осуществления электродиализного обессоливания соленых ($TDS > 10$ г/л) вод, с целью получения пресной воды, используя малые затраты электроэнергии и технико-материальных ресурсов.

Для исследования процесса была собрана экспериментальная установка, которая включала в себя: электродиализатор, состоящий из 8 чередующихся ионообменных мембран МК-40 и МА-40, в качестве анода использовался платинированный титан, катода – нержавеющая сталь; источник импульсного тока, представляющий собой блок питания с

цифровым вольтметром и амперметром и генератор импульсов Г5-54; двухканальный осциллограф; насосы для подачи растворов.

Установка работала в циркуляционном режиме. Испытания проводились на модельных растворах NaCl с концентрациями 10 г/л и 15 г/л. Оценивалось влияние на процесс таких параметров импульсного тока как плотность, частота и скважность.

По результатам проведения экспериментов, были получены значения интенсивности изменения потока ионов на постоянном и импульсном токе при ведении процесса на частоте 100 Гц и в диапазоне от 500 Гц до 5 кГц со скважностью от 2 до 5 при плотностях тока 5 - 20 А/м², рассчитана мощность электроэнергии, необходимая для удаления 1 грамма соли из раствора, получена зависимость расхода электроэнергии от плотности постоянного и импульсного тока. Результаты свидетельствуют о снижении расхода электроэнергии в 2 раза при использовании импульсного униполярного тока и сохранении одинаковой производительности по обессоливанию.

Литература:

1. Гуляева Е.С. Электромембранный метод очистки водных систем: дисс. на соиск. уч. степ. к. т. н./Е.С. Гуляева – Москва, - 2011г. - 145с.
2. Вурдова Н.Г. Очистка хромосодержащих сточных вод электродиализом в нестационарном режиме: дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н./Н.Г. Вурдова - Ростов-на-Дону, - 1994г. – 138с.
3. Патент. 2151743 Российская Федерация, МПК⁷ С 02 F 1/469, В 01 D 61/42. Способ обессоливания воды/ Фомичев В.Т., Вурдова Н.Г.; заявитель и патентообладатель Волгогр. гос. архит.-строит. акад. № 98103842/12; Заявл. 03.03.1998; Опубл. 27.06.2000.
4. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз - Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

Abstract

The using of pulsed current for the desalination of saltwater insufficiently studied and requires a thorough and detailed study. There were obtained values of the intensity of the ion flux at a direct electric current and a pulsed current, the calculated value of electricity capacity required to remove 1 gram of salt, the dependence of energy consumption on the density of DC and pulse current. The results show a decrease in energy consumption in 2 times using a unipolar pulse current and maintaining the same performance for desalination.

541.64:547(241+39)

РАЗРАБОТКА ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Д.В. Панфилова, Е.М. Чистяков, В.В. Киреев

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г.
Москва*

E-mail: ewgenijj@rambler.ru, dasha_panfilova@mail.ru

В современном мире развитие практики протезирования и восстановления зубов невозможно без создания полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами. Исследования синтеза, свойств и техники применения проводят ведущие организации по всему миру. Идеальный стоматологический композиционный материал должен быть устойчивым к воздействию агрессивных сред, биосовместимым, эффективно связываться с твердыми тканями зуба, иметь высокие механические показатели, близкие к зубной ткани, а также достаточную прочность при жевательных нагрузках. Создание данной системы является сложной задачей, так как зубная ткань неоднородна по составу и строению. При использовании же высокомолекулярных соединений возможно плохое совмещение компонентов, обусловленное повышением вязкости системы [1].

Совершенствование полимерной матрицы заключается в уменьшении различий в теплофизических, физико-химических и других свойств стоматологических композиций, тканей зуба и металлов, что приводит к лучшему совмещению различных по природе материалов.

В настоящее время существует множество различных по природе полимеров, которые используются в этой области, но наиболее интересными и перспективными являются фосфазены, которые сочетают в себе свойства органических и минеральных веществ. Эти соединения являются предпочтительными для создания восстановительных стоматологических композиций, потому что их физико-химические свойства в большей степени соответствуют сложной структуре зуба.

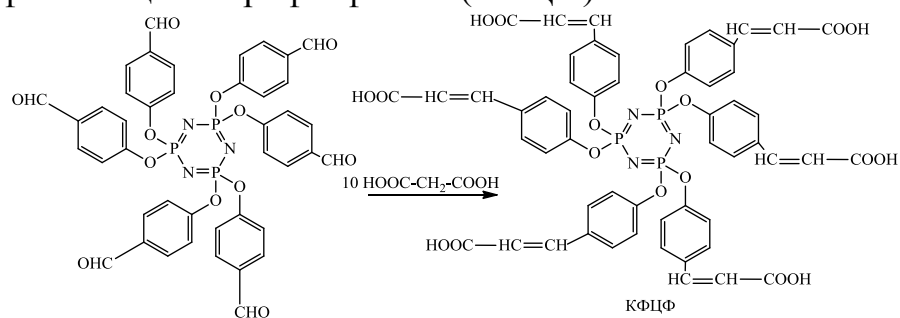
Неорганические по своей природе (поли)фосфазены имеют многие свойства органических соединений, а введение заместителей с различными функциональными группами позволяет получать продукты с заданными уникальными свойствами.

Благодаря высокой тропности фосфора и азота к тканям зуба, соединения класса фосфазенов представляют большой интерес для создания биосовместимых стоматологических материалов [2]. В частности, метакрилатные производные фосфазенов отличаются большей стабильностью, высокой степенью конверсии двойных связей при

полимеризации, а получаемые на их основе полимеры обладают высокими физико-химическими характеристиками. В этой связи представляет интерес использование гидрофильных солевых форм линейных алкоксифосфазенов для обработки поверхности зубов. Так, было предложено средство для снижения чувствительности и предотвращения развития кариеса за счет обработки и запечатывания пористых поверхностей зуба (дентинных канальцев и микротрещин эмали) полифосфазеновым гелем [3].

Получение композита на основе поли(бис-карбоксилатфенокси)фосфазена и гидроксиапатита [4], обладающего физико-механическими характеристиками, близкими к тканям зуба, еще раз подтверждает, что производные фосфазенов представляют собой перспективные материалы для использования в стоматологических полимерных композициях.

В данной работе описана схема получения добавки для стоматологических композиций на основе карбоксифеноксидитрифосфазена (КФЦФ):



Повышенное, по сравнению с существующими аналогами [5], содержание в данном соединении карбоксильных групп и двойных связей в равных соотношениях способствует как увеличению адгезии к тканям зуба и металлам, так и лучшую совместимость с полимерной матрицей стоматологических композиций на его основе, что в свою очередь также может способствовать улучшению физико-механических характеристик получаемых материалов.

Таким образом, КФЦФ являются перспективным модификатором при создании современных реставрационных стоматологических композиционных материалов и изделий на их основе.

Литература:

1. Schmider M. Inaugural_Dissertation. Freiburg im Breisgau, 2006.
2. Чуев В.П., Гапочкина Л.Л., Бузов А.А., Киреев В.В. Метакрилатсодержащие олигофосфазены как перспективные модификаторы полимерных композиционных материалов для стоматологии // *Материалы в стоматологии* 2010 - №3 – С. 94-96
3. Пат. 5997301 США, МКИ А61С 5/00. Treatment of tooth surfaces and substance therefor/Lars Ake Linden.; заявл. 01.03.99; опубл. 07.12.99.

4. Tenhuisen K.S, Brawn P.W., Reed C.S., Allcock H.R. Low temperature synthesis of a self-assembling composite: hydroxyapatite – poly[bis(sodium carboxylatophenoxy) phosphazene] // J. Mater.Science: Materials in Medicine. 1996. - V. 7. - №11. - P. 673-682.
5. Е. М. Чистяков, С. Н. Филатов, В. В. Киреев, Б. М. Прудсков, А. И. Четверикова, В. П. Чуев, Р. С. Борисов Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2013, том 55, № 6, с. 718–722.

Abstract

The brief review of opportunities of using organoksiphosphasens as modifiers of materials for medicine is resulted. The special attention is given to cycle-phosphasen oligomers that used in dentistry. Are synthesized and characterized new oligomer organoksiphosphasens with carboxylic groups in organic radical. The opportunity of using these compounds for modification dental composite materials is installed.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭТИЛЕНА И ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ**

Н.А. Прищенко, Л.А. Лим, В.А. Реутов, А.М. Заболотная

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

E-mail: prishhenko_na@students.dvfu.ru, lim.la@dvfu.ru, reutov.va@dvfu.ru,
zabolotnaya.am@dvfu.ru

В последние годы значительно возрос интерес исследователей во всем мире к изучению и практическому использованию возобновляемых природных ресурсов, в число которых входит древесина и различные лигноцеллюлозные материалы, для получения отделочных и конструкционных материалов. В период с 2000 по 2014 годы количество статей с ключевым словом "wood-polymer composite", по данным системы Scopus, возросло с 7 до 36, причем в 2012 г. опубликовано 52 статьи. Неуклонно возрастающий интерес исследователей к древесно-полимерным композитам (ДПК) обусловлен, прежде всего, уникальными свойствами этого материала: экологичностью, дешевизной, декоративностью, стойкостью к воздействию внешней среды, возможностью обработки традиционными для древесины способами. Даже для стран со сложившимися традициями использования древесины (Канада, Россия, Германия) наблюдается устойчивый рост спроса на ДПК.

Концепция "биорефайнинга – производства наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе комплексной глубокой переработки возобновляемых ресурсов, реализация которой заявлена в стратегической программе исследований Платформы "БиоТех2030", выступает драйвером технологического развития в области биоэкономики. "Исходным сырьём могут являться любые типы возобновляемого сырья, включая пищевые сельскохозяйственные культуры, непищевую биомассу, отходы сельского хозяйства" [1].

Одним из трендов развития инновационного материаловедения являются исследования, посвященные лигноцеллюлозным термопластичным композиционным материалам с использованием различного растительного сырья. Систематизация выявленных фактов и выявление общих закономерностей затруднены тем фактом, что абсолютное большинство исследователей используют для получения композитов специальные химические вещества, обычно с целью получения приемлемых физико-механических свойств [2, 3]. При этом следует учитывать, что компатибилизаторы и аппреты не только самый

дорогостоящий компонент ДПК, но и весьма токсичны и небезопасны с экологической точки зрения. Различия в свойствах лигноцеллюлозных наполнителей, факторы, влияющие на прочность композита, обусловленных морфологией поверхности и физико-химическими свойствами частиц наполнителя, недостаточно изучены.

Наша работа посвящена получению двухкомпонентного композиционного материала на основе лузги (шелухи, плодовых оболочек зерна) гречихи и полиэтилена [4, 5] и изучение его свойств. Установлены зависимости предела прочности на растяжение и модуля упругости материала от степени наполнения и размера частиц наполнителя; факт окрашивания полимерной матрицы за счет миграции окрашивающего вещества из частиц наполнителя; основные характеристики нового материала (плотность, водопоглощение, устойчивость к воздействию внешней среды). Технология может быть реализована на стандартном оборудовании для производства ДПК и позволяет снизить затраты энергии на измельчение и сушку наполнителя.

Литература:

1. Стратегическая программа исследований Технологической платформы БиoТех2030 [Электронный ресурс] / Научно-техническое некоммерческое партнерство «Технологическая платформа БиoТех2030». – М., 2015. – 131 с. – Режим доступа: http://biotech2030.ru/wp-content/uploads/2015/02/СПИ_22.04.15.pdf , свободный.
2. Nwabunma, D. Polyolefin composites / ed. by D. Nwabunma, Thein Kyu. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 603 p.
3. Клесов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клесов. – СПб. : НОТ, 2010. – 736 с.
4. Заявка 010889 Российская Федерация. Способ получения изделий из лигноцеллюлозных полимерных композиционных материалов / В. А. Реутов, Л. А. Лим, А. М. Заболотная, Н. А. Прищенко; заявитель ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет. № 2015106744 от 26.02.2015 г.
5. Заявка 010892 Российская Федерация. Лигноцеллюлозный полимерный композиционный материал / В. А. Реутов, Л. А. Лим, А. М. Заболотная, Д. А. Макеич; заявитель ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет. № 2015106746 от 26.02.2015 г.

Abstract

Polymer composites of ground buckwheat hulls with HDPE were prepared. Tensile strength and modulus of the composites, density and water absorption were measured.

РЕПЕЛЛЕНТНАЯ ОТДЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Прохорова, О.И. Одинцова

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново*

E-mail: odolga@yandex.ru

В современном мире необходимостью становится профессиональная одежда с репеллентной отделкой для лесников, геологов, спасателей, пожарных, военнослужащих, сотрудников геологоразведочных экспедиций, буровых, газовых месторождений.

Но особенную актуальность приобретает одежда с репеллентной отделкой в качестве профилактического средства в периоды эпидемий клещевого энцефалита [1].

В настоящее время большой популярностью для создания функционального и косметического текстиля пользуется метод микро- и нанокапсулирования, в котором присутствуют приемы «Layer-by-Layer».[2] Данная тенденция обусловлена помимо универсальности и гибкости метода способностью защищать активные ингредиенты от окисления, повышенной температуры, кислотности, щелочности, влаги и испарения, а также от взаимодействия с другими соединениями в системе, которая может привести к деградации или полимеризации.[3]

Цель исследования состояла в разработке перспективного метода микроэмульсионного инкапсулирования, позволяющего получить частицы репеллента в нанометровом диапазоне, и электростатической самосборки нанослоев полиэлектролитов, формирующих оболочку частицы.

Исследование базировалось на выборе эффективного экологически безопасного растворителя для репеллента, не имеющего токсических свойств, а также выбора эффективного эмульгатора и получения наноэмульсии, содержащей в своем составе репеллент.

В качестве репеллента был использован отечественный препарат альфациперметрин, обладающий такими свойствами, как летальное и отпугивающие: гибель насекомого наступает в течение нескольких минут. В качестве полиэлектролитов были использованы: катионный – полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) и анионные – производные акриловой кислоты (Акремоны).

Определены размеры частиц эмульсий при помощи высокоэффективного двухуглового анализатора размеров частиц и молекул Zetasizer Nano ZS (ИХР РАН) методом динамического рассеяния света.

Показана возможность создания микроэмульсии, включающей альфациперметрин, на основе подобранной системы эмульгаторов, нетоксичного растворителя и стабилизатора, позволяющих получить эмульсию в нанометровом диапазоне (размеры частиц 5-11 нм).

Выявлена возможная роль ПДАДМАХа, в наноэмульсии как стабилизатора размеров частиц и составляющего оболочки «мягких» нанокапсул, наполненных масляным раствором репеллента (размеры частиц 33-64 нм).

Установлено, что эмульсия, содержащая в своем составе, в качестве эмульгатора, производное оксиэтилированного алкилфенола, обладает наименьшим размером частиц. Определены области существования микроэмульсий и выявлены факторы, влияющие на их устойчивость: природа и концентрация растворителя альфациперметрина, температура, природа поверхностно-активных веществ, взятых в качестве стабилизаторов. Проведена оптимизация двух различных протоколов послойного осаждения полиэлектролитов для инкапсулирования альфациперметрина. Определены факторы, позволяющие варьировать размеры капсул от 10 до 300 нм.

На основе проведенных исследований разработан отечественный репеллентный препарат и инновационная технология отделки текстильных материалов, предназначенных для пошива защитных костюмов, необходимых при работе в таежных лесах.

Литература

1. Разуваев, А.В. Биоцидная отделка текстильных материалов /А.В. Разуваев// Рынок легкой промышленности-2009.- № 64.-с.22-25.
2. Gil, P.R. Nanoparticle-modified polyelectrolyte capsules/ P.R. Gil, L.L. del Mercato, P. del Pino, A. Parak// Nano Today 3.- W.J.- 2008.-p.12-21.
3. Федутик, Ю. А. Формирование и свойства полиэлектролитных капсул на сферических частицах карбоната марганца/ Ю. А. Федутик, G. Nelson // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Вып. 2. Минск.-2003.-с. 188-199.

Abstract

The researches aimed at the solution of the problems of encapsulation of substances in micro-and nanoscale are actual nowadays. Searching of the ways to realize controllable delivery and distance release of encapsulate material can afford us to develop some important researches, such as the “address delivery of chemical compounds in dosed microquantities” and the creation of “smart” clothes.

For Russia the main method of the microencapsulation is microencapsulation for repellent finishing of textile. It is made to protect people from bloodsucking insects such as mosquitoes, flies, gnats, fleas, bedbugs, ticks. Suits with this type of the protective finishing will be the most effective for pest control during epidemics of tick born encephalitis.

We have established the areas of existence of microemulsions. Also we revealed the factors that have an influence on microemulsions stability. They are: the nature and concentration of dissolvent alphacypermethrin, temperature, the nature of surface active substances. We identified how we can vary the size of capsules from 10 to 300 nm. The technology of acaricide finishing of textile material with the using of synthetic polyelectrolytes for layer-by-layer fixing of acaricide compounds was developed.

УДК 547.979.733 + 547.563.4'599.

**ТЕТРА(МЕЗО-АРИЛ)ПОРФИРИНЫ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ С
ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ НА
ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ –
НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ**

Т.К. Рочева, Д.В. Белых

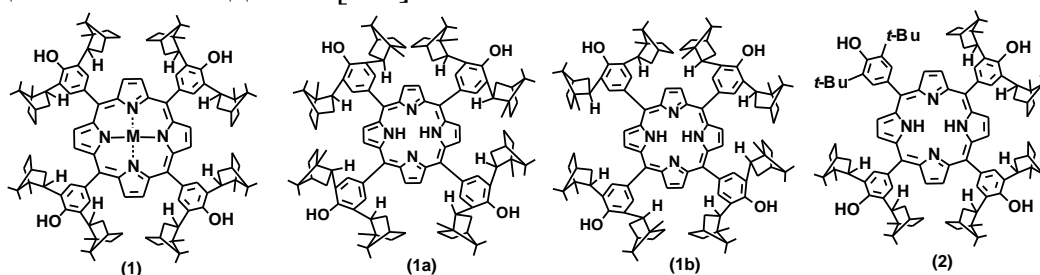
ФГБУН Институт химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар

E-mail: tatyanrocheva@yandex.ru, belykh-dv@mail.ru

Использование антиоксидантов – ингибиторов радикальных процессов в полимерной, резинотехнической, фармацевтической, косметической и пищевой промышленности делает актуальным синтез этих соединений, всестороннее изучение их физико-химических свойств и биологического действия. Получение и исследование биологически активных антиоксидантов в последние годы является актуальным и представляет особый интерес. Многие канцерогенные соединения рассматриваются как потенциальные источники свободных радикалов, приводящих к малигнизации. В этой связи, коррективная нарушен окислительно-восстановительных процессов в клетке, возможность которой зависит от многих факторов (строения антиоксиданта, его способности взаимодействовать с определенными клеточными структурами, стадии болезни и т.д.), представляет собой один из перспективных путей терапии этих заболеваний. В настоящее время большой интерес представляет получение гибридных антиоксидантов – как молекул, сочетающих антиоксидантную активность с адресной доставкой, способностью к структурным взаимодействиям с биосистемой, так и молекул, содержащих несколько реакционных центров, способных различными способами ингибировать окислительные процессы по различным механизмам и проявлять внутримолекулярный синергический эффект. Подобные полифункциональные соединения по биологическому действию во многих случаях существенно превосходят используемые аналоги. Таким образом, совместное действие антиоксидантов во многих случаях дает синергический эффект. Объединение в одном соединении нескольких фрагментов молекул антиоксидантов так же повышает эффективность их действия. Усиления биологического действия (повышения эффективности) можно добиться путем внедрения в молекулу дополнительных фрагментов, влияющих на биораспределение (взаимодействие с клеточными структурами). Порфирины входят в состав большого числа гемовых ферментов и участвуют в процессе биологического

окисления, в «тушении» свободных радикалов, а значит, наличие порфиринового фрагмента может увеличивать антирадикальную активность соединений. Липофильные свободные основания порфиринов и их комплексы с металлами могут накапливаться в липидном бислое клеточных мембран. Эти особенности обуславливают возможность применения таких макроциклов в терапии заболеваний, связанных с развитием окислительного стресса. Порфирины и металлопорфирины обладают собственной антиоксидантной активностью, которая во многих случаях усиливается при внедрении на периферию макроцикла алкилфенольных заместителей.

Целью моей работы является синтез новых потенциальных гибридных антиоксидантов, сочетающих в молекуле порфириновый (или металлопорфириновый) и терпенофенольные фрагменты. Ранее нами разработаны способы синтеза тетра(*мезо*-арил)порфиринов (**1-2**) с диизоборнилфенольными фрагментами на периферии макроцикла [1-2]. Синтезированы порфирилаты Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} на основе тетра(*мезо*-3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфина (**1**). Предварительное исследование антиоксидантной и мембранопротекторной активности - порфина (**1**) и порфирилатов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{3+} на его основе позволяет рассматривать подобные соединения как перспективные гибридные антиоксиданты [3-5].



M=H (1), Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}

Литература

1. Белых Д.В., Рочева Т.К., Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Макрогетероциклы. – 2012. – № 5(2). – С. 121–124.
2. Белых Д.В., Рочева Т.К., Буравлёв Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Макрогетероциклы. – 2013. – № 6(2). – С. 167–169.
3. Рочева Т.К., Буравлев Е.В., Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Белых Д.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Макрогетероциклы. – 2014. – №7(3). – С.262–266.
4. Тюрин В.Ю., Чжан Ц., Моисеева А.А., Милаева Е.Р., Белых Д.В., Буравлев Е.В., Рочева Т.К., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 450. – № 5. – Р. 543– 546.
5. T. Rocheva, V. Tyurin, D. Belykh, A. Moiseeva, J. Zhang, E. Buravlev, I. Chukicheva, A. Kutchin, E. Milaeva // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – №5. – Р. 1028–1036.

Abstract

The new tetra(*meso*-aryl)porphyrins with isobornyl substituents were synthesized by tetrapyrrolic condensation of *meso*-, (+)- and (–)-enantiomers of 4-hydroxy-3,5-diisobornylbenzaldehyde and pyrrole. A number of complexes with transition metal cations (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{3+}) were synthesized based on tetra(*meso*-3,5-diisobornyl-4-hydroxyphenyl)porphyrin. Preliminary antioxidant and membrane protective activity estimation of compounds obtained shows that such compounds can be considered as potential membrane protectors.

УДК 542.06; 544.6

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С РЕШЁТКОЙ ИНВЕРТИРОВАННОГО ОПАЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ NiO, NiS, ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ БУДУЩЕГО

Н.С. Сухинина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физики твёрдого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН), г.*

Черноголовка

E-mail: suhinina@issp.ac.ru

Суперконденсаторы являются промежуточным устройством хранения энергии между батареями и конденсаторами, обладающим высокой мощностью тока, длительным жизненным циклом и способностью быстрой перезарядки. Производительность суперконденсатора определяется в первую очередь материалом из которого изготавливаются электроды. Электродам на основе углерода, имеющего высокую электронную проводимость, в сочетании с оксидами металлов (MnO_2 , RuO_2 , NiO , etc.) свойственна так называемая «псевдоёмкость». Такие материалы позволяют объединить преимущества аккумуляторных батарей и конденсаторов с двойным электрическим слоем, что делает их более востребованными. Таким образом, синтез композитов с углеродом эффективный способ улучшить электрохимические характеристики электродов. В последние годы активно исследуются различные сульфиды металлов в качестве электродных материалов благодаря их преимуществу перед оксидами в большей проводимости и механической стабильности.

Углеродные наноструктуры с решёткой инвертированного опала получали методом темплатов, обладающего наибольшими возможностями по контролю и управлению пористой структурой материала. В качестве шаблона использовали опаловые матрицы, сложенные из сферических частиц аморфного диоксида кремния диаметром 260 нм и 25 нм. Для введения углерода в матрицу SiO_2 использовали водный раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ с добавлением серной кислоты, которым пропитывали образец. Образцы карбонизировались путём отжига 900 °С в потоке аргона, затем обрабатывались HF для удаления диоксида кремния. Углеродный материал промывался водой и сушился при 100 °С. Полученные структуры с решёткой инвертированного опала, имеющие систему взаимосвязанных микро-, мезо- и макропор, обладают высокой удельной поверхностью, что позволяет увеличить сорбционные, каталитические и электрохимические свойства материала [1, 2].

Для модифицирования поверхности углеродного материала оксидом и сульфидом никеля образцы помещали в водный раствор сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ с добавлением мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, перемешивали и выдерживали при 100°C 5 часов. Затем осаждённый материал промывали в деионизованной воде и этаноле, сушили при 80°C на воздухе ночь, отжигали в потоке аргона при $350\text{-}500^\circ\text{C}$ 2 часа.

Синтезированные образцы характеризовались с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, методом сорбции азота (теория БЭТ), проведением электрохимических измерений.

Полученный материал представляет собой углеродную упорядоченную структуру образованных после травления глобул SiO_2 сферических пустот, поверхность которой покрыта соединениями никеля размером 10-35 нм. По фазовому составу образцы помимо аморфного углерода содержат фазы оксида и сульфидов никеля. При модификации углеродной матрицы соединениями никеля площадь удельной поверхности пор уменьшилась более чем в 2-3 раза и составила $494\text{-}250\text{ м}^2/\text{г}$. Удельная ёмкость конденсатора с композитом достигала 600 Ф/г . Из данных электрохимических измерений можно сделать вывод, что существенный вклад в удельную ёмкость конденсатора с электродами из композитов вносят фарадеевские реакции.

Литература:

1. Adsorption of lanthanides(III), uranium(VI) and thorium(IV) from nitric acid solutions by carbon inverse opals modified with tetraphenylmethylenediphospine dioxide / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.M. Masalov et.al. // J. Colloid Interface Sci. – 2013. – № 405. – P. 183-188.
2. Микро- и мезопористые углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала / Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, А.А. Жохов, И.И. Ходос // ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 1021-1026.

Abstract

We present the results of studies on the synthesis, the structure and properties of carbon inverted opal nanostructures, the surface of which is modified by oxide and sulfide of nickel. The specific capacitance of the capacitor with the composite as electrode has increased more than 2 - 4 times, from 130 F/g to 600 F/g , as compared with the carbon sample without the modification by nickel compounds. The significant contribution of the faradaic reactions in specific capacitance of the capacitor electrodes of the composites is marked.

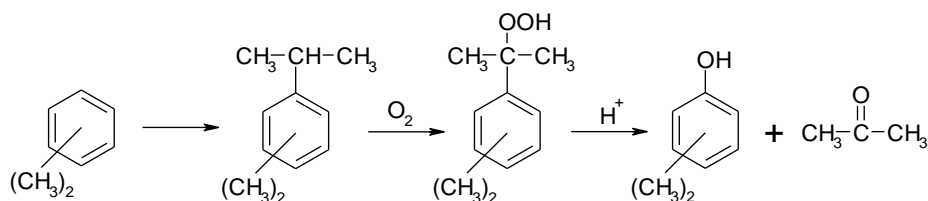
ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛКСИЛОЛОВ ДО ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ В СИНТЕЗЕ КСИЛЕНОЛОВ

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

Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль

E-mail: frolovas.11@ystu.ru

Диметилфенолы (ксиленолы) – крупнотоннажные продукты органического синтеза, которые широко используются в различных областях промышленности. 2,4-ксиленол в значительных количествах используется для синтеза антиоксиданта топанола А. Жидкофазное окисление 2,6-ксиленола дает полифеноксид, применяющийся в электротехнике и в производстве медицинского оборудования. 3,5-Ксиленол – сырьевая база для производства быстроотверждающихся смол. 2,5-Ксиленол, в перспективе, может стать сырьем для получения витамина Е. На основе 3,4-ксиленола может быть синтезирована 3,3',4,4'-бензофенокситетракарбоновая кислота – перспективный мономер для получения термостойких пластмасс. Смеси изомерных ксилолов служат сырьем для синтеза специальных сортов 3-кселенилфосфата [1]. Единственным путем, позволяющим получать нужное количество индивидуальных ксилолов, может стать производство их на основе нефтехимического сырья. Все известные синтетические методы получения ксилолов характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, и в промышленности не реализованы. На наш взгляд, наиболее перспективным и экономически предпочтительным является «окислительный» метод получения ксилолов на основе ксилолов по схеме:



Изучены основные закономерности жидкофазного окисления изопрропилксилолов (ИПК) различного изомерного состава, синтезированных алкилированием ксилолов, в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) и его производных. Найдены условия, позволяющие получать третичные гидропероксиды (ГП) ИПК с селективностью 92-95 % при конверсии углеводородов 10-25 % [2,3]. Экспериментально доказана возможность многократного повторного использования *N*-ГФИ.

N-ГФИ и его производные являются перспективными катализаторами процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов до ГП [4,5]. До последнего времени не все вопросы, касающиеся механизма данной реакции, являются ясными. С помощью квантово-химических расчетов были определены характеристики параметров электронной структуры *N*-ГФИ, которые косвенно подтверждают его иницирующую способность в реакциях жидкофазного окисления углеводородов до ГП. С целью прогнозирования наиболее активных структурных аналогов *N*-ГФИ в качестве соединений, повышающих скорость реакции окисления алкилароматических углеводородов была рассчитана разность энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала катализатора – $\Delta E_{\text{озмо}}$. Найдено, что катализаторы, имеющие электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре *N*-ГФИ в процессе окисления, проявляют большую активность, чем инициатор АИБН, однако по сравнению с самим *N*-ГФИ и его метильными и фенильными аналогами являются малоэффективными.

Изучены закономерности процесса экстракции ГП ИПК в присутствии таких растворителей, как метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, ДМФА и их водных растворов. Четырехступенчатой экстракцией 90 % водным раствором метанола был получен ГП ИПК с содержанием основного вещества 97,2 % масс. Кислотным разложением ГП ИПК синтезированы ксиленолы и ацетон с выходом 80-90 %.

Таким образом, экспериментально апробирован высокоселективный метод синтеза третичных ГП ИПК жидкофазным окислением ИПК в присутствии *N*-гидроксифталимида, составляющий основу единого универсального метода получения метилфенолов совместно с ацетоном, отвечающий современным экологическим и экономическим требованиям.

Литература

1. Харлампович Ю.Р. Фенолы / Ю.Р. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М.: Наука, 1974. – 380 с.
1. Frolov A. S., Kurganova E.A., Koshel' G. N. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87 (7), p. 895-898.
2. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 2015, 1, p. 16-22.
3. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. *Adv. Synth. Catal.*, 2001, 343, p. 393-427.
4. Sapunov, V.N. Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B. *Pet Chem.* 2013, Vol. 53 (3), p. 171-176.

Abstract

The regularities of liquid phase oxidation of isopropyl-*m*-xylene to tertiary hydroperoxide, initiated by cumene hydroperoxide and catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, were studied. It is found that the use of *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of isopropyl-*m*-xylene as compared with the initiator (isopropylbenzene hydroperoxide) allows increasing the rate of oxidation and the conversion of said hydrocarbon 2-2.5 times with selectivity of tertiary hydroperoxide formation 90-95% up to a conversion of 20-25%. The mechanism of the liquid phase oxidation of isopropyl-*m*-xylene in the presence of *N*-hydroxyphthalimide was discussed.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОАКТИВНОСТИ ГЛИКОЗИЛИРОВАННОГО АНЕСТЕЗИНА

А.И. Царькова¹, Т.Г. Волкова¹, И.О. Таланова²

¹ *Ивановский государственный университет, г. Иваново*

² *Ивановская государственная медицинская академия» МЗ РФ, г. Иваново*

E-mail: ts.anastasya37@gmail.com, tgvolkova@yandex.ru, i75@list.ru

По распространению в природе, по значимости из всех производных моносахаридов следует выделить N-гликозиды, об особом положении которых свидетельствуют нуклеиновые кислоты, многие коферменты, макроэрги — классы природных веществ, основу которых составляет N-гликозидный фрагмент [1].

Известно, что введение углеводных остатков в структуру биологически активных соединений приводит к резкому снижению их токсичности и к увеличению водной растворимости препаратов, что позволяет рекомендовать метод гликозилирования физиологически активного соединения как один из способов получения малотоксичных и хорошо растворимых лекарственных средств. В настоящее время фармакологи рассматривают N-гликозиламины как потенциальный источник новых или модифицированных лекарственных средств. Так, например, возможности химической модификации анестезина кислоты далеко не исчерпаны, и имеются широкие перспективы для синтеза на ее основе новых биологически активных веществ [2,3].

Наши исследования посвящены анестезину и его гликозилированному аналогу (рис.1.).

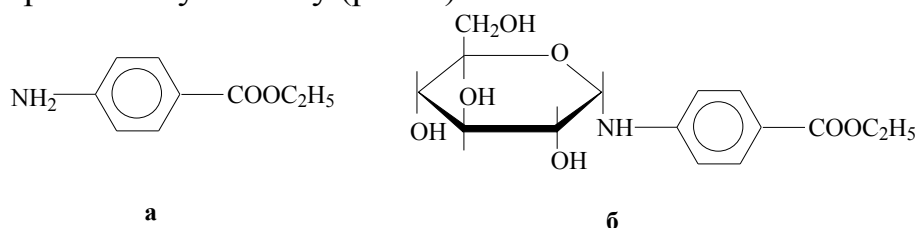


Рис. Структурные формулы анестезина (а) и этилового эфира п-(N-α-D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты (б).

Были проведены определение и сравнительный анализ липофильных свойств анестезина и этилового эфира п-(N-α-D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты. При помощи программного комплекса ACD/Labs. Показано введение глюкозного фрагмента приводит к увеличению, как атомов-доноров, так и атомов-акцепторов в молекуле субстрата, и к снижению logP. На основании этого можно сделать вывод о

том, что модификация анестезина глюкозой должна привести к некоторому увеличению его растворимости в воде.

Методом изотермического насыщения было проведено определение растворимости этилового эфира *p*-(*N*- α -*D*-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты. В докладе приводится сравнение растворимости анестезина и его гликозилированного аналога.

Исследование профиля потенциальной мишень-специфичной активности этилового эфира *n*-(*N*- α -*D*-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты было проведено с применением программы PASS. Установлено, что этиловый эфир *n*-(*N*- α -*D*-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты будет обладать антигеморрагическими, противовирусными свойствами и принимать участие в метаболизме углеводов, аминокислот, липидов.

Таким образом, можно констатировать: возможности химической модификации известных лекарственных препаратов с целью повышения их растворимости далеко не исчерпаны, имеются широкие перспективы для оптимизации процесса синтеза биологически активных веществ на основе углеводов.

Литература

1. Племенков В. В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001 - 376 с.
2. Жнякина Л.Е., Ткаченко М.Л., Космынин А.С., Трунин А.С., Мощенский Ю.В. // Фармация. 2001. № 4. С. 28-29.
3. Жакина А.Х., Газалиев А.М., Нуркенов О.А., Курапова М.Ю. // ЖОХ. 2008. Т. 78, № 6. С. 1026-1028.

Abstract

Solubility and virtual screening of potential activity of the ethyl ester of *p*-(*N*- α -*D*-glucopyranosid)aminobenzoic acid has been studied. It was shown that the inclusion of glucose fragment in the structure of substance resulted in a slight increasing of its solubility in water. Potential activity and toxicity profile of glycosylated benzocaine has been obtained.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ

Е.Б. Чернышова, О.И. Тужиков, М.А. Невестенко, А.С. Березин

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

E-mail: cherekaterina18@gmail.com

В работе исследованы структурные, физико-механические, гидрофильно-гидрофобные свойства хитозановых пленок, модифицированных низкомолекулярными (салициловый (СА), уксусный (УА), глутаровый (ГА)) и полимерными (диальдегид целлюлозы (ДАЦ), диальдегид крахмала (ДАК)) альдегидами. Показано, что модификация хитозана альдегидами увеличивает как прочностные характеристики пленок, так и их гидрофобные свойства.

Большой интерес в современном мире представляют собой природные полимеры. Исследования в сфере биополимеров становятся очень актуальными в связи с загрязнениями окружающей среды синтетическими высокомолекулярными соединениями. Природные полимеры обладают рядом свойств, представляющих интерес для человека: биodeградируемость, биосовместимость с тканями человека, биологическая активность. В частности хитозан, получаемый из хитина [1], содержащегося в панцире ракообразных, стенках грибов и насекомых, в связи с наличием комплекса ценных свойств, является перспективным сырьем для получения биологически активных и биоразлагаемых полимеров.

Для оснований Шиффа, полученных взаимодействием хитозана с различными альдегидами, характерен высокий спектр биологической активности, включая противогрибковую, антибактериальную, противовоспалительную активность [2].

При модификации уксусным, салициловым, глутаровым альдегидами, диальдегидом целлюлозы и диальдегидом крахмала, можно ожидать, прежде всего, появление спектра биологической активности у материалов, пригодных для использования их для медицинского назначения [3].

Образование оснований Шиффа доказано ИК-спектральным методом: наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения аминогрупп в области $1590-1600\text{ см}^{-1}$ и увеличение интенсивности полосы в области $1650-1750\text{ см}^{-1}$, характерной для иминогрупп.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что обработка хитозановых пленок альдегидами приводит к образованию более упорядоченной кристаллической структуры.

В результате анализа данные физико-механических испытаний модифицированных пленок, установлено, что с увеличением концентрации альдегида в модифицирующем растворе наблюдается рост прочности (для СА максимум прочности соответствует концентрации модификатора 1%_{масс.}, для УА – 2,5%_{масс.}, для ГА – 0,015%_{масс.}, для ДАЦ – 0,5%_{масс.}, для ДАК – 0,05%_{масс.}), относительного удлинения и модуля упругости. Дальнейшее повышение концентрации модификатора приводит к уменьшению всех показателей, что связано с появлением хрупкости (вероятно обусловленной густой сшивкой).

Модификация хитозановых пленок СА и ДАК увеличивает их гидрофобность, о чем свидетельствует значение краевого угла смачивания и влагопоглощения. Модификация УА не приводит к изменениям гидрофобности пленок. Хитозановые пленки, модифицированные ДАЦ, имеют более высокое влагопоглощение, что связано с гидрофильностью модифицирующего агента. Т.о., установлено увеличение гидрофобности пленок в ряду модификаторов: ДАЦ < УА < ДАК < ГА < СА.

Литература

1. Плиско, Е. А. Хитин и его химические трансформации / Е. А. Плиско, Л. А. Нудьга, С. Н. Данилов // Успехи химии. – 1977. – Т. 46, вып.8. – С. 1470-1487.
2. Kurita, K. Chemical modifications of chitin and chitosan. In Chitin in Nature and Technology / K. Kurita, R. Muzzarelli, C. Jeuniaux, G. W. Gooday // Editors, Eds. Plenum. – 1986. – P. 287-295.
3. Silva, C. M. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities // Journal of Advanced Research. – 2011. – Vol. 2, № 1. – P. 1–8.

Abstract

We studied the structural, physical and mechanical, hydrophilic-hydrophobic properties of chitosan films, modified with low-molecular weight (salicylic, acetic, glutaraldehyde) and polymer (cellulose dialdehyde, dialdehyde starch) aldehydes. It was shown that the modification of chitosan with aldehydes increases both the strength characteristics of the films and their hydrophobic properties.

УДК 547.491.4+661.664.5

СОЗДАНИЕ ФУНГИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТОВ

М.Ю. Шарипов,^{1,2*} А.О. Терентьев^{1,2} А.П. Глинушкин³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва,

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

³Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,
МО, п. Большие Вяземы

E-mail: mike_sharipov@mail.ru, terentev@ioc.ac.ru

\Зерновое производство является стратегической отраслью национальной экономики. Его состояние определяет продовольственную безопасность страны, однако болезни зерновых культур являются мощным фактором снижения урожайности. Например, только одни возбудители корневых гнилей могут снижать урожайность на 64% и более [1]. По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (ФАО), недобор сельскохозяйственной продукции зерновых культур от вредных организмов в России ежегодно составляет 25%. Патогенные грибы и бактерии способны полностью уничтожить стратегически важные зерновые культуры, а также значительно ухудшать качество продовольственного, семенного и фуражного зерна.

В связи с постоянно растущей резистентностью к фунгицидам (более 70% из них - вещества одного класса), продолжается интенсивный поиск веществ с высокой противогрибковой активностью. Угроза голода в следствии массового уничтожения посевов определяет огромный потенциал рынка продажи и применения фунгицидных препаратов [1, 2].

Экономически малозатратным решением данной проблемы может быть использование в качестве фунгицидов органических тиоцианатов. В последние 10–15 лет ведется активная разработка методов прямого тиоцианирования с использованием NH_4SCN или KSCN в сочетании с довольно широким диапазоном окислителей. Однако большинство методов прямого тиоцианирования β -дикарбонильных соединений, представленных в литературе, применимы к довольно ограниченному кругу субстратов или связаны с использованием токсичных и дорогих реагентов [3].

Ранее нами был произведен направленный поиск синтетических

тиоцианатов линейного и циклического строения с высокой противогрибковой активностью с целью получения недорогих и доступных для производства веществ к которым у патогенных грибов не выработалась резистентность. На основе реакций с использованием неорганических тиоцианатов, и одноэлектронных окислителей ведется разработка доступных для масштабирования и технологически простых методов получения тиоцианатов, производных β-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов (схема 1), и проводятся испытания на их биологическую активность на базе Всероссийского научно-исследовательского института фитопатологии в камерах искусственного климата с целью выявления лидерных структур и дальнейшего направленного поиска синтетических тиоцианатов различного строения.

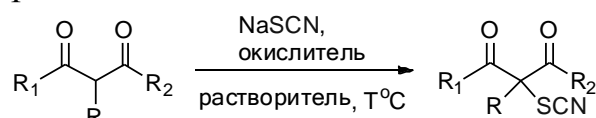


Схема 1

Таким образом, разработка новых универсальных методов прямого тиоцианирования β-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов является важной и интересной задачей современной органической химии, особенно в контексте использования полученных соединений в качестве средств защиты растений.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-29-05820.

Литература

1. Глинушкин А.П. Фитопатогенный комплекс пшеницы и меры борьбы с ним/ автореферат дис. доктора сельскохозяйственных наук : 06.01.07 / Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева. Москва, 2013.
2. Захаренко В.А. Химическая защита растений в России в конце XX – начале XXI века/ Защита и карантин растений. 2007. № 12. С. 6-10.
3. Гайдаренко Д.В., Шарипов М.Ю., Терентьев А.О. Тиоцианирование β-дикарбонильных соединений // 10 Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-2014 - УССТ” (сб. науч. трудов) - Т.28, №9. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, С. 62-65.

Abstract

Methods for thiocyanation of 1,3-dicarbonyl compounds are discussed. The general procedure of synthesis involves oxidant – thiocyanation agent system. The effect of structure in fungicidal activity of organic thiocyanates was discovered.

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОМ ЭПОКСИДНЫХ
СМОЛ, РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ В УСЛОВИЯХ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ**

В.В. Широкова

Волгоградский государственный технический университет, Россия, г.

Волгоград

E-mail: njukta@inbox.ru

В настоящее время области применения эпоксидных компаундов несколько ограничены, что связано, с одной стороны, с затруднениями, связанными с использованием существующих промышленных методов отверждения (длительность процесса, недостижимость глубоких конверсий, необходимость подвода/отвода значительного количества тепла, а также низкое время жизнеспособности составов с отвердителем). С этой точки зрения, наиболее перспективным представляется создание и исследование эпоксидных композиций, отверждаемых по механизму катионной фотополимеризации. С другой стороны - такими недостатками самих эпоксидных смол как низкая ударная прочность получаемых материалов, а также высокой вязкостью заливочных композиций. Среди существующих методов повышения ударной вязкости эпоксидных композитов является введение в их состав термопластов ароматической природы, таких как полисульфон или полифениленоксид, т. к. данный метод позволяет увеличить ударопрочность материалов без потери теплостойкости и диэлектрических свойств. В то же время, для снижения вязкости получаемых композиций целесообразно использовать активные разбавители – глицидиловые эфиры различной природы.

Исходя из вышеизложенного, цель работы заключалась в разработке фотополимеризующихся композиций на основе модифицированных полисульфоном эпоксидных олигомеров, а также исследовании некоторых свойств полученных материалов.

Для детального изучения были выбраны эпоксидиановые смолы с содержанием эпоксидных групп 20 – 25%, а также активные разбавители – моно- и полиглицидиловые эфиры ароматической и простой полиэфирной природы. В качестве модифицирующего термопласта был выбран порошковый полисульфон с молекулярной массой 25000 – 30000. Для проведения процесса полимеризации использовался катионный фотоинициатор, основной спектр поглощения которого лежит в диапазоне длин волн 360 – 410 нм.

Для всех разработанных композиций были исследованы особенности реологического поведения в зависимости от содержания олигомерного компонента и температуры. Следует отметить, что для исследуемых растворов наблюдается неньютоновский характер течения. Кроме того, расчет энергии активации вязкого течения показал, что кривые вязкого течения носят нелинейный характер: при определенном содержании разбавителя наблюдается резкое снижение вязкости композиции и, соответственно, энергии активации. Это явление, вероятнее всего, обусловлено высокой термодинамической совместимостью компонентов в этой области концентраций.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были исследованы некоторые особенности протекания процесса катионной фотополимеризации. Например, было показано, что температура оказывает существенное влияние на скорость и глубина протекания реакции: так, для одного из исследуемых материалов степень превращения при 25°C и 50°C составила 71,0% и 99,4% соответственно.

Полученные значения ударной вязкости композитов свидетельствуют о повышении ударопрочности эпоксидных полимеров при введении в состав полисульфона в 2-3 раза. При этом прочность при разрыве этих материалов также повышается в 2 раза.

Таким образом, в ходе исследований были разработаны композиты на основе модифицированных полисульфоном эпоксидных смол, отверждаемых по механизму катионной фотополимеризации. Полученные составы обладают пониженной вязкостью, а материалы на их основе – повышенной стойкостью к ударным воздействиям, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве заливочных композиций, отвечающих повышенным эксплуатационным требованиям.

Abstract

Development of the compositions based on of epoxy oligomers modified with polysulfone polymerizable under the UV-curing. The rheological properties of epoxy compounds were investigated, the activation energy of viscous flow was calculated. Some features of photopolymerization were studied by DSC. Impact resistance and rapture resistance were treated.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.А. Шкарин, А.В. Яркова

*Национальный исследовательский Томский политехнический
университет,
г. Томск*

E-mail: sanya.sh.nu@yandex.ru

В медицинской практике используется широкий спектр изделий из пластмасс. Особое место среди них занимают биосовместимые полимерные материалы, способные к биорезорбции в человеческом организме. Полилактид (ПЛА) является самым крупнотоннажным биоразлагаемым и биорезорбируемым полимером. Из ПЛА и его сополимеров получают рассасывающиеся (абсорбируемые) шовные материалы, эндопротезы в хирургии, в травматологии и ортопедии – различные шурупы, стержни и шины и т.д.[1].

Поэтому разработка технологий получения ПЛА и его переработки, сополимеризации и модификации с целью удешевления продукции и придания этому материалу необходимых потребительских свойств, в том числе и для изготовления медицинских изделий, является актуальным вопросом на сегодня.

Данная работа направлена на разработку технологии получения полимеров на основе молочной кислоты для изготовления медицинских изделий.

Существуют различные методы [2, 3] получения полилактида:

1. поликонденсация молочной кислоты (МК);
2. полимеризация лактида с применением различных катализаторов;
3. азеотропной отгонкой воды из растворов молочной кислоты;
4. прямой микробиологический синтез.

Наиболее перспективным направлением синтеза полилактида в промышленности является полимеризация лактида с раскрытием цикла с применением различных катализаторов.

В качестве сырья использовался лактид, полученный из водных растворов 80 %-ой L-молочной кислоты (МК) производства PURAC. Получение лактида осуществляли по ранее описанной методике [4].

Строение и чистота полученного лактида подтверждалась методами ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ Young Lin ClarityYL9100), титрованием по Фишеру и по температуре плавления (Melting PointM-560).

Процесс полимеризации лактида проводился на ротационном испарителе серии «Heidolph Hei-VAP» и в ампуле, в которые загружали лактид, а также катализатор (октоат олова) и регулятор роста цепи (лауриловый спирт) в количестве 0,5...1 %. В течение всего процесса полимеризации температуру поднимали от 140 до 210 °С [5].

Таким образом, был получен высокомолекулярный полилактид, который может быть модифицирован и использован для изготовления медицинских изделий, причем в зависимости от типа и количества примесей в лактиде молекулярный вес ПЛА менялся от 40000 до 180000.

Литература

1. Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine. Edited by Reis Rui L., Román Julio San. CRC PRESS. 2005. – 550 p.
2. Auras R. et. al. Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. 2010. John Wiley & Sons. –499 p.
3. Garlotta D. A. Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment.– 2001. – Vol. 9. – No. 2.– 63-84 p.
4. Яркова А. В., Шкарин А. А., Похарукова Ю. Е., Новиков В. Т. Выбор условий для получения олигомеров молочной кислоты // Вестн. Том. гос. ун-та. 2014. № 385. С. 224–226.
5. Шкарин А.А., Новиков В.Т. Технология получения полилактида для изготовления изделий медицинского назначения // Сборник тезисов докладов XXV Менделеевской конференции молодых ученых, Томск, 19-25 апреля 2015. – М.: «Национальное образование», 2015. – с. 129

Abstract

It was investigated the polymerization of lactide with the opening cycle in the polylactic acid. Polylactic acid use for the manufacture of various resorbable medical devices. It is established that the type and amount of impurities in the lactide determine the molecular weight of the polymer.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва

E-mail: danchemist@yandex.ru

Основные загрязнители сточных вод нефтехимических производств, губительно влияющие на экосистему, представляют собой высокотоксичные соединения ряда фенола.

Физико-химическим методом, обладающим оптимальным сочетанием факторов для интенсификации окислительных процессов, не требующим введения в обрабатываемую воду химических окислителей, является метод электроразрядной обработки воды на границе газовой фазы вблизи поверхности жидкости, что позволяет совместить производство и введение активных окислителей в обрабатываемый раствор.

Эффективность окисления фенола оценивали по изменению показателя ХПК в водных средах с использованием анализатора жидкости "Эксперт-001". Степень деструкции фенола α (%) определяли по формуле $\alpha = [(ХПК_{исх} - ХПК_{кон}) / ХПК_{исх}] \cdot 100 \%$.

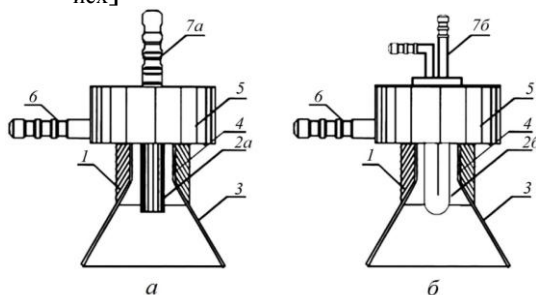


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора для обработки воды искровым (а) и барьерным (б) разрядами: 1 - электрод внешний; 2а - электрод внутренний металлический; 2 б - электрод внутренний стеклянный, заполненный электролитом; 3 - пленка жидкости; 4 - газоразрядная камера; 5 - формирователь пленочного потока жидкости; 6 - штуцер ввода жидкости; 7 а - штуцер ввода газа; 7 б - штуцера ввода и вывода электродного электролита.

Эксперимент проводился на лабораторной установке электроразрядной обработки воды производительностью 0,3-2,5 м³/ч с использованием плазмохимических реакторов искрового и барьерного разрядов (рис. 1). Модельные растворы имели следующие основные показатели: рН в пределах 6,5–7,5, концентрация ароматических соединений 0,10 г/л.

Установлено, что показатель ХПК модельных растворов, снижается под действием искрового и барьерного разрядов (рис. 2). Значения степени деструкции модельного раствора фенола за 10 мин обработки составила 45–58%. Для раствора гидрохинона α составила диапазон от 63% до 82%, за то же время обработки бензофенон был окислен на 54,3%-70%.

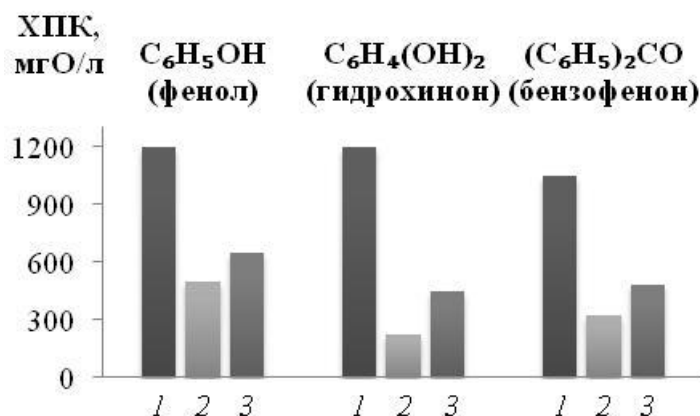


Рис. 2. Показатели ХПК растворов фенола, гидрохинона и бензофенона за 10 мин обработки: 1 – без разряда; 2 – искровым разрядом; 3 – барьерным разрядом.

Наиболее высокие значения степени деструкции были достигнуты при использовании искрового разряда, что свидетельствует о соответствующем отличии разрядных энергозатрат на единицу площади, а также о неравномерности обработки.

Результаты проведенных исследований воздействия электроразрядной плазмы на объекты органической природы в воде способствуют формированию научно-технического задела в области химии низкотемпературной плазмы и ее применения в сфере экологии и природопользования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

Литература

Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А. и др. Интенсификация окисления органических веществ в водных растворах при обработке импульсными высоковольтными разрядами //Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. - 2015. № 4. - с. 120-127.

Abstract

Studied applied aspects of processes intensification of organic pollutants oxidation in aqueous solutions. The data to reduce the rate of chemical oxygen demand (COD) and kinetic based model solutions through the barrier and spark pulsed high-voltage discharges.

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ **5**

МОДЕЛИРОВАНИЯ ГИДРОДИНАМИКИ ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ
ГАЗОВОЙ СМЕСИ В СЛОЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА **5**

М. В. Алексеева, И. И. Митричев

COMPUTER SIMULATION TECHNIQUES FOR MODELLING INTERACTION OF
BIOGLASS WITH POLYACRYLIC ACID **8**

М. Kh. Arifova, R. V. Mkrtchyan

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА
НАПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА о-КСИЛОЛА И ЕГО 4-ЗАМЕЩЕННЫХ **10**

Г.А. Багирзаде, Д.Б. Тагиев, А.Н. Гаджизаде

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ
В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ **13**

Е.С. Бобкова, А.И. Шишкина

АССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ **16**

Е.Н. Короткова, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков
Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон, В.Л. Чумак

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ(V) ТРИОКТИЛАМИНОМ ИЗ
СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ **19**

Л.Д. Курбатова, О.В. Корякова, М.С. Валова, М.Ю. Янченко

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ **22**

Г.З. Раскильдина, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, Т.П. Мудрик,
С.С. Злотский

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНИЛПОЛИФТОРБЕНЗОАТОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ **24**

Ю.Г. Тришин, А.Н. Федоров, М.В. Шафеева, А.И. Кудрявцева,
Ю.С. Руденок, В.В. Гаврилова

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ **26**

Г.Н. Туркельтауб, Е.А. Чернышев

СЕКЦИЯ 2.	
ИННОВАЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ	29
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГОРЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТИ ЛАБОРАТОРНЫХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРМЕАТА ПОДСОЛНЕЧНИКА	32
А.И. Артемьев	
СТРАТЕГИИ РАЗВИТИЯ ИННОВАЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕГИОНАЛЬНОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (НА ПРИМЕРЕ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН)	82
Ахметова В.Н.	
РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО СПОСОБА ОЧИСТКИ ОТ ТОЛУОЛА ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ	35
Байжуманова Т.С.*, Жексенбаева З.Т., Тунгатарова С.А., Шайзада Е.Ш, Наурызбаева А.Ж.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РАПЫ ОЗЕРА КАРАУМБЕТ НА ГИДРОКСИД МАГНИЯ	38
О.С. Бобокулова, М.Р. Шамуртова, И.И. Усманов, Х.Ч. Мирзакулов	
ПРОЦЕДУРА СТЫКОВКИ ПАКЕТОВ ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ И ПАКЕТОВ МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОГРАММ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ГАЗОФАЗНЫМИ ГЕТЕРОГЕННО- КАТАЛИТИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ	91
Т. Н. Гартман, Е. А. Боровкова, Ф. С. Советин	
ВЫЗОВ 21 СТОЛЕТИЯ – ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВОГО СЫРЬЯ	94
А.Г. ДЕДОВ	
ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИЛИНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ	97
А.Г. Дедов, Е.И. Беляева, Д.Ю. Марченко, Л.В. Зрелова, А. Иванова, Д.А. Санджиева	
РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА	47
А.Г. Дедов, А.С. Локтев*, И.Е. Мухин, Х.С. Онкаева, И.И. Моисеев	
СОЗДАНИЕ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	49
А.С. Дыкман, Д.С. Орлов, А.С. Огородников	
РЕКОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВОК РЕКТИФИКАЦИИ С ЦЕЛЬЮ РЕКУПЕРАЦИИ ТЕПЛА	51
И.И. Емельянов	

ЭКСТРАКЦИЯ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В МЕМБРАННОМ ЭКСТРАКТОРЕ	53
Ю.А. Заходяева, К.В. Изюмова, А.А. Вошкин, В.М. Шкинев	
ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОНИАЗИДА	56
Л.В. Зрелова, Е.И. Беляева, Д.Ю. Марченко, Е.А. Иванова, Д.А. Санджиева, А.Г. Дедов	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛФЕНИЛСИЛАНДИОЛА	59
П.В. Иванов, Н.Г. Мажорова, Е.К. Галкина	
ОСОБЕННОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ИННОВАЦИЯМИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	61
Г.М. Казанский	
ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ В КОНФУЗОРЕ СЛОЖНОГО ТРУБОПРОВОДА	64
Р.А. Кантюков, О.Б. Бутусов	
МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЕ И НЕЧЕТКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИРОДНУЮ СРЕДУ	67
Р.Р. Кантюков, О.Б. Бутусов	
СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВМЕЩЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СУШКИ	70
Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г.	
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ И СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.	73
А.В. Мантузов, Г.Ф. Потапова, П.С. Воронцов, С.М. Рындя, А.В. Путилов, П.И. Абрамов, Е.В. Кузнецов, А.С. Гадлевская	
МИКРОФЛОРА, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩАЯ МЕТАБОЛИЗМ БЕЛОГО ФОСФОРА	76
А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, Е.В. Горбачук, Н.В. Кулик, Ф.К. Алимова, Д.Г. Яхваров	
ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ИНДУСТРИАЛЬНО-ЛОГИСТИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ДЛЯ ОБСЛУЖИВАНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ НЕФТЕ-ГАЗО-ХИМИЧЕСКОГО, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО И ЛЕСНОГО КОМПЛЕКСОВ, ФОРМИРУЕМЫХ НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ	79
Т.А. Прокофьева, М.Т. Будаилов	
РЕГУЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЦИРКУЛИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА	83
А.А. Сарыджанов	
АКТИВАЦИЯ КАОЛИНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИОННО-ОСАДИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	85
А.Ю. Тихонов, А.Е. Бандукова, С.К. Мясников, Н.Н. Кулов	

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭПОКСИДА ВЕРБЕНОЛА С ОБРАЗОВАНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА С ОБЕЗБОЛИВАЮЩИМ ЭФФЕКТОМ	88
А.С. Торозова, Э.М. Сульман, П. В. Сеницына, П. Мяки-Арвела, К.П. Волчо, Д.Ю. Мурзин	
ИННОВАЦИОННЫЕ ИТ-ПРОЕКТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБУЧЕНИЯ ПЕРСОНАЛА И УПРАВЛЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ	91
Т.Б. Чистякова, И.В. Новожилова	
ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	94
А.И. Шинкевич, С.С. Кудрявцева	
СЕКЦИЯ 3.	97
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	97
ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЗАМЕНА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	97
Е.Г. Винокуров, В.Д. Скопинцев	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДНЫХ РУТЕНИЕВО-ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ	101
А.М. Гайдукова, В.А. Бродский, В.А. Колесников	
АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МАСЕЛ С ДОБАВКАМИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ 1,2-ОКСИРАНАМИ ЧАСТИЦ МЕДИ	104
Т.И. Горбунова, А.Я. Запечалов, А.М. Мурзакаев, И.В. Бекетов, А.П. Сафронов, В.И. Салоутин	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ	107
М.В. Журавлева, Н.П. Иванова, Т.А. Жарская, Э.Т. Крутько	
РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНОВ $Ce(IV)$ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ	110
Е.С. Кондратьева, А.Ф. Губин, В.А. Колесников	
ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ АНОДОВ ПРИ ЖЕЛЕЗНЕНИИ	113
В.В. Коротков	

СЕКЦИЯ 4.	115
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРОДУКТЫ И ПОКРЫТИЯ	115
АНАЛИЗ ЛАБОРАТОРНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА	115
М. В. Алексеева*, И. И. Митричев	
ЭФФЕКТИВНЫЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ CuInGaSe ₂ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	118
М.Б. Дергачева, К.А. Уразов	
ДИАТОМИТОВЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯТОРЫ С РИСОВОЙ ШЕЛУХОЙ В КАЧЕСТВЕ ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ	121
Е. Е. Дильмухамбетов*, П. И. Уркимбаева, А.С. Еркин, Т. Т. Толебаев	
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И АКВАТОРИЙ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	123
Е.А. Иванова, Е.С. Лобакова, Д.А. Санджиева, Г.А. Дольникова, А.Г. Дедов	
LOW-COST SORBENTS WITH PHOTOCATALYTIC PROPERTIES FOR TO SIMULTANEOUS REMOVAL OF NH ₄ ⁺ AND H ₂ PO ₄ ⁻ AND Ni ²⁺	126
Z.Ch. Kadirova, Z. Ruzieva, Sh. Elova, R.V. Mkrtychyan	
РАЗРАБОТКА ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ ОЛИГОМАЛЕИМИДАМИ ЭПОКСИКОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ	128
Э.Т. Крутько*, М.В. Журавлева, Т.А. Жарская, А.А. Волчков	
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	131
Р.В. Мкртчян, М.Х. Арипова, Досмухамедов Т.В.	
НОВЫЕ МЕДЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ	133
А.А. Силаева, А.В. Варанкин, А.И. Лукьянскова, М.Ю. Квасников	
ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА АРАГОНИТОВОЙ ФАЗЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ	136
А. А. Фирер, М. А. Варганян*, Е. С. Полутина, М. М. Киселев, С. В. Кирсанова	
Конференция-спутник.	
«Конкурс проектов молодых учёных»	140
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИТАМИНА В ₁₂ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ	140
Ву Тхи Тхао	
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ДО ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ	142
Я.С. Глухова, А.И. Поняев	

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ТЕРПЕНОИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	144
О. Н. Гребёнкина	
ОРГАНИЧЕСКИЕ КОНВЕРТЕРЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В ТЕПЛОВУЮ	146
С.А. Дураков, В.Р. Флид, С.В. Леонтьева, О.Л. Калия	
НАНОТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	148
Н.Ю. Ефимов, А.А. Малыгин	
ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ	151
М. В. Журавлева, Э.Т. Крутько	
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ – 2-(3-ЦИАНО-5-ГИДРОКСИ-2,5-ДИГИДРО-1Н- ПИРРОЛ-2-ИЛИДЕН)ПРОПАНДИНИТРИЛОВ	153
М.Ю. Иевлев, М.Ю. Беликов	
ХИМИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ КАК ОСНОВА НЕОИНДУСТРИАЛЬНОГО РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ	155
Л.В. Ильиных	
РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ВОДЫ	157
А.А. Кухтенкова, В.А. Ломовской, Е.Ф. Буканова, Е.В.Акимов	
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ АКТИВНОСТИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АГРОХИМИКАТОВ	160
Е.Д. Лихоманова	
СИНТЕЗ НИЗКОТОКСИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ СОНОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ И ВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ	162
Е.Ю. Осипова	
ОПРЕСНЕНИЕ СОЛЁНЫХ ВОД МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА	166
А.В. Павлов	
РАЗРАБОТКА ДОБАВКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	168
Д.В. Панфилова, Е.М.Чистяков, В.В. Киреев	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ	171
Н.А. Прищенко, Л.А. Лим, В.А. Реутов, А.М. Заболотная	

РЕПЕЛЛЕНТНАЯ ОТДЕЛКА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	173
А.А. Прохорова, О.И. Одинцова	
ТЕТРА(МЕЗО-АРИЛ)ПОРФИРИНЫ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ С ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ – НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ	176
Т.К. Рочева, Д.В. Белых	
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С РЕШЁТКОЙ ИНВЕРТИРОВАННОГО ОПАЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ NiO, NiS, ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ БУДУЩЕГО	179
Н.С. Сухинина	
ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛКСИЛОЛОВ ДО ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ В СИНТЕЗЕ КСИЛЕНОЛОВ	181
А.С. Фролов, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель	
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОАКТИВНОСТИ ГЛИКОЗИЛИРОВАННОГО АНЕСТЕЗИНА	184
А.И. Царькова, Т.Г. Волкова, И.О. Таланова	
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ	186
Е.Б. Чернышова, О.И. Тужиков, М.А. Невестенко, А.С. Березин	
СОЗДАНИЕ ФУНГИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОЦИАНАТОВ	188
М.Ю. Шарипов, А.О. Терентьев, А.П. Глинушкин	
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОМ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ В УСЛОВИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ	190
В.В. Широкова	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЛАКТИДА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	192
А.А. Шкарин, А.В. Яркова	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	194
Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский	

Научное издание

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В
ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**VII Международная конференция
Российского химического общества им. Д. И. Менделеева**

Тезисы докладов

Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Подписано в печать 08.10.2015 г. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 13,1. Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 300 экз.

Заказ _____

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра; 125047 Москва, Миусская пл. 9