ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК -ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФИЦ КНЦ СО РАН

(ИХХТ СО РАН)



НАУЧНЫЕ ИТОГИ 2018

Красноярск 2019

Печатается по решению Ученого совета.

Подготовлено на основании отчета о научной и научно-организационной деятельности за 2018 год, утвержденного Ученым советом 20 декабря 2018 г.

Адрес: Россия, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24 Телефоны: (391) 205 19 50; (391) 205 19 24 Факс: (391) 249 41 08 Электронная почта: chem@icct.ru; sekr@icct.ru Web-page: http://www.icct.ru

содержание

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИНСТИТУТА				
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ	7			
ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	18			
ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013-2020 ГОДЫ				
<u>Проект V.44.1.7</u> Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы	19			
<u>Проект V.45.3.3</u> Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами	44			
<u>Проект V.46.1.1</u> Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов	107			
<u>Проект V.46.4.2</u> Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства	185			
<u>Проект V.46.4.3</u> Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды	217			
ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН № II.2 «ИНТЕГРАЦИЯ И РАЗВИТИЕ»	249			
ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ	267			
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО НАУЧНОГО ФОНДА	268			
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	274			
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	285			
Ежегодные справочные данные	307			
Список публикаций	313			

ИХХТ СО РАН организован Постановлениями Совета Министров РСФСР № 91 от 19.02.1980, Президиума АН № 315 от 20.03.1980, и Президиума СО АН № 452 от 12.12.1980. Приказом Федерального агентства научных организаций (ФАНО России) № 73 от 21.02.2016 реорганизован в форме присоединения к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) как обособленное подразделение.

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

- физико-химические основы новых экологически безопасных металлургических и химико-технологических процессов комплексного извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья;
- физико-химические основы процессов глубокой переработки природного органического сырья, включая растительную биомассу и бурые угли.

СТРУКТУРА ИХХТ СО РАН

Директор д.х.н. Н.В. Чесноков

Заместители директора по научной работе:

д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Заместитель директора по общим вопросам А.В. Мостовой

Врио ученого секретаря: к.х.н. Ю.Н. Зайцева

Научные подразделения:

• Лаборатория проблем освоения недр

(заведующий лабораторией д.т.н. А.Г. Михайлов)

Развитие научных основ технологических систем геотехнологической подготовки и разработки месторождений, исследование закономерностей разрушения пород взрывом, разработка ресурсосберегающих технологий. Изучение физико-химических основ флотационного обогащения руд цветных, редких и благородных металлов; синтез и испытание новых, высокоэффективных флотореагентов; разработка новых приемов и схем технологических процессов обогащения.

• Лаборатория гидрометаллургических процессов

(заведующий лабораторией д.х.н. В.И. Кузьмин)

Исследования физико-химических закономерностей поверхностных явлений и гетерофазных химических превращений, создание процессов и комбинированных методов переработки минерального, техногенного и вторичного сырья.

• Лаборатория плазмохимии и проблем материаловедения

(заведующий лабораторией д.т.н. О.Г. Парфенов)

Разработка научных основ высокоскоростных металлургических и сопряженных с ними процессов, технологии функциональных и композиционных материалов на основе высокомолекулярного полиэтилена, технологии непрямого окисления органических и неорганических субстратов активными формами кислорода с использованием газодиффузионных и оксидно-металлических электродов.

• Лаборатория рентгеновских и спектральных методов анализа

(заведующий лабораторией к.т.н. А.М. Жижаев)

Аналитическое сопровождение научных исследований института, инструментальный элементный анализ и фазовый анализ минеральных проб и растворов, электронная микроскопия.

• Лаборатория каталитической химии угля и биомассы

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов)

Создание новых принципов и методов глубокой переработки возобновляемой древесной биомассы и ископаемых углей в ценные органические продукты и новые материалы на основе комбинирования каталитических, термохимических и экстракционных процессов.

• Лаборатория каталитических превращений малых молекул

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. А.Г. Аншиц)

Разработка новых химико-технологических процессов утилизации отходов угольных электростанций, включающих комплексное извлечение из энергетических зол переменного микросферических состава продуктов постоянного состава И морфологии; разработка научных основ получения новых функциональных материалов с заданными свойствами для различных областей применения, в том числе катализаторов окислительного превращения углеводородного сырья. микросферических стеклокристаллических мембран, высокоэффективных сорбентов, высокопрочных композитных материалов.

• Лаборатория процессов синтеза и превращения углеводородов

(заведующий лабораторией д.х.н. Н.В. Чесноков)

Разработка новых подходов и научных основ приготовления эффективных катализаторов с наночастицами переходных металлов, нанесенных на пористые подложки; разработка новых методов приготовления пористых углеродных материалов из природных графитов, антрацитов и растительных полимеров.

• Лаборатория комплексной переработки биомассы

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько)

Исследование процессов переработки углеводов и лигнинов в ценные химические продукты.

• Лаборатория молекулярной спектроскопии и анализа

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. А.И. Рубайло)

Использование совокупности физико-химических и квантово-химических методов для изучения строения, природы химической связи, реакционной способности и механизма реакций новых соединений и материалов.

Ученый совет:

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н., председатель Ученого совета Шабанов Василий Филиппович, академик Зайцева Юлия Николаевна, к.х.н., секретарь Ученого Совета Аншиц Александр Георгиевич, д.х.н., проф. Бурмакина Галина Вениаминовна, д.х.н. Верещагин Сергей Николаевич, к.х.н. Жижаев Анатолий Михайлович, к.т.н. Калякин Сергей Николаевич, к.х.н. Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., проф. Кузьмин Владимир Иванович, д.х.н. Левданский Владимир Александрович, д.х.н. Михайлов Александр Геннадьевич, д.т.н. Михлин Юрий Леонидович, д.х.н., проф. Парфенов Олег Григорьевич, д.т.н. Петерсон Иван Викторович, к.х.н. Рубайло Анатолий Иосифович, д.х.н., проф. Тарабанько Валерий Евгеньевич, д.х.н., проф. Таран Оксана Павловна, д.х.н., проф. РАН Фоменко Елена Викторовна, к.х.н. Шор Елена Александровна, к.х.н.

ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

Теоретическое моделирование атомарного порядка в биметаллических наночастицах

На основании расчетов методом функционала плотности и топологического анализа, разработанного в Университете Барселоны, предсказан химический порядок атомов в биметаллических наночастицах (НЧ) Au_xAg_{38-x} , Rh_xPd_{38-x} и Pt_xPd_{38-x} (x = 9, 19, 29).



Рисунок - Структуры наиболее стабильных наночастиц Au_xAg_{38-x} , Rh_xPd_{38-x} и Pt_xPd_{38-x} (x = 9, 19, 29)

Установлено, что наиболее сильные гетероатомные связи среди всех изученных пар характерны для НЧ Au_xAg_{38-x} . При соотношении Au:Ag=1:1 образуется хорошо смешанная однородная структура, при увеличении доли золота до Au:Ag=3:1 - кластер с золотой оболочкой и смешанным ядром. Атомы в НЧ Rh_xPd_{38-x} практически не смешиваются: атомы Rh находятся преимущественно в ядре, а атомы Pd формируют оболочку НЧ. При увеличении концентрации Rh до Rh:Pd=3:1, образуется янусо-подобная частица, когда атомы Rh располагаются с одной стороны поверхности. В НЧ Pt_xPd_{38-x} средняя взаимная растворимость атомов среди изученных пар. Атомы Pt концентрируются в ядре, выходя наружу в центрах граней, тогда как атомы Pd занимают максимально возможное число вершинных и реберных позиций.

Авторы: д.х.н. Наслузов В.А., к.х.н. Шор А.М., к.х.н. Лалетина С.С., к.х.н. Шор Е.А.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7

Исследование MPT полимерных композиционных материалов на основе акриловых фотополимерных композиций с добавлением органических и неорганических наноразмерных наполнителей

Аддитивные технологии – перспективное направление в материаловедении. Свойства материалов для аддитивных технологий определяются технологическими параметрами, составом фотополимерных композиций, наличием в них дисперсных наполнителей. Методом магнитно-резонансной томографии впервые исследованы полимерные композиционные материалы, полученные по аддитивным технологиям из акриловых фотополимерных композиций. Выявлены факторы, влияющие на устойчивость полимерных материалов в условиях негативных внешних воздействий. В частности, изучено влияние толщины формируемого в процессе 3D печати полимерного слоя, времени экспозиции лазерного излучения, природы нанодисперсного наполнителя на кинетику процесса влагопоглощения и набухания полимерной матрицы в материалах, полученных по аддитивным технологиям. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности МРТ как метода исследований полимерных композиционных материалов для совершенствования методик и параметров аддитивных технологий и получения новых материалов.



Рисунок - МРТ изображения полимерных композиционных материалов в процессе их взаимодействия с влагой. Образцы получены методом лазерной стереолитографии с использованием фотополимерных композиций, армированных нанодисперсными наполнителями (верхний ряд – без наполнителя, нижний – с наполнителем)

Публикации: Morozov E.V., Novikov M.M., Bouznik V.M. Effects of Photocurable Resin Composition and 3D Printing Process Parameters on the Stability of Polymer Specimens in Humid Environment: NMR Imaging Study // Additive Manufacturing. - in press

Работа выполнена совместно с Всероссийским научно-исследовательским институтом авиационных материалов и Институтом проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиалом ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Авторы: к.ф.-м.н. Морозов Е.В.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7

Микросферическая композиция ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂/(SiO₂-Al₂O₃)_{стекло} на основе микросфер летучих зол с наноструктурированным покрытием для сорбционного извлечения радионуклидов из водных сред





Рисунок 2 - Изотермы сорбции Cs⁺, Sr²⁺ и Nd³⁺ для ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂/(SiO₂-Al₂O₃)_{стекло}

Впервые методом двухстадийного гидротермального синтеза при 150°С на поверхности микросферического носителя на основе полых алюмосиликатных микросфер (Рис. 1 а) получено наноструктурированное цирконо-молибдатное покрытие состава ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ (структура «ядро/ оболочка») (Рис. 1 в, г).

Установлено, что микросферическая композиция $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2/(SiO_2-Al_2O_3)_{cтекло}$ проявляет повышенную сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ (Рис. 1 б), а также селективность в отношении Nd^{3+} с K_D порядка 10^4 мл/г (Рис. 2).

Предложен механизм сорбции катионов за счет замещения атомов водорода в -OH структурных группах фазы $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ одновременным c вытеснением из кристаллической решетки слабо связанных молекул воды, в основе которого лежит соответствие межатомных расстояний между молекулами воды и ближайшими атомами О длинам связей М-O (M = Nd³⁺, Sr²⁺, Cs⁺). Этому критерию удовлетворяют только катионы Nd^{3+} и Sr^{2+} . в то время как Cs⁺ в виду большего размера не способен встраиваться кристаллическую решетку.

Публикации: Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Fomenko E.V., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Anshits A.G. $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ coated microsphere glass supports derived from coal fly ash cenospheres as a novel sorbent for radionuclide trapping from radioactive wastewater // Journal of Environmental Chemical Engineering.— in press

Авторы: д.х.н. Верещагина Т.А., Кутихина Е.А., к.х.н. Фоменко Е.В., Соловьев Л.А., к.х.н. Верещагин С.Н., д.х.н., проф. Аншиц А.Г.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3

Извлечение и разделение редкоземельных элементов в системах со смешанными бинарными экстрагентами

Исследована экстракция нитратов РЗМ смесями экстрагентов - бинарных (на основе фосфорсодержащих кислот и третичного амина) и нейтральных (на основе нитрата аминов). Показано, что в подобных смешанных экстрагентах нитрат амина выступает одновременно как сольватирующая и как высаливающая добавка. Дополнительные взаимодействия в органической фазе практически не снижают извлечения РЗМ, селективность характерную для экстрагентов на основе использованных фосфорорганических кислот. В то же время за счет эффекта сольватации значительно повышается растворимость металлов в органической фазе, что является важным условием применимости экстрагентов для промышленного разделения РЗМ (рис.). Эффект высаливания понижает коэффициенты распределения металлов, обеспечивая возможность реализации реэкстракции нитратов РЗМ водой. Это, в свою очередь, позволит значительно сократить расход минеральных кислот и оснований в экстракционных противоточных каскадах разделения при получении индивидуальных РЗМ.



С_(ТОА/ЕНЕНРА) 0.2 М, рН 4.3, разбавитель толуол. Точки – экспериментальные данные, кривые – модельные данные. 1 - С_{NaNO3(aq)} 0,01 М,

- $2 C_{\text{TOA HNO3(o)}} 0 \text{ M},$
- $3 C_{TOA HNO3(o)} 0,055 M,$
- $5 C_{TOA HNO3(o)} 0,055 M,$
- 4 C_{TOA HNO3(o)} 0,105 M.

Рисунок - Изотермы экстракции Nd(NO₃)₃ бинарными экстрагентами на основе 2-этилгексил-моно-2-этилгексил эфира фосфоновой кислоты (ЕНЕНРА) и триоктиламина (TOA), содержащими различную концентрацию нитрата триоктиламина (TOA HNO₃)

Публикации: Kalyakin S.N., Kuzmin V.I. and Mulagaleeva M. A. **Binary extraction** of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and trin-octylamine // Journal of Molecular Liquids. – in press

Авторы: к.х.н. Калякин С.Н., д.х.н. Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А. и др.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1

Термическая устойчивость полиморфных метастабильных модификаций диоксида циркония при катионном модифицировании

Проведен цикл работ по установлению влияния ряда катионов Me³⁺ (Al, Y, Sc, Fe, Mn) на структурное состояние и устойчивость метастабильного диоксида циркония при воздействии высоких температур.

Формирование оксидных систем осуществлено дегидратацией при 600-1050 °С гидроксидов, соосажденных в безградиентных по рН и температуре условиях. Динамика фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры, состояния поверхностного слоя в зависимости от температуры изучена методами полнопрофильного рентгеновского анализа, ДСК и РФЭС.



Рисунок - Доля фазы метастабильного ZrO₂ в зависимости от природы модифицирующего катиона при 600, 900 и 1050 °C

Выявлены факторы, определяющие структурную устойчивость метастабильного состояния диоксида циркония в зависимости от природы модифицирующего катиона Me³⁺ и температуры (рис.).

Установлено, что сформированные при 600-800 °C оксидные фазы с содержанием модификатора 5-13 ат.% являются твердыми растворами катионов Me³⁺ в тетрагональном диоксиде циркония в наноразмерном состоянии с размером кристаллитов 12-15 нм. Таким образом, в указанных условиях реализуются оба фактора стабилизации неравновесной модификации диоксида циркония: размерный эффект и образование твердых растворов.

С увеличением температуры до 900 °С твердые растворы, содержащие Fe^{3+} и Mn^{3+} , претерпевают разрушение, сопровождаемое фазовым переходом ZrO_2 в стабильную моноклинную модификацию.

Катионы Al^{3+} образуют приповерхностный твердый раствор, что препятствует спеканию и обеспечивает сохранение наноразмерного тетрагонального ZrO_2 с размером кристаллитов на уровне 14-15 нм вплоть до 900 °C.

Повышенной термостабильностью (до 1050 °C) характеризуются твердые растворы, содержащие катионы Sc^{3+} и Y^{3+} с равномерным распределением объемповерхность (таблица A1).

Температура		РФЭС				PCA				
формирования оксидов, °С	Sc	Y	Al	Fe	Mn	Sc	Y	Al	Fe	Mn
600	0,11	0,12	0,26	0,15	0,08	0,12	0,13	0,09	0,09	0,05
900	0,13	0,14	0,23	*						
1050	0,14	0,12	*							

Таблица A1 - Атомное отношение Me/Zr+Me по данным РФЭС и PCA

* Гетерофазые оксиды

При этом размер кристаллитов тетрагонального ZrO₂ (80-84 нм) существенно превышает критический (30 нм) для стабильного существования, т.е. размерный фактор в этом случае не играет решающей роли. Стабилизация неравновесной модификации определяется устойчивостью твердого раствора.

Публикации: Kuznetsova L.I., Obukhova A.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu, Mikhlin Yu.L., Kirik S.D., Kuznetsov P.N. Structural Properties and State of a Zirconium Dioxide Surface Layer Modified with Me³⁺ Cations // Russian Journal of Physical Chemistry A.-2018. - Vol.92, No 9.- P. 1799–1805. DOI:10.1134/S0036024418090145

Авторы: к.х.н. Кузнецова Л.И., к.х.н. Обухова А.В., д.х.н. Кузнецов П.Н. и др.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1

Получение фосфорных органо-минеральных удобрений пролонгированного действия на основе коры осины

Разработан способ получения фосфорных органо-минеральных удобрений пролонгированного действия. Показано, что трансоформация KH₂PO₄, в менее растворимые фосфаты кальция на поверхности подложки из коры осины позволяет уменьшить вымывание фосфатов в 3 раза, а калия в 2,5 раза. Применение нитрата кальция позволяет вводить в удобрение до 6 масс. % азота. Полученные удобрения близки по составу к промышленным гранулированным удобрениям, но отличаются повышенной устойчивостью к вымыванию неорганических компонентов. В экспериментах по выращиванию листовой горчицы сорта «Веснушка» установлено ростостимулирующее действие разработанного удобрения на основе коры осины.



Схема получения фосфорного органо-минерального удобрения на основе коры осины

Публикации: Veprikova E.V. Belash M.Yu., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Preparation of Phosphorus Organo-Mineral Fertilizers with Prolonged Action, Based on the Aspen Bark // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol.11, N_{2} 3. - P. 377-389. DOI: 10.17516/1998-2836-0084

Заявка на изобретение № 2018106772/10(010453) Веприкова Е.В., Белаш М.Ю., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Способ получения фосфорнокалийных удобрений на основе древесной коры. Дата подачи 22.02.2018

Авторы: к.т.н. Веприкова Е.В., д.х.н. Кузнецов Б.Н., д.х.н. Чесноков Н.В.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.3.2

Получение C5 и C6 моносахаридов кислотно-каталитическим гидролизом арабиногалактана лиственницы

Осуществлен подбор эффективных катализаторов для процесса кислотного гидролиза арабиногалактана лиственницы в моносахара L-арабиноза и D-галактоза, широко применяемые в фармакологии и медицине. Впервые установлено, что константы скорости образования моносахаров увеличиваются в ряду катализаторов: Сибунит-4 (150 °C) < SBA-15 (150 °C) < Amberlyst-15 (150 °C) < 0,1M H₂SO₄ (130 °C) < 0,1M HCl (130 °C). Значения энергии активации каталитических реакции образования арабинозы (65–91 кДж/моль) ниже, чем галактозы (112–140 кДж/моль).

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса гидролиза в присутствии твердого кислотного катализатора SBA-15, при которых достигается 100 % конверсия арабиногалактана в арбинозу и галактозу.



Рисунок - Поверхность отклика выходного параметра: зависимость степени конверсии арабиногалактана (у) от температуры (x₁, °C) и продолжительности (x₂, мин) гидролиза в присутствии растворенного (0,1М H₂SO₄) и твердого (SBA-15) катализаторов

Опубликовано: Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Kozlova S.A., Kuznetsov B.N. The kinetic investigation and optimization of the processes of larch arabinogalactane hydrolysis in the presence of dissolved and solid acid catalysts // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2018. – Vol. 11. – № 2. – P. 167-183. DOI: 10.17516/1998-2836-0066

Авторы: к.х.н. Яценкова О.В., Скрипников А.М., д.х.н., проф. Кузнецов Б.Н.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.3.3

Способ сульфатирования этаноллигнина древесины пихты сульфаминовой кислотой

Разработан новый экологически безопасный способ сульфатирования этаноллигнина древесины пихты. Способ основан на сульфатировании лигнина сульфаминовой кислотой в присутствии основного катализатора мочевины в 1,4диоксане или N.N-диметилформамиде. Сульфатированный лигнин выделяют в виде аммонийной, натриевой или калиевой соли, растворимой в воде и физиологических растворах. Преимущества разработанного способа, по сравнению с известными, заключаются в замене агрессивных и вредных веществ – серного ангидрида, серной и сульфаминовую хлорсульфоновой кислот на кислоту. Водорастворимые сульфатированные производные лигнина могут заменить широко используемые в фармацевтике продукты химической модификации полисахаридов.



Опубликовано: Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., Levdansky V.A., Lutoshkin M.A. Development of Themethod of Abies Wood Ethanollignin sulfonation Using Sulfamic acid // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2018. – Vol. 11, № 1. – P.122-130. DOI: 10.17516/1998-2836-0063.

Васильева Н.Ю., Левданский В.А., Скворцова Г.П., Казаченкоа А.С., Кузнецов Б.Н. Способ сульфатирования органосольвентного лигнина // Патент РФ № 2641758. 2018. Бюл. №3.

Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Скворцова Г.П., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ сульфатирования органосольвентного лигнина // Патент РФ № 2665576. 2018. Бюл. №25.

Авторы: к.х.н. Васильева Н.Ю., д.х.н. Левданский В.А., д.х.н. Кузнецов Б.Н.

Исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 16-13-10326 Руководитель проекта: д.х.н. Кузнецов Б.Н.

Реакции Pd/Cu-катализируемого сочетания М-С в синтезе ацетиленидных комплексов железа Cp(CO)₂Fe-C≡C-R

Этинильные комплексы переходных металлов являются прекурсорами для получения металлоорганических материалов с заданными составом и свойствами для применения в молекулярной электронике и нелинейной оптике. Исследования направлены на понимание закономерностей протекания каталитических реакций сочетания M-C между терминальными ацетиленами И карбонилгалогенидами переходных металлов для создания эффективных методик синтеза таких соединений. Изучены реакции орто- мета- и пара-пиридилацетиленов с циклопентадиенилдикарбонилиодидом железа В условиях реакции Pd/Cuкатализируемого сочетания Соногаширы и выявлены закономерности их протекания в зависимости от природы реагентов и функциональных заместителей в исходном ацетилене и типа применяемого катализатора. Найдены условия и подобраны реагенты (DBU (1,8-диазобицикло[5.4.0]ундец-7-ен) 1,5 экв., PdCl₂(NCMe)₂ 2 моль%, CuI 20 моль%, тетрагидрофуран, 24°С, 20 минут) позволяющие эффективно проводить реакции Pd/Си-катализируемого пиридилэтинилирования циклопентадиенилдикарбонилиодида железа. На основе полученных данных разработаны препаративные методики синтеза σ-этинилпиридильных комплексов железа Cp(CO)₂Fe-C=C-(2-C₅H₄N), Cp(CO)₂Fe-C=C-(3-C₅H₄N) и Cp(CO)₂Fe-C=C-(4-C₅H₄N), позволяющие получать целевые комплексы с выходами 90-94% (Схема).



Найденные условия протекания Pd/Cu-катализируемого пиридилэтинилирования циклопентадиенилдикарбонилиодида железа были успешно опробованы для синтеза σ-(2,1,3-бензотиадиазол-4)-этинильного комплекса железа $Cp(CO)_{2}Fe-C\equiv C-(4 C_6H_3N_2S$). Соединение было получено с выходом 87%. Полученные σ -ацетиленидные комплексы железа охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, элементного анализа. Структуры комплексов Cp(CO)₂Fe-C=C-(2-C₅H₄N), Cp(CO)₂Fe- $C \equiv C - (3 - C_5 H_4 N)$ $Cp(CO)_2Fe-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ И установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 18-73-00150 Руководитель проекта: к.х.н. Верпекин В.В.

Взаимодействие водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами

Для получения тонких пленок применяемых в катализе, микроэлектронике, материаловедении были отработаны методики синтеза и синтезированы стабильные золота, платины, палладия, различного состава содержащие либо золи металлические, либо сульфидные наночастицы. Размер и морфология полученных наночастиц изучены методами атомно-силовой и просвечивающей микроскопии. Изучен характер покрытия, формируемого на поверхностях высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и ряда оксидов (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, CuO) при их контакте с растворами, содержащими продукты, которые образовались на различных стадиях формирования (созревания и старения) золей. Показаны различия в электрохимическом поведении металлических и сульфидных наночастиц палладия и платины на электродах из углеродного и оксидных (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂) материалов. Установлены области потенциала, при которых происходит разрушение различных по составу частиц, показано, что сульфидные частицы устойчивы в более широком диапазоне значений потенциала. Методом РФЭС показано, что взаимодействие растворов как H₂PdCl₄, так и H₂PtCl₆ с поверхностью основных сульфидных минералов – пирита, пирротина, галенита и халькопирита приводит к образованию сульфидных наночастиц – Me(II/IV)-S. Но на валлериите происходит восстановление Рt и Рd до металлического состояния (рис.).



Рисунок - Нормированные РФЭС, линии Pd 3d и Pt 4f поверхности сульфидных минералов, обработанных водными растворами 0,1 мМ H₂PdCl₄ (слева) и 1 мМ H₂PtCl₆

Полученные результаты позволяют понять особенности переноса и осаждения платиновых металлов в сульфидных системах, что представляет интерес для геохимии и технологии переработки сырья, содержащего платиновые металлы.

Опубликовано: Romanchenko A., Likhatski M., Mikhlin Y. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Study of the Products Formed on Sulfide Minerals Upon the Interaction with Aqueous Platinum (IV) Chloride Complexes // MINERALS. – 2018. – V.8., Is.12 - N 578 DOI:10.3390/min8120578.

Исследования выполнены в рамках проекта РФФИ № 17-45-240759 р а

ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ

ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013-2020 ГОДЫ

<u>Программа ФНИ, пункт V.44</u> Фундаментальные основы химии

<u>Программа СО РАН V.44.1</u> Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и МРтомографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов

<u>Проект V.44.1.7</u> Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы

№ гос.рег. АААА-А17-117021310221-7 № системы НИР и ГЗ 0356-2017-0031 № ИКРБС АААА-Б19-219021990039-5

Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.И. Рубайло

Цель работы: поиск и реализация новых методов направленного синтеза органических, металлорганических и комплексных соединений с заданными свойствами, создание квантово-химических программ и усовершенствование методик физических методов исследования для изучения строения и свойств веществ и материалов, механизмов их образования.

Объекты исследования: комплексы на основе платиновых металлов, винилиденовые гетероядерные кластеры, циклические соединения с адамантильными заместителями, функциональные материалы на основе модифицированных мезопористых силикатных матриц, полимерные композиционные материалы на базе акриловых фотополимеров.

Методы проведения работ: ИК, УФ, ЯМР и ЭПР спектроскопия, МРтомография, электрохимические и электрофоретические методы, элементный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Моделирование методами квантовой химии структуры и реакционной способности кластеров благородных металлов.

Основные результаты: изучен состав, строение и термическая устойчивость новых синтезированных препаратов на основе комплексных соединений платины с арабиногалактаном; осуществлен направленный синтез новых μ-винилиденовых комплексов типа Cp(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)(PPh₂H)(L) [L=PPh₃,P(OPrⁱ)₃)], установлено их строение, изучены физико-химические свойства; определены термодинамические характеристики комплексообразования растворимых производных бетулина с (2-гидроксипропил)-β-циклодекстрином; разработаны способы синтеза адамантильных замещенных 2,2'-диоксибифенила, доказан состав и строение; методом МРТ исследованы полимерные композиционные материалы, полученные методами лазерной стереолитографии и проекционной 3D печати; выполнено моделирование биметаллических наночастиц металлов смешанного состава (Pd, Pt, Rh, Ag, Au);

получены два типа серосодержащих сорбентов с заданными свойствами, исследована их сорбционная способность.

В 2018 году продолжены исследования по проекту, выполняемому в рамках программы ФНИ СО РАН V.44.1. «Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и МР-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов». Проект запланирован на период 2017-2020 годы.

В задачу настоящего проекта входит использование совокупности физикохимических и квантово-химических методов для изучения строения, природы химической связи, реакционной способности и механизма реакций соединений, перспективных для получения новых материалов, включая этапы синтеза этих соединений. Отличительной особенностью проводимых исследований является совмещение в одном проекте направленного синтеза новых веществ и материалов, обладающих уникальными свойствами с изучением их свойств, структуры и химических превращений физическими И квантово-химическими методами. соответствуют либо Проводимые работы превышают уровень зарубежных исследований. Тематика проекта отвечает приоритетным направлениям Стратегии НТР РФ, утвержденной Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642 в пунктах:

а) переход к новым материалам и способам конструирования;

в) переход к персонализированной медицине, высокотехнологичному здравоохранению и технологиям здоровьесбережения.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Изучение состава, строения и свойств новых синтезированных препаратов на основе комплексных соединений платины с арабиногалактаном. Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. А.К. Старков

По разработанным в 2017 году новым методикам, основанным на взаимодействии исходных веществ в мольном соотношении 1:1, получены препараты на основе взаимодействия цис-дихлородиамминплатины(II) (цис-платин) и цисдиамин(циклобутан-1,1-дикарбоксилат-О,О`)платина(II) (карбоплатин) c арабиногалактаном с молекулярной массой 16 кД (препараты 1 и 2), соответственно. Доказано, что полученные соединения не содержат примеси других веществ [1]. В продолжение этих работ в настоящем исследовании проведена наработка полученных соединений. Состав, строение и свойства полученных препаратов изучены физико-химическими методами. Установлено, что комплексные соединения цис-платины связаны с арабиногалактаном водородными связями, образованными группами -C-О-С- и N-Hисходных комплексов. Изучена их термическая Термическую устойчивость полученных устойчивость. соединений изучали термогравиметрическим методом с фиксацией выделенных газов и воды. В сравнении изучено также в аналогичных условиях поведение арабиногалактана и механических смесей исходных соединений. Полученные характеристики приведены в таблице 1.

20

Разложение арабиногалактана идет в две стадии. Первая сопровождается образованием H₂O, CO₂ и CO, вторая - окислением углерода до CO и CO₂. Аналогичные результаты получены и для механических смесей цис-платина с арабиногалактаном и карбоплатина с арабиногалактаном. Отличие лишь в том, что присутствие комплексных соединений платины ускоряют процессы доокисления CO в CO₂. Разложение полученных препаратов отличается тем, что оно идет в одну стадию. Температурные величины максимума окисления приведены в таблице. На основании этих данных можно сказать, что препараты являются продуктами взаимодействия комплексов платины с арабиногалактаном.

Таблица 1 - Температуры максимума окисления по стадиям (T_{m1}, T_{m2}), суммарные величины энтальпии превращения (ΔH) и удельных площадей пиков в масс-спектре для основных продуктов окисления исследованных систем

No	Образец	Pt %	Площадь пика в масс-спектре.			T _{m1} ,	T _{m2} ,	- ΔH,
				А.сек/мг			°C	Дж/г
			H ₂ O	CO ₂	CO			
1	Арабиногалактан	-	1,37.10-7	1,53.10-7	8,82·10 ⁻⁹	333	478	8846
2	Препарат 1 -	1,03	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	7,12.10-9	295		10859
	цис-платина с							
	арабиногалактаном							
3	Механическая	1,03	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-7}$	7,20·10 ⁻⁹	272,	440	11222
	смесь цис-платина и					308		
	арабиногалактана					500		
4	Препарат 2 -	1,30	$1,36 \cdot 10^{-7}$	$1,60.10^{-7}$	7,04·10 ⁻⁹	305		11516
	карбоплатин с							
	арабиногалактаном							
5	Механическая	1,30	$1,37 \cdot 10^{-7}$	1,61.10-7	6,98·10 ⁻⁹	269,	444	11850
	смесь карбоплатина					208		
	и арабиногалактана					290		

В таблице 1 также приведены значения энтальпий протекающих процессов, площади пиков для H_2O , CO_2 и CO. Из данных таблицы видно, что площадь пика выделившегося CO для арабиногалактана больше, чем площадь пиков CO для механических смесей. Это связано с присутствием в механических смесях комплексов платины, которые катализируют процессы окисления CO до CO₂, как было отмечено выше. Разложение препаратов, полученных на основе взаимодействия цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном, происходит в один этап. Тепловые эффекты разложения для механических смесей выше, чем для препаратов. Значения ΔH в таблице указывают на различие их состава и строения.

Наработаны требуемые количества препаратов 1 и 2 для исследования на биологическую активность. Физико-химическими методами изучены их состав, строение и термическая устойчивость. Показано, что препараты устойчивы до 300°С.

Раздел 2. Методы синтеза новых биядерных µ-винилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2MnPt(\mu$ -C=CHPh)(PPh₂H)L (L = PPh₃, P(OPrⁱ)₃), исследование строения и свойств спектроскопическими и электрохимическими методами. Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. В.В. Верпекин

На предыдущем этапе проекта нами был разработан метод получения биядерных μ -винилиденовых комплексов типа Cp(CO)₂MnPt(μ -C=CHPh)(PPh₂H)(L) [L = PPh₃, P(OPrⁱ)₃)], отличительной особенностью которых является наличие дифенилфосфинового PPh₂H лиганда, координированного с атомом платины. Изучены их физико-химические свойства, установлено строение [2]. В продолжение этих работ нами предложен и реализован подход к получению аналогичных комплексов, содержащих RePt остов.

Метод синтеза новых биядерных µ-винилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$ [L = PPh₃ (1), P(OPrⁱ)₃) (2)] включает два этапа: карбонилирование соединений $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(L)_2$ [L = PPh₃ (**3**), P(OPr¹)₃) (4)] c помощью $Co_2(CO)_8$, с образованием комплексов $Cp(CO)_2RePt(\mu-$ C=CHPh)(CO)(L) [L = PPh₃ (**5**) [3], P(OPrⁱ)₃) (**6**)]; замещение карбонильного лиганда при атоме платины в полученных на первой стадии комплексах 5 и 6 на дифенилфосфин Ph₂PH (схема 1). Наибольшие выходы, порядка 90 – 95%, промежуточных и целевых продуктов достигаются при проведении реакций в бензоле при комнатной температуре. Для выделения комплексов 1, 2, 5 и 6 использовалась колоночная хроматография. Необходимость двухстадийного синтеза обусловлена неспособностью комплексов 3 и 4 к прямому взаимодействию с Ph₂PH. Строение комплексов 1 и 2 предложено на основании спектров ЯМР ¹Н и ³¹Р, содержащих характеристичные сигналы винилиденового и дифенилфосфинового лигандов. Комплекс 1 содержит два набора сигналов в соотношении 1:1.8, свидетельствующих о том, что в растворах он существует в виде двух изомеров 1а и 16, отличающихся различным расположением фосфорсодержащих лигандов при атоме Pt относительно фрагмента [Ср(СО)₂Re].



Схема 1

В спектрах ПМР комплексов 1 и 2 сигналы протонов винилидена =CH находятся при 7,83 м.д. (1а), 7,78 м.д. (1б), и 8,47 м.д. (2); сигналы протонов лиганда

Рh₂P-*H* обнаружены при δ 5,74 м.д. ($J_{PH} = 346 \Gamma \mu$, ${}^{3}J_{PH} = 4,68 \Gamma \mu$) (**1a**), 6,37 м.д. ($J_{PH} = 364 \Gamma \mu$, ${}^{3}J_{PH} = 9,9 \Gamma \mu$) (**16**) и 6,83 м.д. ($J_{PH} = 352 \Gamma \mu$, ${}^{3}J_{PH} = 6,27 \Gamma \mu^{3}$, ${}^{2}J_{PtH} = 14,1 \Gamma \mu$) (**2**). В спектрах ЯМР 31 P сигналы ядер атома фосфора дифенилфосфинового лиганда при 7,09 м.д. (**1a**) и 4,75 м.д. (**2**), константы спин-спинового взаимодействия J_{PtP} 2427 $\Gamma \mu$ и 2195 $\Gamma \mu$, соответственно, свидетельствующие о цис-положении лиганда Ph₂PH относительно атома Re [4, 5]. Однако, в изомерном комплексе **16** значения констант J_{PtP} , равные 2513 $\Gamma \mu$ для PPh₃ лиганда при 28,36 м.д. и 4387 $\Gamma \mu$ для Ph₂PH при 12,62 м.д., указывают на транс-расположение лиганда Ph₂PH. Значения констант J_{PtP} сигналов, отвечающих транс-расположенным лигандам PPh₃ (**1a**) при 38.52 м.д. и P(OPrⁱ)₃ (**2**) при 130.62 м.д., составляют 4493 $\Gamma \mu$ и 7058 $\Gamma \mu$, соответственно.

ИК спектры комплексов **1** и **2** в области валентных колебании СО-групп содержат две полосы поглощения: высокочастотную при 1930 см⁻¹ (**1**), 1931 см⁻¹ (**2**), соответствующую терминальной СО-группе при атоме рения, и низкочастотную при 1858 см⁻¹ (**1**) и 1855 см⁻¹ (**2**), относящуюся ко второй карбонильной группе при атоме рения, которая участвует в полумостиковом взаимодействии [6] с соседним атомом платины за счёт перекрывания π^* орбиталей СО-группы с заполненными d-орбиталями платины. В отличие от изученных ранее MnPt комплексов, в RePt комплексах введение дифенилфосфинового лиганда в координационную сферу атома платины практически не влияет на изменение степени взаимодействия Pt—CO_{пм}.

Редокс-свойства новых биядерных комплексов **1** и **2** изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.) и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в ацетонитриле. Полученные электрохимические характеристики комплексов **1**, **2** и моноядерного $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (**8**) представлены в таблице 2. На рисунке 1 приведен пример ЦВА биядерного комплекса **1** и моноядерного **8** на Pt электроде.

	E _{1/2} , B (n)			
Соединение	Окисле	Восстан.		
	Pt	СУ	р.к.э.	
	-0,09(1)	-0,06(1)	-2,70(1)	
$C_{\rm T}(CO) = D_{\rm T}(c_{\rm T} C_{\rm T}) (DD_{\rm T}) (DD_{\rm T}) (1)$	[-0,12(<1);	0,40(1)		
$Cp(CO)_2 RePt(\mu-C=CHPII)(PPII_2H)(PPII_3) (1)$	-0,07(<1)]			
	0,32(1)			
$C_{p}(CO)_{2}R_{P}Pt(\mu_{1}C-CHPb)(PPb_{2}H)[P(OPr^{i})](2)$	-0,14(1)	-0,09(1)	-2,88(1)	
$e_{\mu}(e_{0})_{2}(e_{1})_{4}(\mu) = e_{1}(\mu)_{1}(\mu)_{1}(\mu)_{3}(\mu)_{3}(\mu)_{3}(\mu)_{4}(\mu)_$	0,30(1)	0,42(1)	-3,04(1)	
$C_{n}(CO) B_{n-1} - C_{n-1}(DDh (8))$	0,33 (1)	0,36(1)	-2,21 (1)	
$Cp(CO)_2Re-C-CHPII(0)$			-2,82 (1)	

Таблица 2 - Электрохимические характеристики винилиденовых комплексов рения (MeCN, 0,1 M Et₄NBF₄, 2 мM, Ag/ 0,1 M AgNO₃ в MeCN)

Примечание – n – Число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны).

Как видно из рисунка, высоты первых двух волн окисления комплекса 1 (рисунок 1a, пики A₁, A₂) в сумме соответствуют высоте одноэлектронной волны.

Такое электрохимическое поведение свидетельствует о наличии двух изомеров в исходном растворе комплекса 1, что согласуется с данными ЯМР спектроскопии (схема 1, изомеры 1а, 1б).



Рисунок 1 - ЦВА комплексов: (a) – Cp(CO)₂RePt(μ -C=CHPh)(PPh₂H)(PPh₃) (1), (б) – Cp(CO)₂Re=C=CHPh (8) (Pt, MeCN, 0,1 M Et₄NBF₄, Ag/0,1 M AgNO₃ в MeCN, C = 2 мM, V = 25 мB/c)

Значения потенциалов второй (комплекс 2) и третьей (1) волн окисления биядерных комплексов 1 и 2 (таблица 2, рисунок 1а, пик А₃) близки к Е_{1/2} одноэлектронного окисления моноядерного комплекса Cp(CO)₂Re=C=CHPh (8) (рисунок 16, пик Б₁), что свидетельствует о его образовании после одноэлектронного необратимого окисления комплексов 1, 2. Для подтверждения этого предположения проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления этих комплексов, а также химическое окисление с использованием $[Fc][BF_4],$ последующей ИХ с идентификацией продуктов окисления комплексов методами электрохимии и ИК спектроскопии. Действительно, в ИК-спектрах растворов, как отобранных из электрохимической ячейки после ЭКП, так и после химического окисления комплексов, в области валентных колебаний СО групп наблюдаются две полосы с частотами (1994 и 1920 см⁻¹), соответствующими колебаниям карбонильных групп комплекса 8. Установлено, что необратимое одноэлектронное окисление биядерных RePt комплексов 1, 2 на Pt и CУ электродах приводит к отщеплению Pt-содержащего фрагмента и образованию моноядерного винилиденового комплекса рения 8. На основании полученных результатов предложена следующая схема окисления этих комплексов:

Cp(CO)₂RePt(μ -C=CHPh)(PPh₂H)(L) $\xrightarrow{-e^{-}}$ [Cp(CO)₂RePt(μ -C=CHPh)(PPh₂H)(L)]^{+•}→

 $Cp(CO)_2Re=C=CHPh + [Pt(PPh_2H)(L)]^{+}_{solv}$

Таким образом, разработан метод получения новых μ -винилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2RePt(\mu$ -C=CHPh)(PPh₂H)(L) [L = PPh₃ (1), P(OPrⁱ)₃) (2)]. Изучены физико-химические и редокс-свойства синтезированных соединений, предложено их строение.

Раздел 3. Определение термодинамических характеристик комплексообразования нерастворимых в воде производных бетулина с гидроксипропил-β- и у-циклодекстринами методом капиллярного электрофореза. Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. В.В. Сурсякова

Ранее было исследовано взаимодействие производных бетулина с βциклодекстрином [7] и взаимодействие нерастворимых производных бетулина (бетулиновой и бетулоновой кислот) с (2-гидроксипропил)-β- и γ-циклодекстринами (ГП-β- и γ-ЦД) [8]. Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик комплексообразования растворимых производных бетулина (натриевые соли 3,28-дисульфата бетулина (ДСБ) и 3-ацетато-28-сульфата бетулина (АСБ)) с ГП-β- и γ-ЦД методом аффинного капиллярного электрофореза (АКЭ).

Для комплексов исследованных соединений с ГП-β-ЦД на основе зависимостей электрофоретических подвижностей с учетом поправки на вязкость от концентрации ГП-β-ЦД в фоновом электролите (рисунок 2) определены константы устойчивости ГП-β-ЦД комплексов (таблица 3):

$$\nu_i \cdot \mu_{eff, i} = \frac{\mu_D + \mu_1 K_{11}[CD] + \mu_2 K_{12}[CD]^2}{1 + K_{11}[CD] + K_{12}[CD]^2}$$
(1)

где μ_D , μ_1 и μ_2 – ионные подвижности исследуемого соединения D и комплексов включения D/CD и D/CD₂, соответственно,

*К*₁₁ и *К*₁₂ – константы устойчивости 1:1 и 1:2 комплексов

Рисунок 2 иллюстрирует, что теоретические зависимости, построенные с использованием рассчитанных констант устойчивости по уравнению (1), хорошо согласуются с экспериментальными точками. Как видно из таблицы 3, константы устойчивости уменьшаются с увеличением температуры, что типично для ЦД комплексов. Константы устойчивости комплексов АСБ с ГП-β-ЦД несколько выше, чем константы устойчивости комплексов ДСБ с ГП-β-ЦД, что, в общем-то, закономерно, т.к. ДСБ в растворе представлен двухзарядным анионом, а АСБ однозарядным.



Рисунок 2 - Экспериментальные (точки) и теоретические (пунктирные линии) зависимости электрофоретической подвижности, с учетом поправки на вязкость, для А) ДСБ и В) АСБ от концентрации ГП-β-ЦД в фоновом электролите

Параметр	т, К	ДСБ	АСБ
	293,15	$4,65 \pm 0,02$	$5,02 \pm 0,03$
	298,15	4,56 ± 0,01	$4,94 \pm 0,02$
$\log K_{11}$	303,15	$4,\!47 \pm 0,\!02$	$4,86 \pm 0,02$
	310,15	4,37 ± 0,01	$4,74 \pm 0,04$
	318,15	$4,24 \pm 0,02$	$4,64 \pm 0,02$
$\Delta H^0(1:1),$ кДж/моль	293-318	$-28,8 \pm 0,5$	$-27,2 \pm 0,5$
ΔS^{0} (1:1), Дж/(моль·К)	293-318	$-9,3 \pm 1,5$	3,0 ± 1,6
ΔG^{0}_{298} (1:1), кДж/моль	298,15	$-26,0 \pm 0,1$	$-28,2 \pm 0,4$
	293,15	$6,97 \pm 0,12$	$7,\!59\pm0,\!19$
	298,15	$6,73 \pm 0,17$	7,41 ± 0,15
$\log K_{12}$	303,15	$6,64 \pm 0,06$	$7,64 \pm 0,35$
	310,15	$6,55 \pm 0,19$	$7,14 \pm 0,08$
	318,15	$5,96 \pm 0,17$	$6,64 \pm 0,15$
ΔH^0 (1:2), кДж/моль	293-318	-64 ± 9	-65 ± 15
ΔS^{0} (1:2), Дж/(моль·К)	293-318	-86 ± 30	-74 ± 50
ΔG^{0}_{298} (1:2), кДж/моль	298,15	-38 ± 1	-43 ± 1

Таблица 3 - Термодинамические параметры комплексообразования производных бетулина с ГП-β-ЦД (P = 0,95)

Изменение энтальпии ΔH^0 , энтропии ΔS^0 и энергию Гиббса ΔG^0 (таблица 3) рассчитывали из уравнений, принимая $K \approx K^0$ при допущении близости значений коэффициентов активности аналита и комплекса:

$$\ln K^{0} = -\frac{\Delta H^{0}}{RT} + \frac{\Delta S^{0}}{R}, \ \Delta G_{298}^{0} = -RT \ln K_{298}$$
(2)

где *T* – температура, *R* – газовая постоянная

Как видно из таблицы 3, процесс комплексообразования контролируется энтальпийной составляющей энергии Гиббса.

Установлено, что для комплексов растворимых производных бетулина с ГП-ү-ЦД методом АКЭ нельзя оценить точные значения констант устойчивости из-за того, что комплексы слишком устойчивые. Для этого случая в фоновый электролит нужно добавлять очень маленькое количество ГП-ү-ЦД, но измерения будут верными только тогда, когда концентрация ГП-ү-ЦД, по меньшей мере, равна или выше концентрации исследуемых соединений в пробе. При таких концентрациях не наблюдается изменения электрофоретической подвижности. Уменьшить концентрацию исследуемых соединений в пробе ниже 0.02 мМ не представляется возможным из-за низкой чувствительности детектирования. Экспериментально полученные значения подвижностей свидетельствуют о том, что образуются комплексы состава 1:1. Приблизительно оценить пороговые значения констант устойчивости для таких комплексов можно следующим образом. Если для двух концентраций ГП- γ -ЦД в фоновом электролите не заметна разница в значениях подвижности исследуемого соединения, значит эта разность меньше либо равна случайной ошибке определения подвижности Δ_i :

$$v_{2}\mu_{eff,2} - v_{1}\mu_{eff,1} = \frac{\mu_{D} + \mu_{1}K_{11}[CD]_{2}}{1 + K_{11}[CD]_{2}} - \frac{\mu_{D} + \mu_{1}K_{11}[CD]_{1}}{1 + K_{11}[CD]_{1}} = \frac{K_{11}(\mu_{1} - \mu_{D})([CD]_{2} - [CD]_{1})}{(1 + K_{11}[CD]_{2})(1 + K_{11}[CD]_{1})} \leq 0.01\Delta_{i}|\mu_{1}|$$
(3)

Ориентировочные значение K_{11} , найденные из уравнения (3), приведены в таблице 4. Поскольку точные значения констант устойчивости для комплексов исследованных производных бетулина с ГП- γ -ЦД найти нельзя, то и рассчитать термодинамические параметры комплексообразования для такой системы невозможно.

Таблица 4 - Параметры для оценки и оценочные значения констант устойчивости комплексов производных бетулина с ГП-ү-ЦД при 298 К

	$\mu_D; \mu_I, 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$	[CD] ₂ , мМ	[CD] ₁ , мМ	$\Delta_i, \%$	$\log K_{11} \ge$
ДСБ	-28,0; -15,2	0,100	0,020	0,5	6,83
АСБ	-15,1; -8,0	0,100	0,020	1,1	6,50

Таким образом, методом аффинного капиллярного электрофореза определены термодинамические характеристики комплексообразования производных бетулина с (2-гидроксипропил)-β-циклодекстрином. растворимых Найдено, что логарифмы констант устойчивости исследованных соединений с (2гидроксипропил)-у-циклодекстрином больше 6.5-6.8. Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина с применением (2-гидроксипропил)-*β* и у-циклодекстринов для повышения биодоступности этих фармакологически активных соединений.

Раздел 4. Синтез адамантильных производных 2,2'-диоксибифенила, установление особенностей строения и изучение реакционной способности методом ЯМР. Ответственный исполнитель к.т.н., с.н.с. А.А. Кондрасенко

Бифенильные соединения являются основными структурными фрагментами, которые присутствуют в широком спектре веществ, таких как полимеры, жидкие кристаллы и лиганды для гомогенных катализаторов переходных металлов [9, 10]. Исследование свойств и строения производных адамантана продолжает оставаться одной из наиболее изучаемых областей органической химии [11]. Однако, взаимодействие адамантана с бифенолами ранее систематически не изучалось. Исследованы различные способы получения ди-(II) и тетра-(III) - адамантилзамещенных производных 2,2'-диоксибифенила (I) и выбраны оптимальные.

По разработанной нами методике при проведении реакции алкилирования дигидроксибифенила 1-адамантанолом в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) синтезирован 5,5'-ди(1-адамантил)-2,2'-бифенол (**II**) с выходом 90% (рисунок 3).



Рисунок 3 - Схема синтеза соединения II

Однако, при попытках алкилирования (I) или (II) в ТФУК при повышенных температурах даже после 48 часов в реакционной смеси не обнаружен 3,3',5,5'-тетра-(1-адамантил)-2,2'-бифенол (III). Использование других кислотных систем, ранее успешно применявшихся для адамантилирования (смеси уксусной и фосфорной кислот, уксусной и серной кислот) [12, 13], также не привело к образованию соединения III с достаточным выходом. Анализ спектров ЯМР выявил лишь незначительные количества продукта III при применении смеси серной и уксусной кислот.

Ранее нами был исследован способ алкилирования взаимодействием 1адамантанола при 200°С без использования растворителей [14]. В подобных условиях были получены (II) и ранее неизвестный 3,3'-ди-(1-адамантил)-2,2'-бифенол (IV) (рисунок 4).



Рисунок 4 - Схема синтеза смеси соединений ІІ и ІV

Возможным методом получения симметричных полиадамантилированных 2,2'-бифенолов является окислительное сочетание соответствующих диадамантилфенолов. Было установлено, что при окислительном сочетании 2,4-ди(1адамантил)-фенола образуется смесь продуктов из которой выделен 3,3',5,5'-тетра(1адамантил)-2,2'-бифенол (III) (рисунок 5).



Рисунок 5 - Схема синтеза соединения III

При исследовании устойчивости полученного продукта **III** в ТФУК было найдено, что после 48 часов при 40-50°С (рисунок 6) в смеси присутствует практически только 5,5'-диадамантилированное соединение (**II**).



Рисунок 6 - Схема получения соединения **II** деадамантилированием продукта **III**

Строение соединений **II-IV** установлено с помощью методов ЯМР ¹H, ¹³С и двухмерных корреляционных методик.

Таким образом, были разработаны селективные способы синтеза адамантилированных производных 2,2'-бифенола, которые могут являться прекурсорами лигандов для гомогенных катализаторов переходных металлов. Показана возможность потенциального использования адамантана в качестве стерической защитной группы.

Раздел 5. Исследование методом магнитно-резонансной томографии полимерных композиционных материалов на основе акриловых фотополимерных композиций с добавлением органических и неорганических наноразмерных наполнителей. Ответственный исполнитель к.ф.-м.н., с.н.с. Е.В. Морозов

Аддитивные технологии (АТ) представляют собой новое направление в материаловедении, нашедшее активное применение в производстве готовой продукции и прототипировании. Среди широкого набора конкретных методик лазерная стереолитография и проекционная 3D печать являются одними из самых популярных при изготовлении полимерных изделий и композиционных материалов [15]. Большое влияние на свойства материалов, получаемых методами аддитивных технологий, оказывают технологические параметры методик, свойства фотополимерных композиций (ФПК) и наличие в них дисперсных наполнителей [16-19]. Как было продемонстрировано ранее, исследование данного влияния наилучшим

образом может быть осуществлено с помощью магнитно-резонансной томографии (MPT) [20-22].

Проведено исследование влияния времени экспозиции лазерного излучения и присутствия нанодисперсного наполнителя в ФПК на устойчивость полимерных материалов к действию влаги. Полимерные материалы получены методами проекционной 3D печати из акриловых фотополимерных композиций B9R-1-Red и B9R-1-Cherry, и лазерной стереолитографии из акриловой ФПК ИПЛИТЗ, в сочетании с органическим (крахмал, 5 масс. %) и неорганическим (электрокорунд марки 25А, 5 масс.%) нанодисперсными наполнителями.

МРТ изображения полимерных материалов, полученных методом проекционной 3D печати из ФПК B9R-1-Red/ B9R-1-Cherry, в процессе их взаимодействия с влагой представлены на рисунке 7. С увеличением времени выдержки полимерных материалов во влажной среде наблюдается увеличение интенсивности сигнала на томограммах, что связано с ростом доли протонсодержащих компонент в изделиях и набуханием их полимерной матрицы, что, в свою очередь, приводит к более свободной локальной динамике полимерных цепей и росту времен ядерной магнитной релаксации.



Рисунок 7 - Томографические изображения полимерных материалов, полученных методом проекционной 3D печати, в процессе их взаимодействия с влагой. Время экспозиции лазерного излучения, сверху вниз: 5 сек, 7 сек, 10 сек, 15 сек

На рисунке 8 представлена динамика изменения радиальных профилей интенсивности сигнала на томографических изображениях от времени взаимодействия материалов с влагой. Можно видеть, что движение воды в полимерной матрице осуществляется путем фиковской диффузии (транспорт типа I), т.е. скорость механической релаксации полимерной матрицы выше скорости движения фронта набухания.



Рисунок 8 - Примеры изменения радиальных профилей интенсивности сигнала от времени выдержки для образцов с временем экспозиции лазерного излучения 5 сек (слева) и 15 сек (справа)

Измерение интегральных интенсивностей ЯМР сигнала изделий на томографических изображениях показало, что увеличение времени экспозиции лазерного излучения имеет нелинейный эффект на устойчивость изделий к действию влаги: оптимальным значением является время 7 сек, в то время как времена 5 сек и 10 сек приводят к худшим показателям динамики процесса, рисунок 9.



Рисунок 9 - Изменение интегральных интенсивностей ЯМР сигнала со временем выдержки материалов во влажной среде

МРТ изображения полимерных материалов, полученных методом лазерной стереолитографии из ФПК ИПЛИТЗ, в процессе их взаимодействия с влагой представлены на рисунке 10. Временные масштабы процесса в данном случае

значительно шире вследствие снижения транспортных свойств полимерной матрицы ФПК ИПЛИТЗ по сравнению с таковыми в ФПК B9R-1-Red/ B9R-1-Cherry. Можно видеть, что введение нанодисперсного наполнителя в ФПК приводит к повышению влагоустойчивости АТ-изделий, что выражается в уменьшении интенсивности сигнала на томограммах при одинаковом времени выдержки.



(a)

(б)

Рисунок 10 - Томографические изображения полимерных материалов, полученных методом лазерной стереолитографии, в процессе их взаимодействия с влагой. Верхний ряд – образцы без добавления нанодисперсного наполнителя; нижний ряд – образцы с нанодисперсным наполнителем (а – крахмал, б – оксид алюминия)

Динамика изменения радиальных профилей интенсивности ЯМР сигнала изделий от времени взаимодействия с влагой показала, что движение воды в полимерной матрице также осуществляется путем фиковской диффузии (транспорт типа I). Измерение кинетических кривых влагопоглощения изделий весовым методом показало, что введение наполнителя приводит к уменьшению массы поглощенной воды, при этом характер изменений не зависит от типа наполнителя. Графики изменения интегральных интенсивностей ЯМР сигнала изделий на томографических изображениях от времени влагопоглощения продемонстрировали, что введение наполнителя органического типа, в отличие от оксида алюминия, оказывает значительно больший эффект и приводит к заметному уменьшению интенсивности сигнала при одних и тех же значениях влагопоглощения, рисунок 11. В данном случае при достижении некоторого критического значения влагопоглощения дальнейшее поступление молекул воды в полимерную матрицу не приводит к ее дальнейшему набуханию в той же мере, что и до критического влагопоглощения, рисунок 12.



Рисунок 11 - Изменение интегральных интенсивностей сигнала полимерных материалов с органическим (слева) и неорганическим (справа) нанодисперсными наполнителями в зависимости от времени влагопоглощения



Рисунок 12 - Графики зависимости относительного изменения ЯМР сигнала полимерных материалов с органическим (слева) и неорганическим (справа) нанодисперсными наполнителями от массы поглощенной ими воды

Таким образом, методом МРТ проведены исследования полимерных композиционных материалов, полученных методами лазерной стереолитографии и проекционной 3D печати, выявлены свойства данных материалов, определяемые параметрами 3D печати, составом фотополимерной композиции и наличием в ней нанодисперсных наполнителей.

Раздел 6. Развитие моделей наноразмерных кластеров 4d и 5d металлов смешанного состава (Pd, Pt, Rh, Ag, Au), рассматриваемых в качестве катализаторов окисления CO и метанола.

Ответственный исполнитель д.х.н., в.н.с. В.А. Наслузов

В 2018 году совместно с отделением материаловедения и физической химии Института теоретической и вычислительной химии Университета Барселоны начата работа по моделированию биметаллических наночастиц (НЧ) металлов смешанного состава (Pd, Pt, Rh, Ag, Au), используемых в окислительных реакциях.

Химический порядок в биметаллических нанокристаллитах может быть предсказан на основании топологического анализа, реализованного в ТОР-методе, разработанном в Университете Барселоны в группе профессора К.М. Неймана [23, 24]. Данный метод включает предварительное моделирование методом Монте-Карло и последующую оптимизацию методом ФП структуры наночастиц для уточнения подгоночных коэффициентов – дескрипторов ε в выражении (1).

Чтобы определить энергию каждого гомотопа биметаллической частицы используется следующее топологическое выражение:

 $E_{TOP} = E_0 + \varepsilon_{BOND}^{A-B} \times N_{BOND}^{A-B} + \varepsilon_{CORNER}^A \times N_{CORNER}^A + \varepsilon_{EDGE}^A \times N_{EDGE}^A + \varepsilon_{TERRACE}^A \times N_{TERRACE}^A$ (1), rge E_0 - kohctahta;

N^{*A-B*}_{*BOND*} – число связей А–В в гомотопе;

 N_{CORNER}^{A} , N_{EDGE}^{A} и $N_{TERRACE}^{A}$ – число атомов A, расположенных в вершинах, на ребрах и на террасах граней поверхности гомотопа, соответственно

Коэффициенты є представляют собой энергетический вклад связи А–В либо атома А, локализованного в соответствующем положении на поверхности НЧ в общую энергию гомотопа, E_{TOP} . Чтобы определить значения дескрипторов ε в уравнении (1), необходимо провести расчет серии гомотопов биметаллических частиц методом функционала плотности (ФП). Затем, используя полученные методом ФП энергии, с помощью мультилинейного регрессионого анализа можно определить значения E_0 и коэффициентов ε в уравнении (1). Используя последние при моделировании методом Монте-Карло (МК) и переставляя атомы обоих элементов в НЧ, можно свести E_{TOP} к минимуму и определить энергии различных гомотопов, в том числе наиболее стабильных.

В качестве моделей для расчета нами были выбраны HЧ, состоящие из 38 атомов, содержащие атомы металлов A и B со стехиометрией $A_{19}B_{19}$, A_9B_{29} и $A_{19}B_9$, что соответствует соотношению 1:1, 1:3 и 3:1 для пар элементов Au/Ag, Rh/Pd и Pt/Pd (рисунок 13). Для пары Pt/Pd моделировались и более крупные наночастицы, содержащие 79, 116, 135 и 140 атомов.

Чтобы определить дескрипторы для HЧ₃₈ с выбранной стехиометрией мы провели расчеты методом ФП для 26-69 гомотопов. Полученные значения дескрипторов представлены в таблицах 5 и 6.



Рисунок 13 - Структуры наиболее стабильных наночастиц A₁₉B₁₉, A₉B₂₉ и A₁₉B₉ для пар элементов Au/Ag, Pt/Pd и Rh/Pd. Au – желтый, Ag – серый, Pt – синий, Pd – бирюзовый, Rh – розовый

Таблица 5 - Энергетические дескрипторы (в эВ) в топологическом уравнении энергии (1), полученные для НЧ Au_xAg_{38-x} , Rh_xPd_{38-x} и Pt_xPd_{38-x} (x = 9, 19, 29)

A _x B _{38-x}	Au ₉ Ag ₂₉	Au ₁₉ Ag ₁₉	Au ₂₉ Ag ₉	Rh ₉ Pd ₂₉	Rh ₁₉ Pd ₁₉	Rh ₂₉ Pd ₉
${\cal E}^{A-B}_{BOND}$	-0,024	-0,026	-0,028	0,033	0,039	0,035
\mathcal{E}_{CORNER}^{A}	-0,068	-0,151	-0,035	0,762	0,733	0,672
$\mathcal{E}_{TERRACE}^{A}$	-0,028	-0,107	-0,062	0,351	0,353	0,371

Отрицательное значение дескрипторов $\varepsilon_{CORNER}^{Pt}$, ε_{EDGE}^{Pt} и $\varepsilon_{TERRACE}^{Pt}$ означает, что положение атома A в указанной позиции (угол, ребро, грань) на поверхности HЧ дает выигрыш по энергии. При отрицательном значении ε_{BOND}^{A-B} выгодно образование гетеропар A-B (упорядочивание фаз), и, наоборот, положительное значение свидетельствует о том, что данные металлы плохо сплавляются (разделение фаз). Абсолютное значение дескрипторов позволяет оценить величину вклада. Несмотря на то, что величина ε_{BOND}^{A-B} может быть небольшой, за счет большого числа гетеропар N_{BOND}^{A-B} , особенно в крупных частицах, вклад $\varepsilon_{BOND}^{A-B} \times N_{BOND}^{A-B}$ в энергию НЧ может быть значительным.

Таблица 6 - Энергетические дескрипторы (в эВ) в топологическом уравнении энергии (1), полученные для HЧ_x (x=38, 79, 140, 116, 135) с различным соотношением металлов Pt/Pd

	Энергетические дескрипторы, эВ							
HЧ _х	$\mathcal{E}_{BOND}^{Pt-Pd}$	$\mathcal{E}_{CORNER}^{Pt}$	\mathcal{E}_{EDGE}^{Pt}	$\mathcal{E}_{TERRACE(111)}^{Pt}$	$\mathcal{E}_{TERRACE(100)}^{Pt}$			
Pt _x Pd _{38-x}								
Pt ₉ Pd ₂₉	-0.004	0.243		0,113				
$Pt_{19}Pd_{19}$	0,010	0,178		0,027				
Pt ₂₉ Pd ₉	0,000	0,223		0,180				
Pt _x Pd _{79-x}								
Pt ₁₉ Pd ₆₀	-0,010	0,213	0,066	-0,024				
Pt ₃₉ Pd ₄₀	-0,004	0,206	0,097	0,021				
$Pt_{60}Pd_{19}$	-0,006	0,151	0,080	-0,007				
Pt _x Pd _{116-x}								
Pt ₃₈ Pd ₇₈	0,000	0,187	0,078	0,029	-0,030			
Pt ₅₈ Pd ₅₈	-0,001	0,173	0,084	0,006	0,100			
Pt ₇₈ Pd ₃₈	-0,001	0,183	0,033	0,053	0,016			
Pt _x Pd _{135-x}								
Pt ₆₈ Pd ₆₇	-0,002	0,300		0,151	0,057			
Pt _x Pd _{140-x}								
Pt46Pd94	-0,005	0,199	-0,021	-0,022				
Pt ₇₀ Pd ₇₀	-0,005	0,225	0,002	-0,049				
Pt ₉₄ Pd ₄₆	-0,003	0,267	0,065	-0,133				

НЧ Au_xAg_{38-x} образуются Согласно расчетам В наиболее сильные гетероатомные связи среди всех изученных пар, что ведет к максимальному увеличению их числа. При соотношении Au:Ag=1:1 образуется хорошо смешанная однородная структура, при увеличении доли золота до Au:Ag=3:1 образуется кластер с золотой оболочкой и смешанным ядром. Выигрыш по энергии наполовину обусловлен вкладом интерметаллических связей (дескрипторы $\varepsilon_{BOND}^{A-B} < 0$) и наполовину вкладом остальных дескрипторов (ε_{CORNER}^{A} и $\varepsilon_{TERRACE}^{A} < 0$). Атомы в HU Rh_xPd_{38-x} не смешиваются (дескриптор $\varepsilon_{ROND}^{A-B} > 0$), соответственно происходит минимизация числа гетеропар. Положительные дескрипторы ε_{CORNER}^{A} и $\varepsilon_{TERRACE}^{A}$ отражают более высокую энергию когезии Rh, поэтому атомы Rh распределяются преимущественно внутри частицы, в то время как атомы Pd формируют её оболочку. При увеличении концентрации Rh, образуется янусо-подобная частица, когда атомы Rh располагаются
с одной стороны поверхности (рисунок 13). В паре Pt/Pd средняя взаимная растворимость атомов ($\varepsilon_{BOND}^{A-B} \approx 0$) для HЧ разного размера. Дескрипторы $\varepsilon_{CORNER}^{Pt}$ и $\varepsilon_{TERRACE}^{Pt}$ имеют практически всегда положительные значения, что отражает более высокую энергию когезии Pt по сравнению с Pd и, как результат, невыгодность расположения атомов Pt в углах и на ребрах частицы. Атомы Pt концентрируются в ядре, выходя наружу в центрах граней, тогда как Pd занимает все возможные вершины и, если их не хватает, то и 9-координированные поверхностные центры.

С помощью расчетов методом ФП и топологического анализа определена относительная стабильность различных гомотопов состава Pd_{201-x}Au_x, как безлигандных, так и в присутствии CO адсорбата. При покрытии 1/4 молекулярного слоя (одна молекула CO на один атом поверхности) становится энергетически выгоден выход (сегрегация) атомов Pd на поверхность HЧ, что согласуется с обратимым обогащением палладием поверхности наночастиц PdAu в условиях окисления CO, наблюдаемым методом NAP XPS.

На основании расчетов методом функционала плотности и топологического анализа, предсказан химический порядок атомов в биметаллических наночастицах Au_xAg_{38-x} , Rh_xPd_{38-x} и Pt_xPd_{38-x} (x = 9, 19, 29).

Раздел 7. Разработка методики синтеза сорбентов с заданными свойствами на основе мезопористых силикатных матриц. Ответственный исполнитель к.х.н., н.с. С.А. Новикова

В данной работе синтезированы два типа серосодержащих сорбентов. Первый тип сорбентов содержит модификатор с меркаптопропильной (R-SH) группировкой и является доступным органическим алкоксисиланом. Второй тип сорбентов содержит органические сульфиды (R_1 -S- R_2) – известный класс лигандов, отличающийся от лигандов тиольного ряда (R-SH) возможностью дополнительного регулирования донорно-акцепторных свойств серы за счёт второго заместителя. Первый тип получен золь-гель методом с одновременным введением меркаптопропильных групп на стадии синтеза, второй тип – методом постсинтетической прививки сульфидных групп к мезоструктурированному силикату MCM-41. Оба типа сорбентов проанализированы на сорбционную способность по отношению к ионам металлов. Второй тип сорбентов также был исследован на термическую стабильность при воздействии различных водных сред при повышенной температуре.

Золь-гель синтез мезопористых мезоструктурированных сорбентов проводили трёхкомпонентных сред, в которых в качестве источника кремния ИЗ И (TEOS) 3функционализатора выступают тетраэтоксисилан И меркаптопропилтриметоксисилан (MPTMS), соответственно. В качестве направляющего агента использован Плуроник 123. В экспериментах количество использованного MPTMS варьировали по молярному соотношению, равному 10, 20, 40% относительно TEOS. В наименовании синтезированных образцов применялось обозначение: Мх, где М – меркаптогруппа (SH), х – номер образца. Синтез образцов с x=1, 2, 4 был выполнен с предварительным гидролизом TEOS в соответствии с [25, 26]. Образцы с x=3, 5 синтезированы без предгидролиза TEOS [27]. После экстракции к наименованиям образцов было добавлено окончание «Е» (М5Е), после прокаливания – «С» (М5С). Некоторые детали синтезов, в том числе изменения массы после экстрагирования (Δm_{ext}) и прокаливания (Δm_{calc}) представлены в таблице 7.

Образец	MPTMS, %	Предгидролиз	Δm_{calc} , %	Δm_{ext} , %
M1	10	+	55	38
M2	10	-	57	49
M3	20	+	53	45
M4	20	-	54	48
M5	40	+	59	29

Таблица 7 - Некоторые условия золь-гель синтеза

Физико-химические исследования полученных образцов

Наличие явных максимумов в малоугловой области на дифрактограммах образцов указывает на образование мезоструктуры. Положение первого пика во всех образцах при экстрагировании смещается в сторону малых углов относительно прокалённых, что указывает на увеличение параметра решётки и рост диаметра пор. Для образца М5Е первый пик и в целом мезоструктура отсутствуют.

Метод газовой адсорбции показывает, что чем больше содержание серы в образце, тем ниже удельная поверхность и объём пор. Исключение составляет образец М4Е, обладающий наименее выразительной мезоструктурой (величина S-образного скачка объёма на изотерме), по сравнению, например, с М3Е.

В ИК-спектрах образцов наблюдаются полосы поглощения в областях: 2930-2960 см⁻¹ и 1400-1500 см⁻¹, отвечающих валентным и деформационным колебаниям алифатических С-Н групп; 2550-2600 см⁻¹ - колебаниям S-Н; 780 см⁻¹ - С-S групп. Чем выше содержание функционализатора, тем больше выражены указанные области. По данным электронной микроскопии материал M5E представляет собой монолитную пористую структуру. Материалы M1E-M4E с содержанием функционализатора 10-20% представляют собой упорядоченные гексагональные структуры.

Изучение сорбционных свойств

Сорбцию ртути (II) и палладия (II) из хлоридного раствора проводили в статическом режиме. На рисунке 14 представлена графическая зависимость содержания элементов (Hg, Pd, S, Cl) в исследованных образцах. Образец М5Е, полученный при 40 % доли MPTMS относительно TEOS, имеет наивысшую сорбционную ёмкость (CE) по ртути (до 1,8 ммоль/г). Однако, этот образец практически не сорбирует палладий (<0,1 ммоль/г). Возможно, причиной низкой сорбции палладия является специфическое состояние поверхности.



Рисунок 14 - Относительное содержание элементов (Hg, Pd, S, Cl) для различных образцов: а) в сорбции ртути (II) и б),в) палладия (II) из растворов H₂PdCl₄ и K₂PdCl₄

Образцы МЗЕ, М4Е (20%) сорбируют до 0,3 ммоль/г Pd(II) из раствора K_2 PdCl₄ и до 1 ммоль/г из раствора H_2 PdCl₄. СЕ по Hg(II) находится на уровне 0,9-1 ммоль/г. Образцы М1Е, М2Е (10%) в одинаковой мере извлекают и ртуть, и палладий. Максимальная СЕ по Hg(II) составляет 0,69 ммоль/г, по палладию – 0,81 ммоль/г. За время контакта 5 мин достигается 95% ёмкости от достигнутой за 24 ч.

Сорбент второго типа синтезировали в две стадии. Тиофенол (TPh) присоединяли к поверхности MCM-41 через 3-глицидоксипропилтриметоксисилан. Полученный сорбент «M-Sorb» был разделён на несколько частей, которые подвергали воздействию водных сред при различных pH (таблица 8). Образцы изучали методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, термического анализа, рентгеновской флуоресценции и сорбции палладия.

Физико-химические исследования полученных образцов

Обработка сорбента в агрессивных условиях приводит к потере веса образцов (таблица 8), которая особенно значительна в случае использования более щелочных сред: воды и аммиака. В результате кислотной обработки потеря массы образца составила 14 масс.%, а после обработки водой и аммиаком – 24 и 34 масс.%, соответственно.

<u> </u>		r - r - r				-
№	Образец	Реагент	Потеря массы (%)	$S_{BET} (m^2/g)$	V_{BJH} (cm ³ /g)	D (Å)
	MCM-41	-	-	1023	1,11	33
	M-Sorb	-	-	9	0,04	_
1	M-HCl	1M HCl	14	281	0,22	25
2	M-HNO ₃	1M HNO ₃	14	283	0,22	25
3	M-H ₂ SO ₄	$1 \text{M H}_2 \text{SO}_4$	14	287	0,23	25
4	M-H ₂ O	H ₂ O	24	202	0,34	19
5	M-NH _{3aq}	0,1 M NH _{3aq}	34	237	0,40	—

Таблица 8 - Условия обработки образцов и текстурные характеристики полученных образцов. Время обработки – 1 час, температура обработки - 100 °С

Данные адсорбции азота показали, что после прививки (образец M-Sorb) удельная поверхность и объём пор резко снижаются с 1023 до 9 м²/г и с 1,11 до 0,04 см³/г, соответственно. Обработка в кислой среде приводит к увеличению диаметра пор до 25 Å. Обработка водой и аммиаком приводит также к увеличению диаметра пор до 19 Å и влияет на силикатную матрицу, а не на привитый органический слой. Обработка аммиаком влияет на каркас силикатной матрицы и приводит к уменьшению объёма пор до его исчезновения. Освобождение поверхности образца, обработанного в кислых средах, вероятно, происходит из-за растворения в порах компактных неструктурированных частиц кремнезема. Их растворение объясняет и потерю массы образцов, и увеличение удельной поверхности и объёма пор (таблица 8). Обработка образцов в используемых условиях не влияет на привитый слой сульфидного сорбента, однако сопровождается растворением дефектных и/или неструктурированных частиц матрицы кремнезёма, что является причиной потери

40

веса (таблица 8) и «увеличением» содержания органического вещества после обработки сорбента.

Изучение сорбционных свойств

Сорбцию Pd(II) из хлоридных растворов проводили в статическом режиме. В ходе всех обработок CE образцов сохраняется на уровне 1±0,1 ммоль/г, что подтверждает неизменность привитого функционального слоя.

По разработанным методикам получены два типа серосодержащих сорбентов с заданными свойствами. Изучены их физико-химические и сорбционные свойства, а также стабильность в различных средах при повышенной температуре. Показано, что сорбенты обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Pd(II) и Hg(II), сохраняющейся на уровне 1±0,1 ммоль/г независимо от температуры и pH среды.

Заключение

Для исследования на биологическую активность наработаны требуемые количества препаратов на основе комплексов цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном молекулярной массы 16 кД, изучены их состав, строение и термическая устойчивость. Показано, что препараты устойчивы до 300°С.

Предложен и реализован метод получения новых µ-винилиденовых комплексов с остовом Re–Pt, содержащих дифенилфосфиновый лиганд при атоме платины. Изучены физико-химические и редокс-свойства синтезированных соединений, предложено их строение.

Методом аффинного капиллярного электрофореза определены термодинамические характеристики комплексообразования растворимых производных бетулина с (2-гидроксипропил)-β-циклодекстрином. Найдено, что логарифмы констант устойчивости исследованных соединений с (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстрином больше 6.5-6.8.

Разработаны новые селективные способы синтеза адамантильных производных 2,2'-диоксибифенила, установлен их состав и строение методом ¹H, ¹³C и двумерной ЯМР-спектроскопии.

Методом магнитно-резонансной томографии (МРТ) впервые исследованы полимерные композиционные материалы, полученные методом лазерной стереолитографии и проекционной 3D печати из акриловых фотополимерных композиций. Выявлены факторы, влияющие на устойчивость полимерных материалов к действию негативных внешних воздействий.

На основании квантово- химических расчетов методом функционала плотности и топологического анализа, предсказан химический порядок атомов в биметаллических наночастицах Au_xAg_{38-x}, Rh_xPd_{38-x} и Pt_xPd_{38-x} (x = 9, 19, 29).

Разработаны методики и получены два типа серосодержащих сорбентов с заданными свойствами. Изучены их физико-химические и сорбционные свойства, а также стабильность в различных средах при повышенной температуре. Показано, что сорбенты обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Pd(II) и Hg(II).

Теоретические расчеты методом функционала плотности выполнены совместно с профессором Нейманом К.М. (Университет Барселоны, Испания)

Исполнителями проекта является 23 научных сотрудника Института (из них 3 доктора и 17 кандидатов наук). В числе исполнителей 11 (из них 9 кандидатов наук) ученых и специалистов в возрасте до 39 лет. Проводят экспериментальные исследования 7 студентов СФУ. По материалам проекта выполнено 5 дипломных работ студентами Сибирского федерального университета.

По материалам исследований опубликовано 19 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в W&S, Scopus, РИНЦ.

Список использованной литературы

1. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И., Кирик С.Д. Продукт взаимодействия комплекса цис-диамин(циклобутан-1,1-дикарбоксилат-О,О`)платина(II) с арабиногалактаном // Журнал СФУ, серия «Химия». – 2018. –Т.11. – №2 – С. 269-276.

2. Чудин О.С., Верпекин В.В., Кондрасенко А.А., Павленко Н.И., Рубайло А.И. Синтез и физикохимические свойства фенилвинилиденовых комплексов с остовом MnPt, содержащих дифенилфосфиновый лиганд при атоме платины // Журнал СФУ, серия «Химия». – 2018. – Т. 11. - № 3 – С. 390-400.

3. Verpekin V.V., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXIV. A new μ-vinylidene complex containing RePt core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study // J. Molecular Structure. – 2018. – Vol. 1163. – P. 308-315.

4. Antonova A.B., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Vasiliev A.D., Verpekin V.V., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes 19. New heterometallic μ -vinylidene complexes with Re—M (M = Pd, Pt) bonds. Molecular structure of $(\eta^5-C_5H_5)(CO)RePt(\mu-C=CHPh)(\mu-CO)(Ph_2PCH_2PPh_2)$ // Russian Chemical Bulletin. – 2009. – Vol. 58 (5). – P. 955-963.

5. Antonova A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ -vinylidene complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – Vol. 394. – P. 328-336.

6. Johansson A.A., Antonova A.B., Pavlenko N.I., Rubailo A.I. Infrared study of transformation of a terminal carbonyl ligand into a bridging one in the MnPt and MnPd μ -vinylidene complexes // J. Mol. Structure. – 1997. – Vol. 408/409. – P. 329-332.

7. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. Определение констант устойчивости комплексов включения производных бетулина с β-циклодекстрином методом капиллярного электрофореза // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 461. - № 1. – С.41-43.

8. Sursyakova V.V., Maksimov N.G., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. Combination of phase-solubility method and capillary zone electrophoresis to determine binding constants of cyclodextrins with practically water-insoluble compounds // J. Pharm. Biomed. Anal. -2018. - Vol. 160. - P.12-18.

9. Robin Bedford, Simon Coles et al. The Catalytic intermolecular orthoarylation of phenols. Angew // Chem. Int. Ed. – 2003. – Vol. 42. – P.112-114.

10. Itamar Malkowsky, Christina Rommel et al. Novel template-directed anodic phenol-coupling reaction // Chem. Eur. J. - 2006. – Vol.62. – P.7482 – 7488.

11. Stimac A. et al. Adamantane in drug delivery systems and surface recognition // Molecules. -2017. - V.297. - P.1-14.

12. Peterson I.V., Sokolenko W.A., Svirskaya N.M., Rubaylo A.I. Spectral assignment of new adamantane derivatives of 1,3-; 1,5-dihydroxy- and 1,5-dimethylnaphtalenes // Magn. Reson. Chem. – 2015. – Vol.53. – P. 323-326.

13. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. NMR spectral assignments of novel adamantyl and di-adamantyl derivatives of 1,2-; 1,8-; 2,3-; 2,6- and 2,7-dihydroxynaphthalenes // Magn. Reson. Chem. – 2016. – Vol. 54. – P. 912-915.

14. Соколенко В.А., Свирская Н.М., Рубайло А.И.. Взаимодействие фенолов с 1-адамантанолом в присутствии 1-бромадамантана // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2013. – Т. 62(5). С. 1293-1296.

15. Yi C., Dichen L., Jing W. Using variable beam spot scanning to improve the efficiency of stereolithography process // Rapid Prototyping – 2013. – V. 19. P. 100-110.

16. Ottemer X., Colton J.S. Effects of aging on epoxy-based rapid tooling materials // Rapid Prototyping. – 2002. – Vol. 8. – P. 215-223.

17. Chockalingam K., Jawahar N., Chandrasekhar U. Influence of layer thickness on mechanical properties in stereolithography // Rapid Prototyping. – 2006. – Vol.12. – P. 106–113.

18. Tröger C., Bens A.T., Bermes G., Klemmer R., Lenz J., Irsen S.. Ageing of acrylate-based resins for stereolithography: thermal and humidity ageing behavior studies // Rapid Prototyping. – 2008. – Vol. 14. – P. 305–317.

19. Puebla K., Arcaute K., Quintana R., Wicker R.B. Effects of environmental conditions, aging, and build orientations on the mechanical properties of ASTM type I specimens manufactured via stereolithography // Rapid Prototyping. – 2012. – Vol. 18. – P. 374–388.

20. Morozov E.V., Novikov M.M., Bouznik V.M. MRI monitoring and non-destructive quality measurement of polymeric patterns manufactured via stereolithography // Additive Manufacturing. -2016. - Vol.12. - P. 16-24.

21. Морозов Е.В., Коптюг И.В., Бузник В.М. ЯМР томография как инструмент исследования и диагностики композиционных материалов и изделий на их основе // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – №5. – С. 17-29.

22. Bouznik V.M., Morozov E.V., Avilova I.A., Volkov V.I. NMR applications for polymer composite materials moisture uptake investigation // Applied Magnetic Resonance. – 2016. - Vol.47 (3). - P. 321-334.

23. Kozlov S.M., Kovács G., Ferrando R., Neyman K.M. How to determine accurate chemical ordering in several nanometer large bimetallic crystallites from electronic structure calculations // Chem. Sci. – 2015. – Vol. 6. – P. 3868–3880.

24. Kovács G., Kozlov S.M., Neyman K.M. Versatile Optimization of Chemical Ordering in Bimetallic Nanoparticles // J. Phys. Chem. C – 2017. – Vol. 121. – P. 10803–10808.

25. Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A. Influence of synthesis conditions on mercury adsorption capacity of propylthiol functionalized SBA-15 obtained by co-condensation // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – Vol. 109. – P. 513-524.

26. Hoang V.D., Dang T.P., Dinh Q.K. et al. The synthesis of novel hybrid thiol-functionalized nanostructured SBA-15 // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – Vol. 1(3). - P. 035011.

27. Arencibia A, Aguado J., Arsuaga J.M. Regeneration of thiol-functionalized mesostructured silica adsorbents of mercury // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – P. 5453-5457.

<u>Программа ФНИ, пункт V.45</u> Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов

<u>Программа СО РАН V.45.3</u> Научные основы синтеза функциональных наноматериалов с заданными химическими свойствами: анализ влияния структуры и химического состава на функциональные характеристики

<u>Проект V.45.3.3</u> Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами

№ гос.рег. АААА-А17-117021310222-4 № системы НИР и ГЗ 0356-2017-0029 № ИКРБС АААА-Б19-219021990040-1

Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Цель работы: установление взаимосвязи состава, строения активных фаз и функциональных характеристик микросферических композитных систем в процессах окислительного превращения метана, пиролиза тяжелого углеводородного сырья, высокоселективного выделения гелия из газовых смесей, изоляции радионуклидов жидких отходов в минералоподобных формах, утилизации отходов угольных электростанций, получения композитных материалов высокой прочности; формирование на этой основе функциональных материалов с заданными свойствами для различных областей применения.

Проект направлен на достижение научных результатов, соответствующих следующим приоритетным направлениям Стратегии научно-технического развития Российской Федерации:

a) переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта;

б) переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

Исследования выполняются в рамках приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ: «6. Рациональное природопользование», «8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» с целью достижения прорывных результатов для следующих критических технологий: «17. Технологии получения и обработки функциональных материалов» и «9. Технологий атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом».

При разработке физико-химических основ формирования новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами необходимым является систематическое исследование влияния химического, фазового состава, структуры, строения компонентов системы на их функциональные характеристики. Проводимые в рамках проекта исследования направлены на решение следующих задач:

 определение взаимосвязи структурных характеристик активных фаз перовскитных катализаторов с их эффективностью в процессах окислительного превращения метана;

 установление влияния состава и структурных характеристик активных фаз системы CaO–Fe₂O₃ на каталитические свойства в процессах превращения метана и тяжелого нефтяного сырья;

- определение условий формирования, влияния состава и строения силикатных стеклокристаллических мембранных материалов на их диффузионные свойства;

разработка сорбционно-активных прекурсоров минералоподобных форм изоляции радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr жидких высокосолевых отходов и способов их получения;
исследование взаимосвязи химического, фазового состава, структурных характеристик основных фаз дисперсных микросфер систем SiO₂–Al₂O₃–FeO и CaO–SiO₂–Al₂O₃–FeO;

 создание высокопрочных композитных материалов на основе дисперсных фракций микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃, исследование взаимосвязи их состава, структуры и прочностных свойств;

 развитие и применение полнопрофильного дифракционного анализа поликристаллических и мезоструктурированных материалов на основе методов минимизации производной разности и функции непрерывной плотности;

- синтез функциональных материалов методами высокоскоростной металлургии;

- исследование перспективных материалов для электрохимического синтеза.

При выполнении проекта в 2018 году достигнуты следующие научные результаты:

– разработаны технологии синтеза и получены образцы допированных редкоземельных перовскитов Re_xA_yMeO_{3-delta} (Re – редкоземельный металл, A-щелочной /щелочноземельный металл, Me – d-элемент) с различной степенью разупорядочения катионов, установлены особенности кристаллической структуры полученных систем и определена их каталитическая активность в реакциях окислительного превращения углеводородов;

– получены данные о фазовом составе, микроструктурных характеристиках катализаторов на основе CaO–Fe₂O₃ и их активности в реакции OKM, установлена реакционная способность кристаллических фаз катализаторов системы на основе Ca₂Fe₂O₅ в процессе термохимического превращения тяжелого нефтяного сырья;

 установлена взаимосвязь состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер сетчатого строения, разработаны модели стеклообразования кремнезема в атмосфере гелия повышенного давления, определена взаимосвязь структурных характеристик и коэффициентов диффузии модельных образцов;

- определены условия формирования Zr-содержащих слоев с ионообменными свойствами на поверхности дисперсных микросфер системы SiO₂-Al₂O₃, получены

45

данные о взаимосвязи состава и структуры микросферических композиций с их сорбционными свойствами в отношении катионов Cs⁺ и Sr²⁺;

- установлена взаимосвязь состава и строения ферросфер разных морфологических типов и определены маршруты их образования из минеральных компонентов угля, получены данные о химическом и фазовом составе узких фракций дисперсных микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃, установлен состав основных гидратных фаз, их доля в общей структуре композитного материала и взаимосвязь с прочностными свойствами;

- разработана методика итерационного перевешивания в методе МПР для фильтрации и уменьшения вклада больших искажений экспериментальных данных при исследованиях поликристаллических веществ и материалов методом РФА;

– получены новые данные о макрокинетике обменных реакций (TiCl₄, AlCl₃) + $2(Ca,Mg)I_2 \rightarrow (TiI_4, AlI_3) + ...,$ реакций йодидного синтеза силицидов титана и галогенирования щелочного поликомпонентного сырья, данные о составе и структуре поверхности тел трения при использовании наноматериалов, составе и морфологии углеграфитовых материалов для электрохимических реакторов.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Получение наноструктурированных и разупорядоченных метастабильных оксидных систем, построенных на основе перовскитной структуры, и изучение их каталитических свойств. Ответственный исполнитель к.х.н., в.н.с. С.Н. Верещагин

Выявление взаимосвязи условий синтеза с особенностями кристаллической структуры перовскитов, их каталитической активностью и свойствами мобильного кислорода, ответственного за реакции окислительных превращений углеводородов, было изучено на модельной системе Sr–Dy–кобальтата $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ с упорядоченным распределением катионов Sr^{2+}/Dy^{3+} по А-позициям кристаллической решетки, а также на образцах с различной степенью разупорядочения. Для получения образцов использовалась варьируемая скорость закалки/нагрева.

Детальные исследования методом РСА показало (таблица 1.1), что отожженный $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ представлял собой монофазную керамику с тетрагональной супер-структурой **II** и упорядоченным расположением А-катионов. В ней присутствовали три неэквивалентные позиции А-катионов, в одной из которых (A1) статистически распределены ионы Sr^{2+}/Dy^{3+} , а две оставшиеся (A2, A3) занимали исключительно ионы Sr^{2+} .

Анионные вакансии в данной модификации при 298 К располагались преимущественно в одной из четырех неэквивалентных позиций – O2 (рисунок 1.1). При быстром охлаждении от 1473 К до 298 К сохранялась высокотемпературная модификация, которая при комнатной температуре представляла собой монофазный разупорядоченный нестехиометрический кубический перовскит I состава $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{2.73}$ со случайным распределением катионов Sr^{2+}/Dy^{3+} и анионных вакансий по соответствующим позициям кристаллической решетки (рисунок 1.1).

46

Таблица 1.1. Нестехиометрия (δ), параметры структуры и температуры T_m перехода **І** \leftrightarrow **II**.

~					
Состояние	Разупорядоченное (I)	Упорядоченное (П)			
X 7 1					
Условия формирования	Охлаждение ~50 К/с	Охлаждение 2 К/мин			
Состав*	$Sr_0 $ $v_0 $ $c_0 O_2 $ r_2	$Sr_0 \circ Dv_0 \circ C_0 O_2 $			
Coerab	510.32 J0.2000 2.73	510.3 <i>D J</i> 0.2 <i>C</i> 0 <i>C</i> 2.03			
δ^*	0.27	0.37			
C_{TDVKTVD3} (298 K)	Кубицеская РтЗт	Тетрагональная И/тт			
Структура (296 К)	Кубическая і тэт	тстрагональная 14/типин			
a,Å	3.8355(1)	7.6754(3)			
c,Å		15.365(1)			
T **	I II T -1245 K	II > I = -1200 K			
1 m	$1 \rightarrow 11 1_0 - 1343 \text{ K}$	$II \rightarrow I I_D - I_{399} K$			

* – после выдержки на воздухе при 773 К и охлаждении до 298 К (по данным ТПВ в 5% H_2).

** – температура максимума пика ДСК для фазового перехода, экстраполированная к нулевой скорости нагрева.



Рисунок 1.1 - (а) – ТГ (1) и ДСК (2) кривые, полученные при нагреве/охлаждении Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{2.63} (T_D и T_O – температуры фазового превращения для процессов **I→II** и **II→I**, соответственно), и изображение кубической (**I**) и тетрагональной (**II**) структур. Октаэдры соответствуют катионам Coⁿ⁺, чёрные сферы – позициям Sr²⁺, белые – позициям катионов Sr²⁺/Dy³⁺ (A1–A3 – неэквивалентные А–позиции) Метка O2 обозначает позицию преимущественной локализации анионной вакансии

В циклах нагрева/охлаждения переходы **I** \leftrightarrow **II** происходили со значительным гистерезисом величин T_D и T_O, экстраполированных к β =0 (рисунок 1.2a), что соответствует фазовому переходу первого рода. Температура T_D превращения **II** \rightarrow **I** оставалась постоянной при росте скорости сканирования температуры β , тогда как величина T_O (**I** \rightarrow **II**) с увеличением β снижалась, что указывает на то, что переход

При охлаждении Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-δ} от 1473 К со скоростями в интервале 2–3000 К/мин формировалась керамика, в которой процесс упорядочения с образованием

 $I \rightarrow II$ (упорядочение) осложнен кинетически.

фазы **II** проходил не до конца. Указанием на незавершенность процесса служит величина энтальпии фазового превращения ΔH_{β} , которая плавно снижается с увеличением скорости закалки β (рисунок 1.2а), при этом полнота протекания процесса **I** \rightarrow **II** может быть оценена как $x=\Delta H_{\beta}/\Delta H_{(2K/MuH)}$. Параллельно уменьшению величины ΔH_{β} в рентгенограммах образцов, закаленных с различной скоростью, наблюдалось падение интенсивности сверхструктурных рефлексов, соответствующих упорядоченной фазе **II**. Каталитическая активность индивидуальных фаз **I** и **II** в реакции полного окисления метана существенно отличалась при близких значениях энергии активации; активность частично разупорядоченных образцов занимала промежуточное положение, причем уже при *x*=0.46 активность приближалась к активности образца с *x*=1, фаза **II** (рисунок 1.2б).



Рисунок 1.2 - (а) – зависимость температур максимумов пиков T_D (Δ), T_O (о) и энтальпии процесса упорядочения ΔH_β (•) от скорости нагревания (Δ) и охлаждения (•,0). Значения около точек ΔH_β соответствуют величине параметра *x* (полнота превращения **I**→**II**). (b) – Аррениусовские зависимости константы скорости полного окисления CH₄ для упорядоченной (Δ), частично (□) и полностью разупорядоченной

(о) модификаций Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-δ}. Смесь (% об.) CH₄:O₂:He=30:15:55

Как было показано ранее, каталитическая активность исследуемых систем связана с наличием у них подвижного кислорода, свойства которого были изучены на синтезированных образцах $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ с различной величиной *х*. Исследование проводилось методом TГ/ДСК со ступенчатым изменением состава газовой фазы [*S. Vereshchagin, V. Dudnikov, L. Solov'yov. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 3 (2017) 346*]. Было показано, что как количество подвижного кислорода (Δm_{β}), так и энтальпия его удаления из образца (ΔH_{β}) в соответствии с уравнением 1.1

$$Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta 1} \leftrightarrow Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta 2} + (\delta_2 - \delta_1)/2 O_2 + \Delta H$$
(1.1)

нелинейно зависят от полноты перехода **I** \rightarrow **II**, причем Δm_{β} и ΔH_{β} демонстрировали различное поведение при изменении *x* (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 - Содержание подвижного кислорода Δm_β (а) и удельной энтальпии его удаления ΔH_β (b) при 773 К в зависимости от параметра *x* (полноты превращения **I→II**). Пунктирная линия соответствует аддитивному поведению, отрезки у точек указывают величину стандартного отклонения определения среднего

Величины Δm_{β} для всех изученных образцов демонстрировали плавное положительное отклонение от аддитивного поведения, максимальные различия наблюдались в области значений x = 0.4-0.6; значения ΔH_{β} резко увеличивались только в интервале x = 0.95-1.00, а при x<0.8 менялись слабо, приближаясь к величинам, соответствующим аддитивному поведению смеси фаз I и II.

Таким образом, проведенные исследования показали, что минимальные различия в условиях термической обработки Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-δ} на стадии синтеза приводят к неполному превращению высокотемпературной кубической модификации **I** в низкотемпературную тетрагональную фазу **II**, что, в конечном итоге, сказывается на физико-химических свойствах. Полученные данные указывают на сложный характер изменений, происходящих при упорядочении катионов и анионных вакансий, требуют дополнительных структурных исследований для понимания механизма влияния разупорядочения на широкий спектр свойств и открывают новые возможности для их регулирования.

Раздел 2. Синтез катализаторов системы CaO-Fe₂O₃. Изучение их фазового состава, микроструктурных характеристик и каталитических свойств в реакции ОКМ. Изучение реакционной способности кристаллических фаз катализаторов системы на основе Ca₂Fe₂O₅ в процессе термохимического превращения тяжелых нефтяных остатков.

Ответственные исполнители: к.х.н. Н.П. Кирик, к.х.н. Н.Н. Шишкина

структурной Ферриты обладающие высокотемпературной кальция, стабильностью, смешанной ионно-электронной проводимостью, способностью транспортировать кислорода, активно исследуется качестве ионы В термоэлектрических материалов, электродов для топливных ячеек и Li-батарей, катализаторов газификации мембранных материалов, окисления пропилена, биомассы, циклических процессов окисления (СО, метан, толуол) и получения

49

водорода. Свойства ферритов определяются их кристаллической структурой. Феррит кальция состава $Ca_2Fe_2O_5$ имеет орторомбическую структуру типа браунмиллерита (пространственная группа *Pnma*), которая рассматривается как анион-дефицитная структура перовскита с чередующимися слоями FeO₆ (позиции Fe1), FeO₄ (позиции Fe2) и включающая кислородные вакансии, упорядоченные параллельно (010) плоскостям (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Структуры ферритов кальция: слева – $Ca_2Fe_2O_5$, справа – $CaFe_2O_4$

Феррит кальция состава CaFe₂O₄ также имеет орторомбическую структуру типа CaV_2O_4 (пространственная группа Pbnm), В которой имеются две неэквивалентные позиции атомов железа с октаэдрической координацией кислорода (Fe1, Fe2). При этом позиция Fe1 имеет бо́льшую степень искажения кислородных октаэдров, чем позиции Fe₂. Благодаря наличию В ферритов структуре неэквивалентных состояний кислорода они могут проявлять каталитические свойства в окислительных процессах, таких как ОКМ.

Исследование активности в процессе ОКМ катализаторов на основе Ca₂Fe₂O₅ оксидной системы CaO–Fe₂O₃ с содержанием Fe₂O₃ в интервале 0–70 масс. % (этап 2017 г.) показало, что максимальную активность при 750°C проявляет катализатор, содержащий (масс. %) 35,5 % CaO, 63 % Ca₂Fe₂O₅ и 1,5 % CaFe₂O₄, в присутствии которого скорости образования продуктов составляют $63 \cdot 10^{-6}$ для CO₂ и (5,5–6,3) $\cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с) для CO, H₂, C₂H₆, соответственно. Сделано предположение, что активные центры локализуются на границе раздела фаз Ca₂Fe₂O₅/CaO.

На данном этапе исследована активность в процессе ОКМ катализаторов на основе CaFe₂O₄ системы CaO–Fe₂O₃ с содержанием Fe₂O₃ в интервале 74–100 масс. %. Образцы получали методом твердофазного синтеза из оксидов CaO (ч.) и Fe₂O₃ (о.с.ч.), которые смешивали и измельчали в шаровой мельнице, порошковую смесь прессовали (346 МПа при выдержке 1,5–3 мин) в таблетки (d = 17 мм) и прокаливали при 1000°C в течение 4 ч. Фазовый состав катализаторов и микроструктурные характеристики фаз определяли методами РФА и ЯГР. Каталитическую активность

полученных образцов исследовали в проточной установке при температуре $750\pm0.5^{\circ}$ С и составе реакционной смеси CH₄: O₂: He = 82 : 9 : 9 (об. %).

Фазовый состав каталитических систем с содержанием Fe₂O₃ 74–95 масс. %, определенный методами РФА и ЯГР, представлен фазами CaFe₂O₄ и α –Fe₂O₃ (рисунок 2.2). С увеличением содержания Fe₂O₃ в образце содержание фазы CaFe₂O₄ снижается, а содержание фазы гематита соответственно возрастает. Данные по фазовому составу, полученные двумя методами, хорошо согласуются, а изменение соотношения фаз имеет практически линейный характер относительно содержания Fe₂O₃ в системе. С увеличением содержания Fe₂O₃ наблюдаются незначительные изменения параметров элементарной ячейки фазы CaFe₂O₄, которые варьируются в интервалах: *a* – 9.227–9.225, *b* – 3.019–3.020, *c* – 10.700–10.698 Å. При этом, параметры ячейки гематита остаются практически постоянными: *a* = 5.035–5.036, *c* = 13.749–13.748 Å.



Рисунок 2.2 - Фазовый состав образцов, приготовленных при 1000°С, в зависимости от содержания Fe₂O₃ в системе CaO–Fe₂O₃.

На рисунке 2.3 приведены удельные скорости образования продуктов реакции ОКМ на катализаторах системы $CaFe_2O_4$ – Fe_2O_3 . Максимальной активностью образования CO_2 , 7^{·10⁻⁶} моль/($M^2 \cdot c$), обладает чистый α - Fe_2O_3 – известный катализатор глубокого окисления метана. Для остальных катализаторов с содержанием Fe_2O_3 95– 74 масс. % и фазы гематита 82-3 масс. % скорости по всем продуктам существенно ниже и изменяются в узких интервалах: $(0.8-1.0) \cdot 10^{-6}$ для CO_2 ; $(0.5-0.7) \cdot 10^{-6}$ моль/($M^2 \cdot c$) для C_2H_6 , которые соответствуют также активности практически однофазного катализатора $CaFe_2O_4$. Неаддитивное изменение удельных скоростей образования продуктов (в первую очередь CO_2) при снижении содержания фазы α - Fe_2O_3 свидетельствует о формировании системы типа «ядро-оболочка». В качестве «оболочки», определяющей свойства катализаторов, выступает фаза $CaFe_2O_4$, которая блокирует доступность компонентов реакционной среды для фазы α -Fe₂O₃, выступающей в качестве «ядра».



Рисунок 2.3 - Скорости образования CO₂, CO, H₂ и C₂H₆ в реакции ОКМ (T = 750° C, смесь CH₄: O₂: He = 82 : 9 : 9 об. %, X(O₂) = 5–10%).

Методом СЭМ–ЭДС исследован характер неоднородности состава полученных катализаторов. На рисунке 2.4 в качестве примера приведены результаты для образца с содержанием Fe₂O₃ 90 масс. %.



Рисунок 2.4 - Элементная карта поверхности образца с содержанием Fe₂O₃ 90 масс. % с локальными областями элементного анализа.

Картирование по Са и Fe показало неравномерное поверхностное распределение элементов. По данным анализа локальных областей (*d* ≈ 3–6 мкм) в участках 1 и 2 содержание Са и Fe в пересчете на оксиды составляет 97-99 масс. % Fe₂O₃ и 1–3 масс. % CaO, области находятся в окружении областей, в которых регистрируется 74-79 масс. % Fe₂O₃ и 21-26 масс. % CaO (участки 3 и 4), соответствующие составу фазы CaFe₂O₄. Результаты СЭМ-ЭДС исследования подтверждают вывод, что частицы катализаторов системы CaFe₂O₄-α-Fe₂O₃ могут фрагментарное строение типа «ядро-оболочка». Формирование такого иметь строения частиц можно объяснить различием микротвердости оксидов CaO и Fe₂O₃, использованных для получения катализаторов (CaO – 6045 МПа, Fe₂O₃ – 6865–10984 МПа при нагрузке 49,035·10⁸Н [Самсонов Г.В., и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник, М.: Металлургия, 1978, 472 с.], что при совместном размоле оксидов должно приводить к матрице преимущественно из частиц Fe₂O₃, окруженных CaO, а при последующей высокотемпературной обработке – к формированию феррита на поверхности гематита.

Таким образом, на основании совокупности полученных результатов можно сделать вывод, что каталитические свойства системы $CaFe_2O_4 - \alpha - Fe_2O_3$ определяются фазой $CaFe_2O_4$, из которой состоит оболочка катализатора, роль ядра играет фаза гематита. Скорости образования продуктов на катализаторах этой системы по сравнению с наиболее активным катализатором системы $Ca_2Fe_2O_5$ —CaO ниже в среднем: по $CO \sim в$ 30, по $H_2 \sim в$ 35, $C_2H_6 \sim в$ 10, по $CO_2 \sim в$ 60 раз.

Исследование крекинга мазута тяжелой нефти проводили совместно с ИХН СО РАН в присутствии катализаторов системы Ca₂Fe₂O₅--CaO, наиболее активных в термолиз атмосферного конверсии метана. Исследован остатка тяжелой высокопарафинистой нефти, $\rho = 895,2$ кг/м³, с содержанием (масс. %) смол – 25,50, асфальтенов – 0,37, твердых парафинов – 15,71 и серы – 0,08. Исследованы два катализатора с разным содержанием Fe₂O₃ в смеси CaO-Fe₂O₃, 35 и 57 масс. % (маркировка катализаторов – 35% Fe₂O₃ и 57% Fe₂O₃). Образец 35% Fe₂O₃, наиболее активный в конверсии метана, является двухфазным с содержанием 63% Ca₂Fe₂O₅, 35,5% СаО, а образец 57% Fe₂O₃ – преимущественно однофазным с содержанием 93% Ca₂Fe₂O₅ (таблица 2.1). Каждый катализатор изучался в двух размерных фракциях: -0.2+0.1 и -0.1+0.056 мм. После проведения термолиза определен фазовый состав катализаторов и изучена реакционная способность коксовых отложений на катализаторе в окислительном процессе в режиме ТПО. Данные по активности катализаторов на основе Ca₂Fe₂O₅-CaO представлены в таблице 2.2. В присутствии ферритсодержащих катализаторов при термолизе мазута образование газообразных продуктов (основные – H₂, C₁–C₃ алканы) составляет 11,5–22 %, твердых – 5,5–9 %.

Таблица 2.1. Содержание кристаллических фаз в ферритных катализаторах в исходном состоянии и после термолиза мазута.

Образец, сод.		Содержание кристаллических фаз, масс. %											
Fe ₂ O ₃ , масс. %	CaFe ₂ O ₄	$Ca_2Fe_2O_5$	CaO	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	Fe ₃ O ₄	FeS	CaS					
(фракция, мм)													
35%, исх.	1,5	63	35,5		_			I					
35 (-0.2+0.1)*	1	48	—	11	40	_	_	-					
35 (-0.1+0.056)*	2	52	—	19	28	1		_					
57%, исх.	5,4	93	1,5	_	_	_	_	Ι					
57 (-0.2+0.1)*	7	88	—	1	1	-	2	1					
57 (-0.1+0.056)*	1	52	—	24	_	19	3	1					

*- без учета аморфной составляющей

Таблица 2.2. Компонентный состав продуктов термолиза мазута (450°С, 2 ч, 10 масс. % добавки, автоклавные условия) в присутствии ферритных катализаторов и фракционный состав жидких продуктов.

Образец,	Ком	понентн	ый	Φţ	<i>k</i> ,			
сод. Fe ₂ O ₃ ,	coci	ав, масс.	%			бенз./		
масс.%	газооб-	жид-	твёр-	н.к. —	> 350°C	диз.		
(фракция, мм)	разные	кие	дые	200°C	350°C	350°C		
35 (-0.2+0.1)	11,5	79,2	9,3	44,6	28,2	72,8	6,4	1,58
35 (-0.1+0.056)	19,1	72,1	8,8	36,4	24,9	61,3	10,8	1,46
57 (-0.2+0.1)	19,6	74,9	5,5	32,9	28,5	61,4	13,5	1,15
57 (-0.1+0.056)	22,3	70,0	7,7	21,7	35,5	57,2	12,8	0,61

Светлых дистиллятных фракций (н.к. – 350°С) образуется от 57 до 73 масс. %. Из 4-х образцов максимальное содержание светлых фракций в жидких продуктах и максимально высокое отношение бензиновой фракции к дизельной (k = 1,58), наблюдается на двухфазном катализаторе 35% Fe₂O₃ (-0.2+0.1). По сравнению с однофазными образцами 57% Fe₂O₃ оба образца 35% Fe₂O₃ имеют бо́льшие значения k. Следует отметить также, что бензиновой фракции образуется меньше в присутствии катализаторов меньшего фракционного размера, по сравнению с более крупным. Минимальное количество светлых жидких продуктов с минимальным в них соотношением k образуется в присутствии однофазного катализатора 57% Fe₂O₃ (-0.1+0.056). По-видимому, это обусловлено большей его крекирующей активностью, что в исследованных условиях приводит к образованию наибольшего количества газообразных и твердых продуктов (таблица 2.2).

Реакционная способность в окислении углеродистых отложения, образовавшихся в процессе термолиза на катализаторах, исследована в режиме ТПО с синхронным МС анализом продуктов. На рисунке 2.5 приведены спектры ТПО для образцов 35% Fe₂O₃ (-0.2+0.1) и 57% Fe₂O₃ (-0.2+0.1), результаты для всех образцов представлены в таблице 2.3. Из таблицы видно, что все катализаторы содержат значительное, от 37 до 58 масс. %, количество коксовых отложений, при минимальном

значении на двухфазном образце 35% Fe_2O_3 (-0.2+0.1) и максимальном – на однофазном образце 57% Fe_2O_3 (-0.1+0.056).

Окисление коксовых отложений с выделением CO₂, CO и H₂O протекает в интервале 280–590°C (рисунок 2.5), который сохраняется для всех образцов. На кривых образования продуктов можно выделить две температурные области с максимумами в интервалах 430–480°C и 530–550°C, которые хорошо проявляются на спектрах иона CO₂⁺ и кривых ДСК, вклад этих областей (соотношение интенсивностей пиков) для образцов различный (таблица 2.3). На образце 57% Fe₂O₃ (-0.1+0.056) поведение коксовых отложений отличается от остальных, спектр иона CO₂⁺ состоит из одного, очень интенсивного несимметричной формы, пика с максимумом при 490°C. Полученные данные указывают на неоднородность строения коксовых отложений и различную их реакционную способность в окислении. Отношения образующихся CO и CO₂ свидетельствуют о более высокой реакционной способности коксовых отложений на 35% Fe₂O₃ (-0.2+0.1), по сравнению с 57% Fe₂O₃ (-0.1+0.056). Низкое значение H/C (таблица 2.3), свидетельствует о более конденсированном состоянии кокса в последнем случае.

Таблица 2.3 - Данные ТПО ферритных катализаторов после крекинга мазута (7 об. % O_2 в Ar, 40–80 °C, нагрев 10°/мин).

Образец,	Кол-во	Спектр СС	$I_{CO2}^{H.T.}/$	H/C	CO/CO ₂	
сод. Fe ₂ O ₃ , масс.%	кокса ∆m,	Т _{макс.} ,	форма	$I_{CO2}^{^{B.T.}}$	(ат.)	(мол.)
(фракция, мм)	% ^a	°C				
	37,4	~390	плечо	1,29	0,45 ^в	0,156
35 (-0.2+0.1)		480	инт. пик			
		540	инт. пик			
	40,7	~390	плечо	0,76	0,68 ^в	0,146
35 (-0.1+0.056)		470	инт. пик			
		550	инт. пик			
	38,2	~390	плечо	0,40	0,55	0,166
57(0.2+0.1)		430	сл. инт. пик			
37 (-0.2+0.1)		530	инт. пик			
		~560	плечо			
57 (-0 1+0 056)	58,3	490	ОЧ .ИНТ. ПИК	—	0,47	0,110
<i>37</i> (~0.170.030)		550	сл. инт. пик			

^а – по данным MC; ⁶ – выделение CO₂ при сгорании кокса, 280–590 °C; ^в – оценка значения (за вычетом водорода, который образуется при разложении Ca(OH)₂, таблица 2.1); I_{CO2} – интенсивности пиков в спектре иона CO₂⁺; интенсивность компонентов спектра соответственно: сл. инт., инт., оч. инт. – интенсивная, слабо интенсивная, очень интенсивная.



Рисунок 2.5 - Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и масс-спектры ионов H_2O^+ , CO^+ , CO_2^+ катализаторов после крекинга мазута: a - 35% Fe₂O₃ (-0.2+0.1), 6 - 35% Fe₂O₃ (-0.2+0.1)

Фазовый состав катализаторов после термолиза приведен в таблице 2.1. В образцах 35% Fe₂O₃ регистрируются фазы CaCO₃ и Ca(OH)₂ в количествах, соответствующих исходному содержанию CaO, фаза Ca₂Fe₂O₅ практически не претерпевает изменений. В катализаторах 57% Fe₂O₃ после термолиза содержание фаз отличается от исходного состояния, и в большей степени для 57% Fe₂O₃ (-0.1+0.056).

В них появляются фазы сульфидов железа и кальция, в образце мелкой фракции регистрируется фаза магнетита, который образуется в реакционных условиях при восстановлении двукальциевого феррита, что, по-видимому, обусловлено большей поверхностью контакта каталитической добавки с реакционной средой. Возможно, отличающееся поведение в ТПО коксовых отложений на однофазном катализаторе 57% Fe₂O₃ (-0.1+0.056) связано именно с присутствием фазы магнетита.

Таким образом, проведенные исследования показали, что катализаторы на основе $Ca_2Fe_2O_5$ -CaO, с содержанием фаз $Ca_2Fe_2O_5$ и CaO соответственно: 63 и 35,5 % и 93 и 1,5 %, активны при 450°С в термолизе мазута высокопарафинистой нефти, с образованием 57–73 масс.% светлых фракций, что на 11–27 % выше по сравнению с ранее исследованными каталитическими системами на основе ферросфер серии В1 и 30% СиО/ү-Аl₂O₃, и достаточно большим, 21–30 масс. %, суммарным выходом газообразных и твердых продуктов, что в целом приводит к низкому содержанию в продуктах фракций, выкипающих при температуре > 350°С. Наибольший выход светлых фракций с максимальным отношением бензиновая фракция/дизельная фракция наблюдается в присутствии преимущественно двухфазного катализатора – 63% Ca₂Fe₂O₅, 35,5% CaO, 1,5% CaFe₂O₄, фракция (-0.2+0.1). В присутствии преимущественно однофазного катализатора фракции (-0.1+0.056) с максимальным содержанием фазы Ca₂Fe₂O₅, минимальный выход светлых фракций в исследованных условиях обусловлен большей крекирующей активностью, приводящей к большому, 30 масс.%, выходу газообразных и твердых продуктов, и в большей степени закоксовыванию катализатора в условиях термолиза. Активность катализаторов в образовании светлых фракций при термолизе мазута хорошо согласуется с их активностью в конверсии метана, что позволяет предполагать, что крекинг высокомолекулярных нефтяных компонентов также протекает с участием центров, локализованных на границе раздела фаз Ca₂Fe₂O₅/CaO.

Раздел 3. Исследование диффузионных свойств микросферических стеклокристаллических мембранных материалов на основе алюмосиликатных ценосфер сетчатого строения. Моделирование процесса стеклообразования кремнезема в атмосфере гелия повышенного давления; исследование зависимостей структурных характеристик и коэффициентов диффузии полученных образцов от давления гелия и режимов закалки расплава. Ответственные исполнители: к.х.н. Е.В. Фоменко, к.ф.-м.н. С.В. Кухтецкий

Исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов в отношении Не и Н₂ выполнено на примере узких фракций алюмосиликатных ценосфер, содержащих от 25 до 57% глобул с оболочкой сетчатого строения, в интервале изменения состава: $SiO_2 - 56-58$, Al₂O₃ - 37-38 масс. %; кристаллические фазы муллит - 35-48, кварц - 1-3, кристобалит 0-16, анортит - 0-6 масс. %; стеклофаза - 31-63 масс. %. Физикохимические характеристики исследуемых узких фракций приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.1 в качестве примера представлены СЭМ-снимки фракции HM-Rсодержанием 5A-0.25+0.2 глобул c максимальным сетчатого строения, демонстрирующие отличия строения кольцевой и сетчатой оболочки сфер.

	Физич характе	неские ристик	м ти ти	Морфо- логические типы, об. % с			Макро- компонентный состав, масс. %			Макро- компонентный масс. %					Xa	рактер стекло	оистика фазы
Образец фракция, мм	Средний диаметр, мкм	Эффективная толщина оболочки, мкм	Сферы сетчатого	строения Сферы кольцевого	строения с пористой оболочкой SiO2		Al_2O_3		Стеклофаза	Мулит	Кварц	Кальцит	Содержание оксидов –	стеклообразователей, мол. %	Шлотность, г/см ³		
HM-R-5A -0.25+0.2	226	11,6	57	4	3	56,18		38,08	3	61,5	36,7	1,7	0,1	8	0,36	2,43	
HM-R-5A -0.2+0.16	181	9,6	45	5	5	57	7,29	37,04	Ļ	62,9	36,1	0,9	0,1	8	51,82	2,41	
HM-R-5A -0.16+0.125	142	7,4	25	7	5	57,73 37,35		i	63,3	35,0	1,6	0,1	8	51,71	2,39		
		06	бразць	<mark>л пос</mark> л	ете	рм	ообра	аботкі	ип	три 1	1100°	C					
			Фазон	вый со	став	, М	acc. %	0		2	Харан	стери	стика	а ст	еклофа	азы	
Образ фракция	ец , мм	Стеклофаза	Муллит	(I) типпуМ		пdegy иди и Содержание оксидов- стеклообразователей, мол. %		Содержание оксидов- стеклообразователей, мол. %		Плот г/о	ность, см ³						
HM-R- -0.25+0.2	5A 1100°C	33,5	42,3	4,1	2,	2	16,0	1,9		91,45			2,	,38			
HM-R- -0.2+0.16	5A 1100°C	30,5	38,9	9,4	2,	2	14,9	4,1		86,03			2,	.45			
HM-R- -0.16+0.125	5A 1100°C	31,4	39,2	5,0	2,	6	15,8	6,0		85,01			2,	.38			

Таблица 3.1. Физико-химические характеристики узких фракций ценосфер



Рисунок 3.1 - СЭМ–снимки узкой фракции ценосфер HM-R-5A–0.25+0.2: а – обзорный вид; б – ценосфера кольцевого строения; в, г – ценосферы сетчатого строения

Выполненный совокупности по данных химического анализа И количественного рентгенофазового анализа расчет состава стеклофазы показал, что ценосфер оксидов-модификаторов для исходных содержание Al₂O₃+MgO+CaO+Fe₂O₃+Na₂O+K₂O составляет 18-20 %. После моль. дополнительной термообработки при 1100°С, приводящей к образованию в оболочке дефектных фаз муллита (I), β-кристобалита и анортита (таблица 3.1), содержание оксидов-модификаторов в стеклофазе, включающее в основном ионы Mg²⁺, Ca²⁺, уменьшается до 9 моль. %. Расчет плотности стеклофазы ценосфер, выполненный исходя из кажущейся плотности стеклокристаллической оболочки, определенной методом гелиевой пикнометрии, и значений плотности кристаллических фаз, рассчитанных на основании их состава и рентгеноструктурных параметров, показал, что плотность стеклофазы исследуемых узких фракций ценосфер, содержащих глобулы сетчатого строения, находится в интервале значений 2,38–2,45 г/см³.

Коэффициенты проницаемости Не и H₂ стеклофазы ценосфер с ростом содержания SiO₂, в интервале 80–91 моль. % увеличиваются в 3 раз, достигая при

280°С значений 1,5·10⁻¹⁵ и 1,9·10⁻¹⁶ (моль·м)/(м²·с·Па) соответственно (рисунок 3.2). Количественно взаимосвязь проницаемости и состава стеклофазы исследуемых фракций ценосфер описывается следующими уравнениями регрессии с высокими значениями коэффициентов корреляции: $lgK_{He}(\Im\kappa cn) = -20,33+0,061$ ·G (r = 0,86) и $lgK_{H2}(\Im\kappa cn) = -20,77+0,055$ ·G (r = 0,91). Значения энергии активации для процессов диффузии с ростом содержания SiO₂ в стеклофазе уменьшаются и при значении 91 моль. % составляют для Не 16 кДж/моль, для H₂ – 22 кДж/моль. Значения селективности находятся на высоком уровне: α (He/H₂) = 7–24 при 280°С.

Выполнен сравнительный анализ диффузионных свойств стеклофазы ценосфер узких фракций, содержащих глобулы сетчатого строения, ценосфер с оболочкой кольцевого строения, диффузионные свойства которых были изучены на предыдущем этапе выполнения Проекта, и силикатных стекол в интервале содержания *G* 65–100 моль. % на основании литературных данных [*Altemose V.O. J. Appl. Phys. 32 (1961) 1309; Tsugawa R.T. et al., J. Appl. Phys. 47 (1976) 1987*] (рисунок 3.2).

Установлено, что экспериментальные значения коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер, включающих глобулы сетчатого строения, превышают аналогичные значения для ценосфер кольцевого строения и для силикатных стекол, в том числе синтетических стеклянных микросфер 3МTM Glass Bubbles K37 (США). При этом характерной взаимосвязи гелиевой проницаемости и плотности стеклофазы, установленной для ценосфер кольцевого строения и подтверждающей формирование стеклофазы расширенной структуры, способной облегчать проницаемость гелия, в отношении фракций ценосфер сетчатого строения, не обнаружено.

Коэффициент проницаемости стеклофазы оболочки ценосфер фракции HM-R-5A-0.25+0.2 1100°C, характеризующейся максимальным содержанием сфер сетчатого строения 57% и минимальным содержанием в стеклофазе ионов-модификаторов 9 моль.% (G = 91 моль.%), превышают аналогичные значения для фракции ценосфер с оболочкой кольцевого строения близкого состава (G = 90 моль. %) в случае Не в 2 раза, а $H_2 - в 7$ раз.

В сравнении с силикатным стеклом с близким значением G = 92 моль.% наблюдаемое превышение составляет один порядок в отношении He и полтора порядка – в отношении H₂, а в сравнении с кварцевым стеклом, в котором ионы–модификаторы отсутствуют, значения K_{He} практически совпадают, а K_{H2} превышает кварцевое стекло почти на порядок (рисунок 3.2).

Повышенная проницаемость ценосфер с оболочкой сетчатого строения может быть связана с формированием стеклофазы ячеистого (пенистого) строения с определенной геометрией свободного пространства, облегчающей процесс диффузии газов, в большей степени – водорода. Характерного уменьшения плотности стеклофазы и ее взаимосвязи с проницаемостью установить не удалось по причине неоднородности стеклокристаллической оболочки, фрагментарное строение которой включает участки повышенной плотности.



Содержание оксидов-стеклообразователей, мол. %



Рисунок 3.2 - Зависимости коэффициентов проницаемости Не и H₂ стеклофазы ценосфер кольцевого и сетчатого строения, полых стеклянных микросфер 3M K37 от содержания оксидов-стеклообразователей в сравнении с литературными данными для силикатных стекол разного состава [Altemose V.O. J. Appl. Phys. 32 (1961) 1309; Tsugawa R.T. et al., J. Appl. Phys. 47 (1976) 1987]

Таким образом, исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на примере алюмосиликатных ценосфер, включающих глобулы сетчатого строения, показало, что их проницаемость превышает аналогичные значения для ценосфер кольцевого строения и силикатных стекол, что может быть связано с формированием стеклофазы расширенной структуры ячеистого строения.

Одним из вероятных механизмов формирования стекол с расширенной молекулярной структурой среднего порядка и/или ячеистого (сетчатого) строения может быть влияние растворенных в расплаве газов. Растворимость этих газов может существенно изменяться в процессе стеклования, приводя, в зависимости от вязкости расплава, к изменению структуры стекла на различных масштабах. Для оценки эффективности такого механизма и возможности его применения в процессах синтеза мембранных материалов, было проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса стеклования силикатной микрочастицы в газовой атмосфере высокого давления. В качестве материала моделируемой микрочастицы был выбран чистый кремнезем, в качестве модифицирующего газа – гелий, обладающий высокой проницаемостью и растворимостью в кремнеземе. С практической точки зрения, гелий, как модифицирующий агент, удобен еще и тем, что легко удаляется из конечного материала (стекла).

Моделировался следующий процесс. Микрочастица, погруженная В атмосферу гелия, подвергалась импульсному квазиизэнтропическому сжатию до давления P₁ и температуры T₁, выше температуры плавления кремнезема. При таком происходит интенсивное растворение И диффузия сжатии гелия внутрь расплавленной частицы. Для характерных размеров частиц десятки нанометров и температур порядка тысяч градусов, время достижения равновесного состояния составляет величину порядка наносекунд. Далее, после достижения термодинамического равновесия, производилось быстрое изобарическое охлаждение (закалка) частицы до температуры $T_p = (1, 1 - 1, 3) \cdot T_g$, немного выше температуры стеклования T_g. При достижении указанной температуры производился быстрый сброс давления до атмосферного и дальнейшая изобарическая закалка до комнатной температуры. При сбросе давления, растворимость гелия в кремнеземе падает. Выделяющийся гелий приводит к модификации молекулярной структуры матрицы кремнезема. Тот факт, что вблизи температуры стеклования вязкость расплава изменяется на много порядков, дает возможность, за счет выбора температуры сброса регулировать влияние выделяющегося давления, гелия на структуру формирующегося стекла: от формирования однородно расширенной непористой матрицы до пенообразного стекла с характерным размером ячеек от нанометра и выше. После получения образцов расширенного таким образом кварцевого стекла, проводилось исследование диффузионных и других характеристик моделей.

На рисунке 3.3 показано как изменяется средняя плотность результирующего стекла в зависимости от температуры сброса давления T_p (сверху) и примеры конечных конфигураций при небольших размерах матриц (1000 молекул SiO₂). Видно, что при относительно небольших температурах сброса давления T_p , когда

62

вязкость расплава уже велика, наблюдается однородное расширение матрицы без образования заметных пор (область I). При таких режимах закалки, падение средней плотности результирующего стекла можно довести до 10% от плотности исходного стекла. При более высоких значениях температуры сброса давления T_p (область II), вязкость расплава в момент сброса давления меньше. Поэтому становится возможными более глобальные перестройки структуры матрицы с образованием небольших (нанометровых) полостей (пор). Эти поры изолированы и их суммарный объем существенно меньше объема матрицы. При дальнейшем увеличении температуры сброса давления T_p размеры пор увеличиваются. Их суммарный объем растет и становится сопоставимым с объемом образца (область III). Моделирование этих режимов на более крупных матрицах (до миллиона атомов) показало, что размеры пор достигают определенных пределов и, в целом, структура образца становится похожим на пену. Пример такого образца будет приведен ниже.



Рисунок 3.3 - Зависимость средней плотности матрицы от температуры сброса давления Т_р. Начальное давление Р₁ = 8 ГПа. I – однородно расширенное беспористое стекло, II – изолированные поры с характерным размером порядка нанометра, III – расслоение гелия и кремнезема. Пунктир – плотность, соответствующая обычному кварцевому стеклу. Снизу показаны соответствующие примеры конфигураций для небольших размеров матриц





На рисунке 3.4 показаны коэффициенты диффузии гелия в полученных образцах расширенного стекла. Коэффициенты диффузии оценивались путем моделирования миграции атомов гелия в матрице методом молекулярной динамики, по ранее разработанной методике, описанной в работе [Kuhtetskiy S.V. et al., J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 47].

Из зависимости, представленной на рисунке 3.4, видно, что однородно расширенная беспористая матрица (область I), несмотря на сравнительно небольшое (10%) снижение плотности, позволяет повысить коэффициент диффузии гелия почти на порядок. В области II, за счет наличия в матрице изолированных нанопор, эффективный коэффициент диффузии матрицы возрастает еще на порядок.

Из-за сквозного характера пор, получающихся на небольших матрицах, оценка эффективного коэффициента диффузии гелия в области III не проводилась. Тем не менее, визуальный анализ пеноподобных структур, полученных на более крупных матрицах (до миллиона атомов), позволяет предположить, что такие материалы могут иметь гораздо более высокую гелиевую проницаемость без потери селективности. Дело в том, что в таких пеноподобных матрицах крупные поры разделены сравнительно тонкими сплошными перегородками. Центральные части таких перегородок представляют собой два моноатомных слоя кремнезема, состоящих из плоских 4–7-членных SiO–колец, сшитых между собой по кремнию мостиковыми

атомами кислорода. Такая молекулярная структура обеспечивает, с одной стороны, активационный характер диффузии гелия (т.е. селективность), а с другой стороны, наличие относительно крупных полостей обуславливает высокую среднюю проницаемость. Пример такой конфигурации представлен на рисунке 3.5, в правой части рисунка хорошо видна двухслойная структура перегородки.



Рисунок 3.5 - Пример вспененного стекла – структура перегородок, справа – разрез перегородки.

Таким образом, в результате молекулярно-динамического моделирования процесса закалки кварцевого стекла в атмосфере гелия высокого давления показано, что благодаря высокой проникающей способности, гелий может служить модификации эффективным инструментом для молекулярной структуры силикатных стекол. Температура Т₂, при которой сбрасывается давление в процессе однозначным регулятором плотности и, является следовательно, закалки. структуры среднего порядка конечного стекла. Для кварцевого стекла плотность однозначно связана с коэффициентом диффузии гелия. В зависимости от T_g можно получить три типа расширенного кварцевого стекла: а) однородно расширенное стекло с пониженной на 10% от исходного стекла плотностью – коэффициент диффузии увеличивается на порядок; б) стекло с изолированными порами нанометрового масштаба, для которого плотность уменьшается до 40–50% – коэффициент диффузии увеличивается до двух порядков; в) пеноподобное стекло с ячейками размером десятки нанометров, разделенными сравнительно тонкими перегородками, для которого можно ожидать более высокую гелиевую проницаемость без потери селективности.

Раздел 4. Изучение влияния состава реакционных сред и условий синтеза на формирование Zr-содержащих функциональных слоев с ионообменными свойствами на поверхности дисперсных микросфер системы SiO₂-Al₂O₃ разного состава. Ответственный исполнитель: д.х.н. Т.А. Верещагина

Формирование Zr-содержащих пленок/слоев с ионообменными свойствами было изучено на примере синтеза циркономолибдатных и цирконосиликатных покрытий с использованием в качестве подложек узких фракций стеклокристаллических микросфер системы SiO₂-Al₂O₃ (таблица 4.1, рисунок 4.1).

Таблица 4.1. Макрокомпонентный и фазовый состав (масс. %) исходных микросфер.

№	Образец	~	И	N комп с	Лакро- юненті состав	ный	s) _{Macc.}		Фаз	ЗОВЬ	ій сос	став	
		p, r/cm	D _{ср} , мкл	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃	кварц	тицит	Fe-шпинель	гематит	кальцит	стеклофаза
1	HMH1A -0.18+0.08 MM -0.16+0.125	0,38	146	67,5	21,3	3,5	3,2	6,7	1,5	_	_	0,3	91,5
2	ΜΦ163_HM	1,23	9,9	58,9	22,8	4,5	2,6	3,6	4,1	_	0,6	0,3	91,3

Создание циркономолибдатного (ZrMo) покрытия состава $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ осуществляли в процессе двухстадийного гидротермального синтеза с использованием в качестве микросферической подложки полых глобул с пористой стенкой (D_{nop} =1–5 мкм), полученных кислотным травлением узкой фракции микросфер HMH1A –0.18+0.08 мм –0.16+0.125 в/в вак (Обр. 1, таблица 4.1).



TM3000_0985 2016-10-10 AL D8.4 x300 300 um obtained by KSC SB of RAS



obtained by KSC SB of RAS

Рисунок 4.1 - СЭМ-снимки исходных микросфер: а – HMH1A –0.18+0.08 мм -0.16+0.125 в/в вак; б – МФ163_HM



Рисунок 4.2 - СЭМ–снимки: а – микросферический носитель; б – ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂, в – микросферическая композиция; г – структура поверхностного слоя

Синтез включал осаждение на поверхность носителя мезопористого ZrO₂ с последующим взаимодействием продукта с 1М Na₂MoO₄ (pH=1,5) в гидротермальных условиях при 150°C В течение 72 часов. Синтез индивидуального ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ проводили путем взаимодействия 0,5M ZrOCl₂·8H₂O с 1,0M Na₂MoO₄·2H₂O (MoO₃/ZrO₂ = 2,0) в 3M HCl при кипячении. На рисунке 4.2 приведены строение исходного носителя, структура чистой фазы ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂, внешний вид микросферического композитного продукта и структура слоя, сформированного на поверхности носителя.

Представленные данные в совокупности с результатами РФА и РСМА свидетельствуют о формировании на поверхности носителя наноструктурированной фазы тетрагонального молибдата циркония $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ (a = 11.446 (1) Å; c = 12.490 (2) Å), состоящего из удлиненных кристаллитов толщиной 20–100 нм и длиной 100–800 нм.

Изучение сорбционных свойств фазы $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ и содержащей эту фазу микросферической композиции в отношении катионов Nd^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+ показало, что оба материала сорбируют эти катионы с повышенным сродством к Nd^{3+} и незначительной емкостью в отношении Cs^+ (рисунок 4.3). При этом отличительной

особенностью композиции по сравнению с чистой фазой является повышенная в несколько раз сорбционная емкость в отношении всех этих катионов. Экспериментально полученные значения величины сорбции удовлетворительно описываются моделью Лэнгмюра с K_D , снижающимся в ряду $Nd^{3+}>Sr^{2+}>Cs^+$ (рисунок 4.3б).



Рисунок 4.3 - Изотермы сорбции для ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ (а) и микросферической композиции (б) при 20°С

Можно предположить, что сорбция катионов в $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ протекает за счет замещения атомов водорода в –OH группах с одновременным вытеснением из структуры слабо связанных молекул воды. При этом возможность размещения катионов в позициях решетки, занятых молекулами воды, определяется размерными эффектами, в частности, межатомными расстояниями между молекулами воды и ближайшими атомами кислорода, равными 2.679–2.808 Å. Расчетные длины связей Nd–O, Sr–O, Cs–O составляют 2.2506, 2.5801, 2.8626 Å, соответственно. Следовательно, этому критерию удовлетворяют только катионы Nd³⁺ и Sr²⁺, в то время как катион цезия в виду большего размера неспособен встраиваться в кристаллическую решетку.

Выбор цирконосиликатов в качестве сорбционно-активного компонента обусловлен высоким сродством их слоистых и аморфных структур различного состава к ионам щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов ($K_D > 10^5$ для Sr²⁺, Ba²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Pb²⁺), в том числе в присутствии высокого солевого фона (1M NaNO₃) [*Bortun A.I. et al., Chem. Mater. 9 (1997) 1854; El-Naggar I.M. et al., Solid State Ionics 178 (2007) 741*].

Получение цирконосиликатных (ZrSi) покрытий осуществляли в системах $Na_2O-H_2O-SiO_2-ZrO_2-(SiO_2-Al_2O_3)_{стекло}$ с использованием микросфер MФ163_HM в качестве компонента (SiO_2-Al_2O_3)_{стекло} (Обр. 2 в таблице 4.1). Синтез проводили в реакторе высокого давления (Beluga, Premex AG, Швейцария) в гидротермальных условиях (HTS) при контактировании микросфер с 3M NaOH с добавками ZrOCl₂·8H₂O и кремниевой кислоты SiO₂·nH₂O или в паротермальных условиях (Vapor Phase Transport – VPT) при контактировании с водяным паром сухого прекурсора на основе композиции микросфер с добавками ZrOCl₂·8H₂O, Si(C₂H₅O)₄ и NaOH. С целью декатионирования и развития поверхности микросферы

предварительно кипятили в 1М HCl (HTS) с последующим прокаливанием при 650 °C для удаления примеси углеродных частиц (VPT). Содержание ZrSi добавки в прекурсоре для VPT синтеза – 13 масс. % (Обр. 3, таблица 4.2) и 6 масс. % (Обр. 4, таблица 4.2). Условия синтеза, фазовый состав и структура продуктов превращения микросфер представлены в таблице 4.2 и на рисунках 4.4, 4.5.

Как следует ИЗ представленных 4.4 на рисунке данных, метод гидротермального синтеза не приводит к формированию на поверхности микросфер цирконосиликатного покрытия. В выбранных условиях, протекает растворение материала микросфер с одновременной кристаллизацией цеолитных фаз NaP и анальцима, образующих агломераты размером 30-50 мкм. По данным РФА и СЭМ-ЭДС в цеолитном материале наблюдается присутствие рентгеноаморфного цирконосиликата, образующего отдельную фазу.

Таблица 4.2. Условия синтеза, и фазовый состав полученных продуктов.

N⁰	Метод	Условия синтеза	Состав реакционной среды/ ZrSi прекурсора* (Na ₂ O: ZrO ₂ :SiO ₂) _{мол}	Фазовый состав
1	HTS	180°С, 20 ч	7,5:1:5	NaP (GIS), анальцим (ANA)
2	HTS	160°С, 48 ч	7,5:1:5	Анальцим (ANA)
3	VPT	180°С, 48 ч	1:1:3	Кварц, муллит, стеклофаза
4	VPT	140°С, 48 ч	1:1:3	Кварц, муллит, стеклофаза

* без учета SiO₂ микросфер



Рисунок 4.4 - СЭМ–снимки продуктов гидротермального превращения микросфер МФ163_НМ при 180°С (а) и 160°С (б)

Напротив, в процессе превращения сухого прекурсора на основе композиции микросфер с добавками соединений Si и Zr под действием водяного пара протекает

формирование Zr-содержащей пленки на поверхности микросфер, не затрагивая их состав и структуру (рисунок 4.5). По данным СЭМ и РСМА пленка является неоднородной по толщине и характеризуется дефектами в области контактов глобул микросфер, при этом содержание циркония на относительно однородных участках поверхности, покрытых пленкой, составляет 2–4 масс. %.



Рисунок 4.5 - СЭМ–снимки (а, б) и энергодисперсионный спектр (в) участка поверхности (а) продукта превращения прекурсора на основе микросфер МФ163_НМ под действием водяного пара при 140°С

Определение равновесной ионообменной емкости пленочных структур в отношении Cs^+ и Sr^{2+} в зависимости от равновесной концентрации катионов в растворе позволило оценить коэффициент распределения (K_D), значение которого превысило 10^5 мл/г для сорбции Sr^{2+} композицией, полученной при 180° С, и было на два порядке ниже в случае синтеза при 140° С. Наблюдаемое отличие может быть связано с образованием при 180° С слабо окристаллизованной фазы слоистого цирконосиликата натрия состава $Na_2ZrSi_3O_9\cdot 3H_2O$ [Bortun A.I. et al., Chem. Mater. 9

(1997) 1854], не диагностируемой методом РФА из-за перекрывания уширенных рефлексов с гало стеклофазы микросфер.

Таким образом, впервые методом двухстадийного гидротермального синтеза получено наноструктурированное циркономолибдатное покрытие состава $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ на поверхности микросферического носителя на основе полых алюмосиликатных микросфер (структура «ядро/оболочка»). Установлено, что микросферическая композиция проявляет повышенную сорбционную способность в отношении катионов Cs⁺, Sr²⁺ и Nd³⁺ по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂, а также селективность в отношении Nd³⁺ с K_D порядка 10⁴ мл/г.

Впервые методом превращения сухого прекурсора под действием водяного пара получены цирконосиликатные пленки на микросферических подложках на основе микросфер системы $SiO_2-Al_2O_3$ (структура «ядро/оболочка»). Определены условия получения цирконосиликатных пленок с высоким сродством к катионам Sr^{2+} , что позволяет проводить их сорбционное извлечение с K_D более 10^5 мл/г.

Раздел 5. СЭМ–ЭДС исследование взаимосвязи состава и строения ферросфер высококальциевых зол. Получение узких фракции дисперсных микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ и их характеристика. Изучение взаимосвязи химического и фазового состава с прочностью композитов на основе фракции микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ высокой дисперсности (d90–10 мкм) в интервале 50–100 МПа.

Ответственные исп.: Н.Н. Аншиц, к.х.н. Е.В. Фоменко, к.х.н. О.М. Шаронова

Критерием применимости ферросфер в качестве катализаторов глубокого окисления, окислительной конденсации метана или термолиза тяжелых нефтей и мазутов является их соответствие определенному составу и микроструктуре активных фаз, которые определяются одним из морфологических типов глобул, входящих в состав узких фракций. Несмотря на широкую распространенность разных типов ферросфер в летучих золах и их изученность, остаются невыясненными основные отличия маршрутов их образования, определяющие их строение. Для установления взаимосвязи состава и строения ферросфер разного морфологического типа и маршрутов их образования проведено систематическое СЭМ–ЭДС исследование состава полированных срезов индивидуальных глобул фракции –0.04+0.032 мм, выделенной из летучей золы от пылевидного сжигания высококальциевого угля Березовского месторождения.

Анализ СЭМ-снимков исходной фракции -0.04 + 0.032 мм позволил установить содержание однородных глобул блочного, скелетно-дендритного и пластинчатого типов, которое составляет 58, 16 и 10% соответственно. В составе глобул блочного типа моноблочные составляют ~ 60%, а глобулы с переменным содержанием стеклофазы – ~ 40%. Наряду с однородными глобулами присутствует 16% ферросфер смешанного строения, включающие одновременно фрагменты перечисленных типов.

71

СЭМ–ЭДС исследование 10 глобул моноблочного строения показывает, что основным компонентом этих глобул является оксид железа, концентрация которого составляет 94–98 масс. %, и состоят они из спеченных крупных кристаллитов магнетита. С увеличением концентрации стеклообразующих компонентов до 2,8 масс. % в их СЭМ–снимках четко проявляется аморфная фаза на границе крупных блоков (рисунок 5.1). Снижение содержания FeO с 94 до 32 масс. % с одновременным увеличением концентрации стеклообразующих компонентов характерно для блочных ферросфер с переменным содержанием стеклофазы (рисунок 5.2а), скелетного (рисунок 5.2б) и дендритного строения (рисунок 5.2в).



Рисунок 5.1. СЭМ–снимки полированных срезов моноблочных глобул с содержанием стеклообразующих компонентов: 2184 – 1,2, 2789 – 1,1, 2174 – 2,8 масс. %

Для изучения влияния состава на строение этих ферросфер, использовали зависимости $SiO_2=f(FeO)$, характеризующую железосиликатную основу, $SiO_2=f(Al_2O_3)$, позволяющую определить природу алюмосиликатных прекурсоров, входящих в состав ферросфер и $CaO=f(SiO_2)$, отражающую взаимосвязь двух стеклообразующих компонентов. На зависимости $SiO_2=f(FeO)$ брутто-состава глобул блочного строения можно выделить две группы ферросфер, отвечающих разным уравнениям регрессии (рисунок 5.3).



Рисунок 5.2. СЭМ–снимки глобул блочного (а), скелетного (б), дендритного (в) строения


Рисунок 5.3 - Зависимости содержания SiO₂ от содержания FeO для блочных глобул с переменным содержанием стеклофазы



Рисунок 5.4 - Зависимость содержания SiO₂ от содержания FeO для глобул скелетного и дендритного строения

Состав первой группы описывается уравнением $[SiO_2] = 37.83 - 0.38$ [FeO], с коэффициентом корреляции (*r*), равным -1.00, второй - $[SiO_2] = 51.68 - 0.54$ [FeO], *r* = -0.99. Можно предположить, что глобулы каждой из этих групп сформированы из железосиликатных фрагментов, состав которых удовлетворяет этим уравнениям. Для проверки этого предположения в качестве примера на зависимость (1) нанесены

составы локальных участков размером 4 мкм, расположенных на перпендикулярных диаметрах сечениях этих глобул. В этом случае состав описывается общим уравнением регрессии [SiO₂] = 39.00 - 0.40 [FeO], r = -0.99 (рисунок 5.3). Широкий интервал вариации состава локальных участков свидетельствует о фрагментарном строении глобул и отсутствии гомогенности капель расплава, из которого они сформированы.

На зависимости SiO₂=*f*(FeO) брутто-состава глобул скелетного и дендритного строения можно выделить две основные группы ферросфер, состав которых описывается уравнениями регрессии (1) [SiO₂] = 39.20 – 0.4 [FeO] и (2) [SiO₂] = 58.45 – 0.60 [FeO] с коэффициентами корреляции, равными –0.997 соответственно (рисунок 5.4). С учетом состава локальных участков зависимость SiO₂ = *f*(FeO) для первой группы глобул соответствует уравнению [SiO₂] = 39.01 – 0.4 [FeO], r = -0.99. Совпадение одного из уравнений для глобул блочного и скелетно-дендритного типов показывает, что железосиликатная основа не играет определяющей роли в формировании глобул разных морфологических типов. Наличие двух уравнений взаимосвязи SiO₂=*f*(FeO) для исследованных глобул может свидетельствовать об участии в образовании ферросфер наряду с кварцем других алюмосиликатных составляющих исходного угля.

На рисунке 5.5 и рисунке 5.6 приведена зависимость $SiO_2 = f(Al_2O_3)$, силикатного позволяющая определить значение модуля (SiO_2/Al_2O_3) алюмосиликатного прекурсора, участвующего в образовании ферросфер блочного и скелетно-дендритного типа. На зависимости (рисунок 5.5) можно выделить две группы глобул, брутто-составы которых соответствуют уравнениям регрессии [SiO₂] = 0.36 + 1.16 [Al₂O₃], r = 0.99, и [SiO₂] = 2.75 + 3.54 [Al₂O₃], r = 0.94. Коэффициент в уравнениях показывает, что эти группы блочных глобул сформированы с участием двух разных алюмосиликатных форм исходного угля с отношением SiO₂/Al₂O₃ равных 1.16 и 3.54 соответственно. Из алюмосиликатных форм исходного угля только для анортита и альбита отношение SiO₂/Al₂O₃ составляет 1.18 и 3.53 и практически совпадает со значениями коэффициентов в уравнениях регрессии, характеризующих алюмосиликатный состав двух групп ферросфер (рисунок 5.5).

В процессе горения угля анортит и альбит плавятся с образованием стеклофазы, увеличивая ее долю в составе глобул. В результате совместного превращения ассоциатов пирита с анортитом или альбитом с примесью кварца образуются две группы ферросфер блочного строения, состав которых удовлетворяет двум уравнениям регрессии $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ (рисунок 5.5), а их строение отражают СЭМ–снимки полированных срезов глобул этих групп (рисунок 5.7а, рисунок 5.7б)

На зависимости SiO₂= $f(Al_2O_3)$ для глобул скелетного и дендритного строения выделяются две основные группы ферросфер. Их брутто-состав соответствует уравнениям регрессии [SiO₂] = $-0.77 + 1.37[Al_2O_3]$, r = 0.97 и [SiO₂] = $0.59 + 2.82[Al_2O_3]$, r = 0.99 (рисунок 5.6). В образовании этих групп глобул участвуют алюмосиликатные минеральные формы со значениями SiO₂/Al₂O₃, равными 1.37 и 2.82 соответственно.



Рисунок 5.5 - Зависимости содержания SiO_2 от содержания Al_2O_3 для блочных глобул с переменным содержанием стеклофазы



Рисунок 5.6 - Зависимость содержания SiO₂ от содержания Al₂O₃ для глобул скелетного и дендритного типов.

Полученные значения практически совпадают соответствующими С значениями для иллита (SiO₂/Al₂O₃ = 1.39) и монтмориллонита (SiO₂/Al₂O₃ = 2.82), входящих состав минеральной части исходного угля. В результате В 940–1100°C термохимического превращения иллита и монтмориллонита при образуются стеклофаза, кварц и алюмомагниевая шпинель. В частности, в продуктах терморазложения гидрослюд иллитовой группы при 950°С содержание шпинели 30%. Очевидно, образующиеся кристаллиты Al, Mg-феррошпинели лостигает выступают в качестве «затравки» кристаллизации разных по составу капель расплава с образованием ферросфер скелетного (рисунок 5.8) и скелетно-дендритного строения (рисунок 5.9).



Рисунок 5.7 - СЭМ–снимки полированных срезов блочных глобул с переменным содержанием стеклофазы, образованных с участием анортита, соответствующих уравнению (1) [SiO₂] = $0.36 + 1.16[Al_2O_3]$ на рис. 5.5а и образованных с участием альбита, соответствующих уравнению (2) [SiO₂] = $2.75 + 3.54[Al_2O_3]$ на рис. 5.5б

Важно отметить, что в образовании ферросфер скелетного и дендритного строения наряду с монтмориллонитом участвуют кварц и Са–гуматы, соответствующие уравнению взаимосвязи [CaO] = 3.30 + 0.20[SiO₂] (рисунок 5.9).

Исследование полированных срезов пластинчатых глобул показывает, что основными компонентами их состава являются FeO и CaO. При снижении концентрации FeO в интервале 90–68 масс. % наблюдается монотонный рост CaO в интервале 3.5–24.5 масс. %.



Рисунок 5.8 - СЭМ–снимки полированных срезов глобул скелетного строения с содержанием CaO < 4 масс. %, образованных с участием иллита, соответствующих уравнению [SiO₂] = -0.77 + 1.37[Al₂O₃] (рисунок 5.6)



Рисунок 5.9. СЭМ–снимки полированных срезов глобул скелетного и дендритного строения, образованных с участием монтмориллонита, кварца и Са–гуматов, соответствующих уравнению [CaO] = 3.30 + 0.20[SiO₂]

Брутто-составы исследованных ферросфер описываются общим уравнениям регрессии [CaO] = 82.78 - 0.87[FeO] с коэффициентом корреляции (*r*), равным -0.98 (рисунок 5.10).



Рисунок 5.10 - Зависимость содержания CaO от содержания FeO для глобул пластинчатого строения

С учетом состава локальных участков на перпендикулярных диаметрах глобул уравнение принимает вид [CaO] = 84.08 - 0.89[FeO], r = -0.96. Близкие значения коэффициентов в уравнениях свидетельствуют о формировании ферросфер из неоднородных фрагментов расплава системы CaO-FeO, в которых при снижении содержания FeO монотонно увеличивается концентрация CaO. Показано, что концентрацией FeO 68-73 масс.% пластинчатые глобулы с образованы протяженными кристаллитами Ca₂Fe₂O₅ и CaFe₂O₄ в процессе окислительного превращения Fe,Ca,Mg-комплексных гуматов исходного бурого угля (рисунок 5.11a). Ферросферы с концентрацией FeO 79–90 масс.% имеют фрагментарное строение типа «ядро-оболочка», в котором пластинчатая «оболочка» включает кристаллиты Ca₂Fe₂O₅ и CaFe₂O₄, а «ядро» состоит из Fe₂O₃ и Ca,Mg,Al-промотированного магнетита (рисунок 5.11б), состав локальных участков которого описывается уравнением [CaO] = 31.04 - 0.31[FeO], r = -0.84.

Таким образом, в результате анализа общих уравнений взаимосвязи концентраций макрокомпонентов состава $SiO_2=f(FeO)$, $SiO_2=f(Al_2O_3)$, $CaO=f(SiO_2)$ и CaO=f(FeO) отдельных групп ферросфер блочного, скелетно-дендритного и пластинчатого типов впервые определены минеральные прекурсоры исходного угля, термохимические превращения которых определяют строение ферросфер.



Рисунок 5.11 - СЭМ–снимки полированных срезов пластинчатых глобул с протяженными кристаллитами (а) и со структурой «ядро–оболочка» (б)

В частности показано, что глобулы моноблочного строения, включающие спеченные кристаллиты магнетита, образуются из крупных частиц пирита с примесной концентрацией других оксидов. Две группы блочных ферросфер, включающих стеклофазу, образуются в процессе совместного термохимического превращения ассоциатов пирита с анортитом или пирита с альбитом И незначительным количеством кварца. Размер и форма кристаллитов определяется размером локальной области расплава, в которой сумма концентраций шпинель образующих оксидов превышает 85 масс. %. Увеличение концентрации стеклофазы и резкое снижение размера кристаллитов в глобулах с FeO ≤ 50 масс. % объясняется увеличением области ликвации в системе FeO-Fe₂O₃-SiO₂ с повышением окислительного потенциала.

Ферросферы скелетного и дендритного строения образуются из капель негомогенного расплава системы $FeO-SiO_2-Al_2O_3-CaO$. Показано, что ферросферы скелетного типа с высоким содержанием железа и низкой концентрацией CaO образуются в процессе термохимического превращения ассоциатов пирита и иллита. Ферросферы скелетного и дендритного строения с монотонно увеличивающимся содержанием CaO и SiO₂ образуются из ассоциатов пирита и монтмориллонита с

дополнительным включением в расплав кварца и продуктов разложения Са–гуматов исходного угля. Алюмомагниевая шпинель, образующаяся в результате термопревращения иллита и монтмориллонита, служит «затравкой» кристаллизации структуры скелетного и дендритного типа. Увеличение содержания стеклофазы и изменение скелетного типа кристаллизации на дендритный в ферросферах с концентрацией FeO ≤ 64 масс. % и CaO ≥ 6.5 масс. % связано с низким содержанием в расплаве шпинель образующих катионов Fe²⁺ и Fe³⁺и увеличением концентрации ферритных комплексов [Fe³⁺O₂]⁻ и [Fe₂³⁺O₅]⁴⁻ с ростом степени окисленности расплава.

Анализ характера взаимосвязи состава и строения глобул пластинчатого типа позволяет заключить, что их строение определяется превращениями в системе CaO– Fe_xO_y при увеличении ее окислительного потенциала. Прекурсором образования этого типа глобул являются ассоциаты пирита с комплексными гуматами. Показано также, что низкая концентрация оксидов алюминия и кремния в составе глобул и вязкость их расплава не влияют на строение ферросфер пластинчатого типа.

микросферы системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, Дисперсные выделенные ИЗ высококальциевых летучих зол от пылевидного сжигания бурого угля, потенциально пригодны для получения высококачественных материалов с прогнозируемыми и свойствами, бетонов воспроизводимыми В том числе высоконаполненных повышенной прочности. Благодаря цементирующей способности, степень замещения портландцемента высококальциевой золой может достигать 100%. Улучшение прочностных характеристик (> 50 МПа) достигается за счет использования мелкодисперсных микросферических компонентов, обеспечивающих уплотнение, однородность структуры, большую поверхность для гидратации.

Узкие фракции дисперсных микросфер с $d_{cp} - 1$, 2, 3, 4 и 10 мкм, $d_{90} - 3$, 4, 5, 9 и 16 мкм системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ получены в результате аэродинамического разделения золы-уноса от пылевидного сжигания бурого ирша–бородинского угля марки Б2, отобранной с 4 поля электрофильтров Красноярской ТЭЦ–2. Распределение частиц по размеру для исходной золы отвечает диапазону 0,1–25 мкм: $d_{cp}=5$ мкм, $d_{10}=1$ мкм и $d_{99}=25$ мкм. Полученные узкие фракции отличаются насыпной плотностью, распределением частиц по размеру (рисунок 5.12, таблица 5.1), содержанием магнитной составляющей (таблица 5.2), химическим (таблица 5.2) и фазовым составом (таблица 5.3). СЭМ–снимки фракций представлены на рисунке 5.13.



Рисунок 5.12 - Распределение частиц по размеру узких фракций дисперсных микросфер

Таблица 5.1. Режимы аэродинамического разделения, насыпная плотность и характеристики распределения частиц по размерам для узких фракций дисперсных микросфер

	Режимы р	азделения	Насыпная Распределение по размеран					
Фракция	<i>V</i> , м ³ /ч	<i>N</i> , мин ⁻¹	плотность, г/см ³	$d_{ m cp}$	d_{10}	d_{50}	d_{90}	
178/MΦ	40	21 950	0,89	1,3	0,5	1,3	3,1	
179/MΦ	50	21 950	1,01	1,9	0,6	1,5	3,8	
180/MΦ	50	19 000	1,12	2,5	0,7	2,0	4,9	
182/MΦ	50	10 000	1,24	4,4	0,2	3,7	8,8	
184/MΦ	50	6 000	1,50	9,5	3,7	8,9	16,4	

Таблица 5.2. Содержание магнитной фракции и химический состав узких фракций дисперсных микросфер

	Содержание		Химический состав, масс. %*								
Франция	магнитной										
Фракция	фракции,	п.п.п.	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K_2O	TiO ₂	SO_3
	масс. %										
178/MΦ	н/о	5,30	14,84	9,73	14,81	40,86	8,70	0,34	0,19	0,34	10,19
179/МФ	0,03	5,50	16,88	8,94	14,63	41,95	8,76	0,32	0,15	0,27	8,11
180/MΦ	0,05	10,80	17,76	8,93	15,61	43,16	8,74	0,30	0,21	0,11	5,17
182/МФ	4,4	5,35	24,73	8,42	13,78	38,32	9,91	0,72	0,21	0,21	3,70
184/MΦ	3,7	2,20	34,08	8,05	12,54	33,97	8,57	0,38	0,33	0,17	1,91

Таблица 5.3. Фазовый состав узких фракций дисперсных микросфер

		Фазовый состав, масс. %									
Фракция	Стеклофаза	Ca ₂ (Al,Fe)O ₅	$Ca_3Al_2O_6$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	CaO	Ca(OH) ₂	MgO	Кварц	феррошпинель	
178/MΦ	41,3	14,5	8,7	14,2	0,9	1,6	8,6	7,0	1,5	1,7	
179/МФ	40,7	12,9	10,2	11,2	0,7	2,0	11,5	6,8	2,0	2,0	
180/MΦ	47,5	11,0	9,6	7,6	0,8	2,2	10,4	6,2	2,5	2,2	
182/MΦ	50,3	13,8	7,9	3,3	0,4	5,1	6,0	5,6	4,9	2,7	
184/MΦ	50,5	13,9	10,7	1,1	0,2	7,1	2,4	4,8	7,1	2,2	

Значения насыпной плотности полученных фракций с ростом d_{cp} от 1 до 10 мкм увеличиваются в интервале 0,89–1,50 г/см³ (таблица 5.1). Кривые распределения частиц по размеру в дифференциальной форме для выделенных фракций, представленные на рисунке 5.12, демонстрируют узкий диапазон размеров частиц (таблица 5.1). Содержание магнитной составляющей в мелких фракциях с d_{cp} – 1, 2, 3 мкм составляет меньше 0,05 масс. %, но с ростом размера до d_{cp} – 4 и 10 мкм увеличивается, достигая 4 масс. % (таблица 5.2).

Содержания основных компонентов химического состава узких фракций дисперсных микросфер находятся в следующих интервалах: CaO – 34–43, SiO₂ – 15–34, Fe₂O₃ – 13–16, MgO – 9–10, Al₂O₃ – 8–10, SO₃ – 2–10 масс. % (таблица 5.2). С ростом размера фракций аэродинамического разделения, d_{cp} увеличивается от 1 до 10 мкм, наблюдается характерный рост содержания SiO₂, уменьшение Al₂O₃ и SO₃ (рисунок 5.14). При этом в мелких фракциях с d_{cp} – 1–3 мкм для CaO наблюдается увеличение содержания, а затем с ростом размера фракции – резкое уменьшение.

По данным количественного РФА (таблица 5.3) основными кристаллическими фазами узких фракций дисперсных микросфер являются кальцийсодержащие фазы – 35–49 масс. %, в том числе алюмозамещенный феррит (C₂AF) – 11–15 масс. % и

трехкальциевый алюминат (C₃A) – 8–11 масс. %, относящиеся к основным фазам портланд-цемента, сульфат кальция – 1–14 масс. %, гидроксид кальция – 2–12 масс. %, оксид кальция – 2–7 масс. % и карбонат кальция – 0,2–1 масс. %. Содержание других кристаллических фаз составляет: оксид магния – 5–7 масс. %, кварц – 2–7 масс. %, железосодержащая шпинель – 2–3 масс. %. Доля аморфной стеклофазы во фракциях составляет почти половину состава – 41–51 масс. %.







Рисунок 5.14 - Зависимости содержания отдельных компонентов химического состава от среднего диаметра (*d*_{ср}) узких фракций дисперсных микросфер

С ростом d_{cp} в интервале 1–10 мкм наблюдается увеличение содержания фазы кварца, суммарная доля Са–содержащих фаз уменьшается (рисунок 5.15), при этом снижается содержания сульфата кальция, а содержание свободного СаО заметно растет.

Таким образом, результате аэродинамического разделения В высококальциевой золы-уноса от пылевидного сжигания бурого угля получены морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер системы СаОпотенциально пригодные для создания материалов $SiO_2 - Al_2O_3$, различного назначения с прогнозируемыми и воспроизводимыми свойствами, в том числе получения прочных и высокопрочных структур цементного камня без использования портландцемента.





Исследование взаимосвязи состава с прочностными свойствами выполнено для композитов, полученных из цементирующего материала – зольной фракции микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ высокой дисперсности с $d_{50} = 4$ мкм, $d_{90} = 10$ мкм и добавки полимерного суперпластификатора Melflux при соотношении вода/цементирующий материал 0,25. На рисунке 5.16 представлен общий вид исходной высокодисперсной фракции микросфер.

Содержание основных компонентов в химическом составе исходной фракции микросфер составляет (масс. %): CaO – 39,7; SiO₂ – 24,6; Al₂O₃ – 7,3; Fe₂O₃ – 14,3; MgO – 8,2; SO₃ – 2,3; Na₂O – 0,7; K₂O – 0,2; TiO₂ – 0,3. В состав кристаллических фаз (сумма 57,9%, таблица 5.4) входят (по убыванию) алюмоферрит Ca₂Fe_xAl_yO₅, алюминат Ca₃Al₂O₆ и сульфат CaSO₄ кальция, MgO, CaCO₃, кварц α -SiO₂, CaO, феррошпинель и Ca(OH)₂. Количество аморфной фазы составляет 42,1%, основными компонентами которой, как следует из сравнения химического и фазового составов,

являются $SiO_2 - 19$, CaO - 15 и $Fe_2O_3 - 6$ масс. % (в расчете использовали состав алюмоферрита $Ca_2(Al_{0.5} Fe_{0.5})O_5)$.



Рисунок 5.16 - СЭМ-снимок исходной фракции микросфер

Таблица 5.4. Фазовый состав (масс.%) исходной фракции микросфер, композитных образцов и прочность на сжатие (МПа) этих образцов после 28 и 120 суток твердения.

Фаза	Исходная	28 суток	120 суток						
	фракция	-							
Кристаллические фазы									
$Ca_2Fe_xAl_yO_5$	16,9	-	-						
Ca ₃ Al ₂ O ₆	9,9	8,1	6,9						
CaSO ₄	6,5	_	—						
MgO	5,7	4,0	4,2						
α-SiO ₂ (кварц)	5,3	5,7	6,3						
CaCO ₃	4,9	2,1	3,0						
CaO	4,2	2,3	1,4						
Феррошпинель	2,4	2,7	2,9						
Ca(OH) ₂	2,1	9,6	8,1						
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ (эттрингит)	_	12,4	15,5						
Са ₂ SiO ₄ (ларнит)	_	3,4	4,0						
Σ	57,9	50,3	52,3						
Слабоокристаллизов	занные и аморфная	і фазы							
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₃ (CO ₃) _{0.5} *4H ₂ O	_	14,1	5,9						
$Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3*5H_2O$	_	5,3	12,7						
Аморфная фаза	42,1	30,3	29,1						
Σ	42,1	49,7	47,7						
Прочность на сжатие, МПа	_	43	72						

Прочность на сжатие композитных образцов на 1, 2 и 3 сутки составляет 17, 24 и 30 МПа, соответственно, что свидетельствует о высокой начальной активности микросфер в процессе гидратации. С увеличением времени твердения до 28 и 120 суток наблюдается увеличение прочности образцов до 43 и 72 МПа, соответственно (таблица 5.4). Анализ данных количественного фазового состава отвержденных образцов (таблица 5.4) показывает, что к 28 суткам из кристаллических фаз исходной фракции полностью прореагировали алюмоферрит кальция Ca₂Fe_xAl_yO₅ и сульфат кальция CaSO₄, существенно уменьшилось содержание фаз CaO и CaCO₃. По суммарному количеству примерно половина исходных кристаллических фаз претерпела превращения. В результате содержание портландита $Ca(OH)_2$ увеличилось в ~5 раз. Образовались новые фазы – эттрингит (теоретический состав $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ И гидраты карбоалюминатов кальция $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0.5} \cdot 4H_2O$ И $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 5H_2O$ с низкой очень кристалличностью.

Из химии твердения порландцементов известно, что эттрингит образуется при взаимодействии гидратированных форм алюмината кальция $Ca_3Al_2O_6$ и $CaSO_4$. Однако, учитывая небольшое уменьшение содержания Ca₃Al₂O₆ в образцах 28 и 120 исходного, образование суток относительно эттрингита при гидратации высококальциевых микросфер происходит главным образом за счет участия алюмоферрита кальция $Ca_2Fe_xAl_vO_5$. Известно, что продукты гидратации алюмоферрита кальция во многом сходны с продуктами гидратации алюмината образуя широкие ряды твердых растворов гидратов типа 4CaO(Al_{1-x}, $Ca_3Al_2O_6$, Fe_x)₂O₃·19H₂O или 3CaO(Al_{1-x}, Fe_x)₂O₃·6H₂O. Взаимодействуя с CaSO₄ они могут образовывать почти непрерывный ряд твердых растворов Al,Fe-эттрингитов.

На образование эттрингита расходуется около 21 и 27% фазы Ca₂Fe_xAl_yO₅ по данным для 28 и 120 суток. В условиях дефицита сульфат-иона для связывания Ca₂Fe_xAl_yO₅ в эттрингит, фаза Ca₂Fe_xAl_yO₅ активно участвует в образовании гидратов карбоалюминатов кальция, которые относятся к так называемым фазам AFm. Известно, что гидраты алюмоферритов кальция в присутствии Ca(OH)₂ и CaSO₄ могут образовывать фазы AFm общего состава [Ca₂(Al,Fe) (OH)₆] ·X·xH₂O, где X – один однозарядный анион или 0,5 двузарядного аниона. В качестве X могут быть анионы OH⁻, SO₄²⁻ и CO₃²⁻. Стоит отметить, что Al– и Fe–замещенные фазы AFm являются изоструктурными аналогами и, в зависимости от температуры, образуют твердые растворы разной смешиваемости. Известно, что в присутствии Ca(OH)₂ эти фазы слабо закристаллизованы и тесно перемешаны друг с другом и с другими фазами, в частности, гидратами силикатов кальция. Таким образом, фазы эттрингита и карбоалюминатов кальция являются твердыми растворами за счет замещения Al³⁺ на Fe³⁺. Оценить степень замещения методом РФА не удалось, в основном, в силу низкой кристалличости этих фаз.

Главным источником силикатов является аморфная фаза микросфер, реакционная способность которой, как известно, повышается с увеличением содержания кальция. В начальный период гидратации в растворении будут участвовать наиболее высококальциевые микросферы, затем по мере увеличения pH раствора и времени реакции во взаимодействие вступают микросферы с меньшим содержанием кальция и более высоким содержанием кремния. Результатом гидратации является возрастающее во времени количество гидросиликатов кальция, которые, как известно, обладают очень слабой способностью к кристаллизации в обычных условиях. Известно также, что при твердении портландцементов гидраты силикатов кальция представляют собой скрытокристаллические вещества, которые выполняют функцию цементирующего материала, связывая негидратированные частицы клинкера и крупные кристаллы гидратов Ca(OH)₂, эттрингита и т.п. В изученных композитных образцах количество аморфной фазы уменьшилось до 30 и 29% в образцах 28 и 120 суток по сравнению с исходной фракцией и, по-видимому, значительную долю в ней составляют новообразованные гидраты силикатов кальция, доля которых увеличивается во времени, так же как и их роль упрочняющей фазы.

Известно, что прочность цементного камня растет с увеличением массы прогидратированного вещества. Анализ данных синхронного термического анализа позволяет наблюдать отчетливую тенденцию изменения количества и форм связанной воды в композитных образцах разных сроков отверждения (таблица 5.5). В частности, количество связанной воды, которая удаляется из кристаллогидратов и продуктов их термического разложения в интервале 60–410°С, непрерывно возрастает от 5,4 до 12,7 масс.% со временем твердения образцов от 1 до 120 суток. Из данных рисунка 5.17. следует, что увеличение количества связанной воды коррелирует с возрастанием прочности образцов.

Время	По	Потеря массы (масс.%) в разных интервалах температур (°С)									
отверждения, сутки	60–200	200–320	320–410	Σ(60–410)	410–520	520-750	Σ(60–750)				
1	3,56	1,35	0,49	5,40	1,16	3,45	10,01				
3	3,72	1,68	0,62	6,02	1,24	3,43	10,69				
7	3,96	1,71	0,71	6,38	1,33	3,38	11,09				
28	4,96	2,56	1,28	8,80	1,65	3,71	14,16				
60	7,20	2,79	1,72	11,71	1,99	2,58	16,28				
120	8,13	2,90	1,69	12,72	1,41	1,90	16,03				

Таблица 5.5. Данные термогравиметрического анализа для композитных образцов с разной длительностью процесса гидратации (отверждения).

При этом наибольшие изменения происходят в интервале 60–200°С, в котором количество удаляемой воды возрастает от 3,6 до 8,1 масс. %, а на кривых ДСК наблюдается увеличение интенсивности эндотермического эффекта со смещением

основного максимума от 139–143°С для образцов 1–28 суток до 110°С для образцов 60 и 120 суток твердения.



Рисунок 5.17 - Количество десорбированной воды для образцов разной прочности

В литературе эндотермические пики в интервале дегидратации ниже 200°С соотносят с удалением основной части воды из эттрингита, а также ИЗ слабоокристаллизованнных и аморфных фаз гидросиликатов кальция. По данным [Тэйлор Х. Химия цемента. М.: Мир. 1996.] максимум интенсивности при 135-140°С соответствует эттрингиту, который активно образуется в первые сутки гидратации портландцемента, пик при 115-125°C соответствует аморфным a (скрытокристаллическим) фазам гидросиликатов кальция. Из данных рисунка 5.18 в 1-3 сутки в интервале дегидратации 60-200°С преобладает вода, следует, что удаляемая из эттрингита. С увеличением срока отверждения в образцах возрастает десорбции воды, характерной вклад для низкокристалличных гидросиликатов кальция, образующихся за счет превращения аморфной фазы микросфер, который становится преобладающим в образцах длительных сроков твердения (более 60 суток).



Рисунок 5.18 - Кривые ДСК для композитных образцов разных сроков отверждения

Существенно меньшую долю составляет вода, удаляемая в интервале 200– 320°С, количество которой также непрерывно возрастает и которую соотносят с дегидратацией фаз AFm и более упорядоченных структур гидросиликатов кальция. Наблюдается слабовыраженный эндотермический пик с потерей воды в интервале 320– 410°С за счет дегидратации слабокристаллических бемита AlO(OH) или других продуктов разложении эттрингита, потери массы в этой области также немного возрастают до 60 суток твердения.

В интервале 420–520°С происходит процесс разложения Ca(OH)₂, который является индикатором активности пуццолановых реакций. Количество воды за счет дегидроксилирования Ca(OH)₂ также растет с увеличением времени выдержки образцов до 60 суток и означает, что образование Ca(OH)₂ в процессе гидратации превышает его потребление в пуццолановых реакциях, к 120 суткам наблюдается его уменьшение и смещение максимума от 445 до 461°С, что может быть связано с увеличением размера кристаллов Ca(OH)₂. Потери массы из-за декарбонизации CaCO₃ в интервале 520–750°С возрастают в течение 28 суток и значительно уменьшаются для образцов более длительного отверждения (60 и 120 суток). Изменения в карбонизированных формах наблюдаются также по форме пиков.

Таким образом, исследовано влияние состава на прочностные свойства композитов, полученных из цементирующего материала – фракции микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ высокой дисперсности ($d_{90} = 10$ мкм) с добавкой суперпластификатора Melflux при отношении В/Ц=0,25. Установлено, что из кристаллических фаз наиболее активно в водной среде реагируют алюмоферрит Ca₂Fe_xAl_yO₅ и сульфат кальция CaSO₄. Главными новообразованными фазами являются

эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ и карбоалюминатов гидраты кальция $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0.5} \cdot 4H_2O$ И $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 5H_2O$ с низкой степенью кристалличности, которые вносят основной вклад в высокую (17-43 МПа) прочность композитов в 1-28 сутки. При увеличении сроков твердения возрастает вклад превращений кальцийсиликатного аморфного вещества микросфер с образованием скрытокристаллических гидросиликатов кальция, что способствует увеличению прочности композитов до 72 МПа при 120 сутках.

Раздел 6. Разработка методики итерационного перевешивания в методе МПР для фильтрации и уменьшения вклада больших искажений экспериментальных данных. Ответственный исполнитель: Л.А. Соловьёв

Разработан подход итерационного перевешивания в методе МПР для фильтрации и уменьшения влияния на процесс полнопрофильного уточнения больших искажений экспериментальных данных, а также систематических невязок между расчетом и экспериментом. Подход заключается в последовательной модификации весов экспериментальных точек, входящих в минимизируемый функционал МПР, на каждом итерационном шаге уточнения порошковой дифрактограммы, согласно выражению:

$$w_{i}^{k} = \left\{ \max\left[\sum_{j=-m}^{m} (c_{j}^{k} \sigma_{i+j})^{2}, \left(\sum_{j=-m}^{m} c_{j}^{k} \Delta_{i+j} \right)^{2} \right] \right\}^{-1}$$
(6.1)

где σ_i – погрешность измерения интенсивности в точке *i*, c_j^k – коэффициенты Савицкого-Голея для интервала свертки [-*m*, *m*], а Δ – разность, между расчетной и наблюдаемой интенсивностью.

Разработанный подход использован при исследовании процесса фазовых превращений пористых пленок анодированного оксида алюминия в процессе нагревания в температурном интервале 700–1150°С. С применением итерационного перевешивания определены модели селективного уширения дифракционных пиков за счет дефектности структур γ - и θ -Al₂O₃, что позволило провести полнопрофильное уточнение синхротронных порошковых рентгенограмм и определить количественные соотношения и кристаллоструктурные характеристики фаз γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ и корунда, преобразующиеся друг в друга при термической обработке материала. Сравнение экспериментальной и расчетной рентгенограмм после уточнения методом МПР показано на рисунке 6.1.

Методом МПР по данным порошковой рентгеновской дифракции уточнены кристаллические структуры соединений SrLnCuS₃ (Ln = Er, Yb). Прецизионно определены структурные параметры, включая эллипсоиды анизотропных колебаний всех атомов. Кристаллы соединений ромбические (*Cmcm*), структурный тип KZrCuS₃, параметры решетки: a = 3,93128(3), b = 12,9709(1), c = 10,1161(1) Å, V = 515,843(9) Å³, (SrErCuS₃); a = 3,91448(4), b = 12,9554(1), c = 10,0332(1) Å, V = 508,842(8) Å³

(SrYbCuS₃). Структура описывается двумерными слоями [LnCuS₃], образованными искаженными тетраэдрами CuS₄ и октаэдрами LnS₆, между которыми располагаются ионы Sr^{2+} .



Рисунок 6.1 - Сравнение экспериментальной и расчетной рентгенограмм смеси фаз θи γ-Al₂O₃ после полнопрофильного уточнения методом МПР

Проведены детальные структурные исследования перовскитов Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO₃₋₈ и $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ в упорядоченном (отожженном) и разупорядоченном (закаленном от 1200°С) состоянии. Установлено, 500°C что при температуре меньше В упорядоченной структуре анионные вакансии локализованы В одной кристаллографической позиции. Полученные структурные данные использованы при интерпретации результатов исследований термических, термоэлектрических и каталитических свойств данных соединений.

Методом МПР проведен структурный и количественный фазовый анализ серии стеклокристаллических материалов, содержащих анальцим поллуцит И с иммобилизированным цезием и стронцием. Определены параметры решетки и стехиометрический состав кристаллических фаз. Показано, что при малом содержании Cs кристаллическая компонента материала содержит две фазы с разными параметрами и соотношением Cs/Na. Выявленные структурно-фазовые детали, совместно с данными электронной микроскопии, позволили объяснить особенности формирования исследуемых стеклокристаллических материалов.

Путем совместного МПР-уточнения параметров кристаллической решетки и DFT-оптимизации координат атомов определена структура новой фазы силицида марганца Mn₁₇Si₃₀, сформированного в виде тонкой пленки на кремниевой подложке.

Структура имеет тетрагональную (*I*-42*d*) симметрию с параметрами решетки a=b=5,518(2), c=74,31(3) Å. Полученные данные дали возможность провести комплексный анализ физических свойств, формирования и микроструктуры новой фазы в сравнении с известным материалом Mn₄Si₇ родственной тетрагональной структуры (*P*-4*c*2), a=b=5,519(1), c=17,466(3) Å.

Раздел 7. Изучение макрокинетики обменных реакций (TiCl₄, AlCl₃) + 2(Ca, Mg)I₂ → (TiI₄, AlI₃)+.... Изучение макрокинетики реакции йодидного синтеза силицидов титана. Изучение макрокинетики реакций галогенирования щелочного поликомпонентного сырья. Изучение влияния наноматериалов на структуру поверхности тел трения. Изучение перспективных углеграфитовых материалов для электрохимического синтеза.

Ответственные исполнители: д.т.н. О.Г.Парфенов, к.ф.-м.н. Селютин Г.Е., д.х.н. Корниенко В.Л.

Силициды титана характеризуются высокой жаропрочностью и, в отличие от других силицидов, высокой пластичностью при нормальных температурах. Из всех силицидов наибольший практический интерес представляет Ti_5Si_3 , который характеризуется конгруэнтным плавлением $T_{nn} = 2130$ °C, в то время, как у других силицидов титана точка плавления заметно ниже, а состав твердой и жидкой фазы различается.

Синтез Ti_5Si_3 проводится восстановлением газообразных йодидов титана и кремния, взятых в мольном соотношении Ti:Si = 5:3, расплавленным цинком при температуре от 450 до 1100°C в атмосфере инертного газа при нормальном давлении по реакции:

 $5\mathrm{Ti}\mathrm{I}_4 + 3\mathrm{Si}\mathrm{I}_4 + 16\mathrm{Zn} \longrightarrow \mathrm{Ti}_5\mathrm{Si}_3 + 16\mathrm{Zn}\mathrm{I}_2 \tag{7.1}$

Очистку силицидов титана от иодида цинка (ZnI_2) и избыточного цинка проводили отгонкой в атмосфере инертного газа при температуре от 900 до 1100°С и нормальном давлении или под вакуумом при температуре от 700 до 900°С. В результате получали силицид титана Ti_5Si_3 в виде порошка. Примесей силицидов титана другого состава не обнаружено. На рисунке 7.1 представлена зависимость массы силицида титана, осевшего в реакционной зоне при температуре 800°С, от времени. Несмотря на то, что масса цинка бралась с избытком, со временем количество осевшего силицида титана стабилизировалось из-за образования на поверхности цинка слоя продукта, который препятствовал контакту паров йодидов с поверхностью расплавленного металла.

Используемый способ синтеза Ti_5Si_3 представляется перспективным для практики. Он позволяет заметно удешевить целевой продукт за счет более низких температур синтеза и использования относительно недорогих порошков Ti, Si, которые легко подвергаются йодированию. В качестве исходного сырья можно использовать также хлориды титана и кремния высокой чистоты, выпускаемые в промышленных масштабах. В ходе обменных реакций их относительно легко превратить в йодиды.



Рисунок 7.1 - Зависимость выхода силицида титана Ti_5Si_3 от времени при T = 800°C

Галогенирование щелочного поликомпонентного окисленного сырья проводят преимущественно в водных растворах кислот или при высоких температурах в гетерогенной смеси галогена/гидрогалогена, порошков угля/кокса и руды/концентрата. Для получения металлического алюминия, титана, кремния из окисленных поликомпонентных руд кислотный вариант не приемлем. Исследование карбхлорирования титан– и алюминийсодержащего сырья проводили с природным сырьем – сфеновым (титанитовым) концентратом (CaTiSiO₅), искусственным щелочным сырьем – минералами группы силлиманита (Al₂SiO₅) с добавкой KCl до 10 масс. %.

Из-за высокого содержания кальция в сфене использование обычной схемы карбохлорировния нещелочного сырья на встречных потоках оказалось неприемлемым из-за спекания руды в твердую стеклообразную массу. Для подавления спекания, карбохлорирование такого сырья проводилось с 2–3-х кратным избытком угольного порошка сверх требуемого стехиометрического количества. Избыток порошка предотвращал слипание частиц руды. При этом он может использоваться повторно, либо получения моносжигаться ДЛЯ И дикальцийсиликатов из отходов карбохлорирования с целью возврата элементного хлора на стадию карбохлорирования.

Карбохлорирование сфенового концентрата проводилось в неподвижном слое и вращающейся печи при температурах 600, 800 и 1000°С при нормальном давлении.

Установлено существенное влияние температуры на кинетику реакции. Спекания или сплавления остатков карбохлорирования не наблюдалось.

Температура 600°С, неподвижный слой. Время хлорирования – 60 мин, расход хлора – 2,4 л/ч. Элементный состав остатков карбохлорирования после прокаливания на воздухе при 450°С и 1000°С представлен в таблице 7.1, образец Parf-652 и Parf-653 соответственно. Состав образца Parf-652 показывает, что мольное отношение Ca:Cl составляет около 1,2, т.е. ~ 55 % кальция хлорируется с образованием CaCl₂. При температуре хлорирования 600°С (ниже $T_{nл}$ CaCl₂ = 777°С) весь кальций остается в твердом остатке. Степень хлорирования титана, железа и кремния в этих условиях составила 93, 76 и 30% соответственно.

Таблица 7.1. Состав остатков концентрата после переработки по пирометаллургической схеме.

Температура, °С			Содержание элементов, масс. %									
Образец	карбохлорирования	прокаливания	Ti	Fe	Ca	Mg	Al	Si	0	Cl		
Исходный концентрат	_	_	10,03	19,77	7,53	3,37	2,69	13,45	43,18	_		
Parf-652	600	450	0,86	8,35	12,34	2,24	1,98	15,14	41,98	13,20		
Parf-653	600	1000	1,54	9,45	15,27	3,84	2,90	19,07	43,61	0,12		
Parf-655	800	1000	0,31	1,44	20,54	5,75	0,94	23,29	46,41	_		
Parf-650	1000	450	2,48	0,62	15,46	1,38	1,27	12,27	41,25	23,56		
Parf-651	1000	1000	3,37	1,49	22,48	2,46	3,15	18,73	48,19	0,16		
Parf-658	800	1000	4,63	5,12	14,96	4,41	2,83	19,02	46,81	0,26		

Температура 800°С, неподвижный слой. Время хлорирования – 80 мин, расход хлора – 1,8 л/ч. Элементный состав остатка карбохлорирования после прокаливания на воздухе при 1000°С показан в таблице 7.1, образец Parf-655. Степень хлорирования титана, железа и кремния в этих условиях составила > 99, 98 и ~50% соответственно.

Температура 1000°С, неподвижный слой. Время хлорирования – 60 мин, расход хлора – 2,4 л/ч. Элементный состав остатков карбохлорирования после прокаливания на воздухе при 450°С и 1000°С представлен в таблице 7.1, образец Parf-650 и Parf-651 соответственно. Состав образца Parf-650 показывает, что мольное отношение Ca:Cl составляет около 1,7, т.е. ~ 63 % кальция хлорируется с образованием CaCl₂. Степень

хлорирования титана, железа и кремния в этих условиях составила около 90, ~98 и 60% соответственно.

Карбохлорирование при 800°С во вращающейся печи. Время хлорирования – 60 мин, расход хлора – 2,0 л/ч. Элементный состав остатка карбохлорирования после прокаливания на воздухе при 1000°С представлен в таблице 7.1, образец Parf-658. Степень хлорирования титана в этих условиях составила ~ 75 %, железа ~ 86 %, кремния ~ 25 %.

Представленные результаты показывают, что карбохлорирование сфенового концентрата при температуре 800°С протекает с высокой эффективностью, степень извлечения титана и железа составляет более 99% и 98% соответственно. Снижение температуры процесса до 600°С ухудшает извлечение титана до 93% и железа до 76%, снижает унос хлоридов кальция и магния. Увеличение температуры до 1000°С также снижает степень хлорирования титана до 90%, повышает унос кальция и магния, увеличивает затраты энергии. Прокаливание остатка карбохлорирования в атмосфере воздуха при 1000°С позволяет практически полностью удалить хлор из хлоридов кальция и магния 7.1).

Для добавок оценки влияния щелочных на карбохлорирование алюминийсодержащего сырья использовалась смесь кианита (Al₂O₃·SiO₂) + 10 масс. % КСІ. Для сравнения проводились эксперименты с чистым кианитом и бокситом при температуре 1000°С. Как видно из рисунка 7.2, чистый кианит хлорируется довольно медленно, что можно объяснить диффузионным замедлением переноса хлор-агента к реакционной зоне (диффузия через слой SiO₂). При хлорировании боксита скорость процесса гораздо выше. В присутствии добавки 10 масс.% КСІ скорость хлорирования кианита существенно возрастает, но тормозится на уровне 52% извлечения. Это объясняется увеличением слоя балластного SiO₂ на исходном порошке, который снижает скорость диффузии хлор-агента и приводит к прекращению процесса.



Рисунок 7.2 - Зависимость степени хлорирования боксита, кианита и кианита с добавкой 10 масс. % КС1 от времени при T = 1000°С

97

На рисунке 7.3 представлена временная зависимость карбохлорирования кианита с добавкой 10 масс. % КСl при 1300°С, свидетельствующая о заметно бóльшей скорости реакции. Степень извлечения алюминия достигает 75%.



Рисунок 7.3 - Зависимость степени карбохлорирования кианита с добавкой 10 масс. % KCl от времени при T = 1300°C

Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что в отличие от титанового сырья, кианиты, как альтернативное сырье для получения металлического алюминия или металлургического глинозема, вскрываются при высокой температуре ~1300°С примерно за то же время, что и традиционный боксит при 1000°С. Это важно, поскольку основные запасы алюминия в России сосредоточены не в бокситах или нефелинах, а в минералах группы силлиманита, преимущественно – в кианитах.

В последнее время осуществляется активный поиск присадок в смазочные масла, способных значительно снизить контактный и коррозионный износ пар трения. На данном этапе исследовались состав и структура поверхностей трения, полученных при использовании в составе масла марки И 20А и НА с размерами первичных кристаллитов 3,5 нм и размерами агрегатов до 200 нм (F1) и 600 нм (F2) и МУНТ диаметром 7 нм.

Испытания проводили на лабораторном стенде в паре трения диск – стержень из стали 45 при линейной скорости 0,6 м/сек. Продолжительность испытаний составляла 90 минут при ступенчатом увеличении нагрузки от 65 до 600Н. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре SPECS. Исследование поверхности методом ACM в полуконтактной моде проводили с помощью мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P-47 на воздухе. Зондом служили кремниевые кантилеверы с резонансными частотами 150–200 кГц.

На рисунке 7.4 приведен рельеф и сечение рельефа поверхности диска (по прямой в центре), полученного с использованием 0,01% НА F2 в масле. Как видно из рисунка поверхность трения является пористой с глубиной пор до десятков нм.

В результате исследования показано, что структура поверхности диска существенно не меняется при использовании присадок F1, F2, МУНТ. Прирост массы диска не коррелирует с износом стержня и не обусловлен избирательным переносом металла стержня на диск. Установлено, что оптимальная концентрация наночастиц F1 в масле ~ 0,01%, при которой температура масла минимальна, а износ поверхности диска отрицателен. При использовании МУНТ и более крупных частиц F2 температура масла выше на 0,5–1,5°С и износ стержня увеличивается.



Рисунок 7.4 - Рельеф поверхности трения и сечение рельефа.

На основании анализа фотоэлектронных спектров (рисунок 7.5) после Ar⁺ травления поверхности трения и вне ее установлено, что вне поверхности трения диска дополнительный слой на металле практически отсутствует, и в спектрах фиксируются только поверхностные металлические формы железа (707,0 эВ). Дополнительный слой формируется на поверхности трения из наноматериалов и масла, а также продуктов их деструкции. В поверхностный слой основное количество окисленного железа (709,7 эВ) включается вместе с наноматериалами. И чем толще слой, тем больше в нем содержится окисленного железа. Неокисленное железо, повидимому, попадет в масло как продукт износа стальной поверхности.

Минимальное количество углерода наблюдается вне полосы трения, а максимальное – на поверхности трения, полученной с использованием присадки F2 (рисунок 7.5). Основной сигнал в спектре (285.3 эВ) принадлежит углеводородам, а полоса 287 эВ – группам С–О, С=О в составе смазки. Полосы 283,2 эВ и 284,4 эВ, наиболее вероятно, принадлежат карбидам железа и графитоподобного углерода в

составе стали. Их интенсивность коррелирует с интенсивностью сигнала неокисленного железа.

Установлено, что введение в состав смазки порядка 0,01% наноуглеродных материалов приводит к формированию на поверхности трения дополнительного пористого слоя, состоящего из продуктов износа тел трения, масла и наночастиц, что исключает сухое трение при первых актах движения и увеличивает ресурс пар трения. Формирование дополнительного углеводородного слоя на поверхности трения открывает возможность практически без износной эксплуатации пар трения.



Рисунок 7.5 - РФЭС железа и углерода после Ar⁺ травления вне полосы трения (1) и полос трения образцов 2 – F1, 3 – F2, 4 – МУНТ в масле

В последнее время водные растворы перекиси водорода широко используются качестве экологически чистого окислителя различных органических В И неорганических субстратов в щелочных и кислых средах. Такие процессы часто реализуются В электрохимическом варианте с использованием мезоструктурированных углеродных материалов. Основным преимуществом материалов, полученных методом темплатного синтеза, является упорядоченная высокая электропроводность и удельная поверхность. мезопористая структура, Текстура этих материалов способствует быстрому отводу синтезированного продукта из зоны реакции, устойчивой работе электрода и эффективному накоплению целевого продукта в объеме электролита.

Определены текстурные характеристики мезоструктурированного углерода СМК-3 (*Carbon Mesostructured by KAIST*) и его смесей с гидрофобизатором фторопластом-4Д (Ф-4Д) методом НТАА (таблица 7.2).

Таблица	7.2.	Текстурные	характеристики	мезоструктурированного	углерода	И
композит	ов ра	бочих слоев Г,	ДЭ (*)			

Образец	Содерт	жание, с. %	S _{BET} ,	$V_{sp}, cm^3/\Gamma$	и, см ³ /г	V/µ	R, Å	$\Psi_{<100\text{ Å}}$, %	$S/V, m^2/cm^3$
1	Ф-4Д	СМК-3	M^2/Γ	343	. ,	•	,	(10011)	,
1	0	100	963	1,26	0,096	13,12	40,5	69,7	764
2	10	90	738	0,98	0,042	23,33	39,5	54,7	753
3	20	80	565	0,79	0,021	37,62	39,5	55,0	715
4	40	60	339	0,53	—	—	37,5	59,5	640
5	60	40	156	0,26	—	—	37,8	47,2	600
6	70	30	105	0,18	—	—	38,1	62,1	583

* S_{BET} – удельная поверхность, определенная по методу БЭТ; V_{sp} – общий удельный объем пор; μ – удельный объем микропор; R – положение максимума на распределении пор по размерам; $\psi_{<100\text{\AA}}$ – объемная доля пор с размером менее 100Å; S/V – поверхность рабочего слоя, нормированная на объем.

Полученные композиты изучены в качестве ГДЭ для синтеза H_2O_2 из O_2 в щелочном и кислом растворе. Скорость накопления пероксида водорода в католите определяется балансом между скоростью образования и скоростью его разложения. Определены константы скорости разложения пероксида водорода на этих материалах в щелочном и кислом растворах (таблица 7.3).

Таблица 7.3. Константы скорости химического разложения пероксида водорода на исходном мезоуглероде и его смесях с Ф-4Д в щелочном и кислом растворах

Correspondence $\Phi A \Pi$	Значение k _{хим.,} час ⁻¹					
Coeras электрода. Mesoy Inepod + Φ -4 \mathcal{A} ,		(0,5 M K ₂ SO ₄ :0,1 M H ₂ SO ₄)				
Macc. 70	0,5 WI KOII	(3:1)				
100,0 + 0,0	1,80	0,12				
90,0 + 10,0	0,80	0,10				
80,0 + 20,0	0,44	0,09				
60,0 + 40,0	0,24	0,08				
40,0+60,0	0,09	0,06				
30,0 + 70,0	0,06	0,05				

Полученные результаты показывают, что константы скорости разложения H₂O₂ в щелочном растворе существенно превосходят аналогичные значения в кислом растворе. Следовательно, для получения высоких концентраций перекиси перспективными являются кислые растворы.

Определены кинетические параметры восстановления кислорода в кислом растворе, емкость газодиффузионных электродов на основе мезоуглерода, определена селективность электрокатализатора у. Результаты препаративного электросинтеза целевого продукта в ГДЭ с 70 масс. % Ф-4Д представлены на рисунке 7.6.



Рисунок 7.6 - Результаты препаративного электросинтеза H₂O₂ из O₂ в ГДЭ на основе СМК-3 с 70 масс.% Ф-4Д в кислом растворе при габаритной плотности тока 1500 А/м²: 1 – γ, 2 – выход по току H₂O₂, 3 – концентрация H₂O₂

Полученные результаты свидетельствуют 0 высокой эффективности мезопористого СМК-3 и его смесей с гидрофобизатором – связующим для создания гидрофильно-гидрофобной системы высоко связной пор, обеспечивающих эффективный массоперенос газообразного реагента О₂ в зону реакции и удаление синтезированного продукта H₂O₂ через фронтальную сторону электрода в объем электролита. Это обеспечивает стабильную работу электрода: кинетика накопления H₂O₂ подчиняется параболическому закону, выход по току более 80%, селективность процесса выше 0,8. За 7.5 часа электролиза при плотности тока 1500 А/м² получена концентрация пероксида водорода более 3 моль.л⁻¹ в растворе состава 0,5 моль.л⁻¹ K₂SO₄:0,1 моль·л⁻¹ H₂SO₄ (3:1). При этом следует отметить сравнительно низкую поляризацию ГДЭ.

На основании совокупности полученных результатов можно утверждать, что мезоструктурированный углерод СМК-3 обладает эффективной текстурой и является

перспективным электрокатализатором для электросинтеза H₂O₂ из O₂ в газодиффузионных электродах.

Заключение

На примере двойного перовскита Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-δ} показано, что изменение степени упорядочения катионов Sr²⁺/Dy³⁺ в А-позициях кристаллической решетки, происходящее при превращении высокотемпературного разупорядоченного кубического перовскита (I) в упорядоченную тетрагональную модификацию (II), оказывает существенное влияние на каталитическую активность в реакции окислительного превращения метана и свойства подвижного кислорода. Количество подвижного кислорода и энтальпия его удаления из образца нелинейно зависят от перехода I в II. Полученные результаты открывают дополнительные полноты возможности для целенаправленного создания контролируемых неоднородностей в системах на основе редкоземельных кобальтатов, модифицированных ионами щелочноземельных металлов, целью получения новых функциональных с материалов.

Методом твердофазного синтеза при температуре 1000°C впервые была получена серия образцов на основе CaFe₂O₄ оксидной системы CaO–Fe₂O₃ с варьированием содержания Fe₂O₃ 70–100 масс. %. На основании данных исследования образцов методами РФА, ЯГР и каталитических характеристик в ОКМ можно сделать вывод, что каталитические свойства системы CaFe₂O₄– α -Fe₂O₃ определяются фазой CaFe₂O₄, из которой состоит оболочка гранул катализатора, роль ядра играет фаза гематита. Скорости образования продуктов на катализаторах этой системы по сравнению с наиболее активным катализатором системы Ca₂Fe₂O₅–CaO ниже: CO ~ в 30, H₂ ~ в 35, C₂H₆ ~ в 10, CO₂ ~ в 60 раз.

Впервые показано, что катализаторы на основе Ca₂Fe₂O₅–CaO с содержанием фаз Ca₂Fe₂O₅ и CaO соответственно: 63 и 35,5%, 93 и 1,5%, активны при 450°С в термолизе мазута высокопарафинистой нефти с образованием 57-73 масс.% светлых фракций, что на 11-27 % выше по сравнению с ранее исследованными каталитическими системами на основе ферросфер серии B1 и 30% CuO/γ-Al2O3. Полученные катализаторы характеризуются достаточно большим 21-30 масс. % суммарным выходом газообразных и твердых продуктов, что в целом приводит к низкому содержанию в продуктах фракций, выкипающих при температуре >350°С. Наибольший выход светлых фракций с максимальным отношением бензиновая фракция/дизельная фракция наблюдается В присутствии преимущественно двухфазного катализатора – 63% Ca₂Fe₂O₅ и 35,5% СаО. В присутствии преимущественно однофазного катализатора с максимальным содержанием фазы Ca₂Fe₂O₅ минимальный выход светлых фракций в исследованных условиях обусловлен большей крекирующей активностью, приводящей к большому 30 масс. % выходу газообразных и твердых продуктов, и в большей степени закоксовыванию катализатора в условиях термолиза. Активность катализаторов в образовании светлых фракций при термолизе мазута хорошо согласуется с их активностью в конверсии метана, что позволяет предполагать, что крекинг высокомолекулярных нефтяных компонентов также протекает с участием центров, локализованных на границе фаз Ca₂Fe₂O₅/CaO.

Исследование диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе алюмосиликатных ценосфер сетчатого строения, показало, что их проницаемость в отношении Не и H_2 существенно выше, чем у ценосфер кольцевого строения и силикатных стекол. Коэффициент проницаемости стеклофазы фракции ценосфер с максимальным количеством глобул сетчатого строения 57% (G = 91 моль. %) превышает аналогичные значения для фракции ценосфер с оболочкой кольцевого строения (G = 90 моль. %) в случае Не в 2 раза, а H_2 – в 7 раз. В сравнении с силикатным стеклом близкого состава (G = 92 моль. %) наблюдаемое превышение в отношении Не составляет один порядок, в отношении H_2 – полтора порядка. Сделано предположение, что повышенная проницаемость ценосфер с оболочкой сетчатого строения связана с формированием стеклофазы ячеистого (пенистого) строения с определенной геометрией свободного пространства, облегчающей процесс диффузии газов.

Для оценки эффективности механизма формирования стекол с расширенной молекулярной структурой среднего порядка и/или ячеистого (сетчатого) строения и возможности его применения в процессах синтеза мембранных материалов, было молекулярно-динамическое моделирование процесса стеклования проведено силикатной микрочастицы в атмосфере гелия высокого давления. Показано, что благодаря высокой проникающей способности гелий может служить эффективным инструментом для модификации молекулярной структуры силикатных стекол. В зависимости от Т_g можно получить три типа расширенного кварцевого стекла: а) однородно расширенное стекло с пониженной на 10% от исходного стекла плотностью – коэффициент диффузии увеличивается на порядок; б) стекло с изолированными порами нанометрового масштаба, для которого плотность уменьшается до 40-50% - коэффициент диффузии увеличивается до двух порядков; в) пеноподобное стекло с ячейками размером десятки нанометров, разделенными сравнительно тонкими перегородками, - предположительно более высокая гелиевая проницаемость без потери селективности.

Методом двухстадийного гидротермального синтеза получено наноструктурированное циркономолибдатное покрытие состава ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ на поверхности микросферического носителя на основе полых алюмосиликатных микросфер (структура «ядро/оболочка»). Установлено, что микросферическая композиция проявляет повышенную сорбционную способность в отношении катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Nd^{3+} по сравнению с индивидуальной микроразмерной фазой $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, а также селективность в отношении Nd³⁺ с K_D порядка 10⁴ мл/г. Предложен механизм сорбции катионов за счет замещения атомов водорода в структурных –OH группах фазы ZrMo₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ с одновременным вытеснением из кристаллической решетки слабо связанных молекул воды, в основе которого лежит соответствие межатомных расстояний между молекулами воды и ближайшими

атомами О длинам связей М–О (M = Nd³⁺, Sr²⁺, Cs⁺). Методом превращения сухого прекурсора под действием водяного пара получены цирконосиликатные пленки на микросферических подложках на основе микросфер системы SiO₂–Al₂O₃ (структура «ядро/оболочка»). Определены условия получения цирконосиликатных пленок с высоким сродством к катионам Sr²⁺, что позволяет проводить их сорбционное извлечение с K_D более 10⁵ мл/г.

В результате анализа общих уравнений взаимосвязи концентраций макрокомпонентов состава $SiO_2=f(FeO)$, $SiO_2=f(Al_2O_3)$, $CaO=f(SiO_2)$ и CaO=f(FeO) отдельных групп ферросфер блочного, скелетно-дендритного и пластинчатого типов впервые определены минеральные прекурсоры исходного угля, термохимические превращения которых определяют строение ферросфер.

Показано, что глобулы моноблочного строения, включающие спеченные кристаллиты магнетита, образуются из крупных частиц пирита с примесной концентрацией других оксидов. Две группы блочных ферросфер, включающих стеклофазу, образуются в процессе совместного термохимического превращения ассоциатов пирита с анортитом или пирита с альбитом и незначительным количеством кварца. Увеличение концентрации стеклофазы и резкое снижение размера кристаллитов в глобулах с FeO ≤ 50 масс. % объясняется увеличением области ликвации в системе FeO–Fe₂O₃–SiO₂ с повышением окислительного потенциала.

Ферросферы скелетного и дендритного строения образуются в процессе термохимического превращения ассоциатов пирита с иллитом или пирита с монтмориллонитом с дополнительным включением в расплав кварца и продуктов разложения Са-гуматов исходного угля. Алюмомагниевая шпинель, образующаяся в результате термопревращения иллита и монтмориллонита, служит «затравкой» кристаллизации глобул скелетного и дендритного строения. Увеличение содержания стеклофазы и изменение скелетного типа кристаллизации на дендритный в ферросферах с концентрацией FeO ≤ 64 масс. % и CaO $\geq 6,5$ масс. % связано с низким содержанием в расплаве шпинель образующих катионов Fe²⁺ и Fe³⁺и увеличением концентрации ферритных комплексов [Fe³⁺O₂]⁻ и [Fe₂³⁺O₅]⁴⁻ с ростом степени окисленности расплава.

Строение глобул пластинчатого типа определяется превращениями в системе ее окислительного потенциала. $CaO-Fe_xO_v$ при увеличении Показано. что концентрацией FeO 68-73 пластинчатые глобулы с масс. % образованы протяженными кристаллитами Ca₂Fe₂O₅ и CaFe₂O₄ в процессе окислительного превращения Fe,Ca,Mg-комплексных гуматов исходного бурого угля. Ферросферы с концентрацией FeO 79-90 масс.% имеют фрагментарное строение типа «ядрооболочка», в котором пластинчатая «оболочка» включает кристаллиты Ca₂Fe₂O₅ и $CaFe_2O_4$, а «ядро» состоит из Fe_2O_3 и Ca,Mg,Al-промотированного магнетита.

Впервые в результате аэродинамического разделения высококальциевой золыуноса от пылевидного сжигания бурого угля получены морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ с d_{cp} – 1, 2, 3, 4 и 10 мкм, d_{90} – 3, 4, 5, 9 и 16 мкм. Содержания основных компонентов химического

состава полученных узких фракций находятся в следующих интервалах: СаО – 34–43. $SiO_2 - 15-34$, $Fe_2O_3 - 13-16$, MgO - 9-10, $Al_2O_3 - 8-10$, $SO_3 - 2-10$ macc. %. Основными кристаллическими фазами являются кальцийсодержащие фазы – 35-49 масс. %, в том числе алюмозамещенный феррит (C₂AF) – 11–15 масс. % и трехкальциевый алюминат (С₃А) – 8–11 масс. %, относящиеся к основным фазам портланд-цемента, сульфат кальция – 1–14 масс. %, гидроксид кальция – 2–12 масс. %, оксид кальция – 2–7 масс. % и карбонат кальция – 0,2–1 масс. %. Доля аморфной стеклофазы во фракциях составляет почти половину состава - 41-51 масс. %. Охарактеризованные узкие фракции дисперсных микросфер потенциально пригодны материалов различного назначения лля создания с прогнозируемыми И воспроизводимыми свойствами, в том числе получения прочных и высокопрочных структур цементного камня без использования портландцемента.

Исследовано влияние состава на прочностные свойства композитов, полученных из фракции микросфер системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ высокой дисперсности $d_{90} = 10$ мкм с добавкой супер-пластификатора Melflux при отношении В/Ц=0,25. Установлено, что из кристаллических фаз наиболее активно в водной среде реагируют алюмоферрит Ca₂Fe_xAl_yO₅ и сульфат кальция CaSO₄. Главными новообразованными фазами являются эттрингит 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O и гидраты карбоалюминатов кальция Ca₄Al₂(OH)₁₃(CO₃)_{0.5}·4H₂O и Ca₄Al₂(OH)₁₂CO₃·5H₂O с низкой степенью кристалличности, которые вносят основной вклад в высокую 17-43 МПа прочность композитов в 1-28 сутки. При увеличении сроков твердения возрастает вклад превращений кальцийсиликатного аморфного вещества микросфер с образованием скрытокристаллических гидросиликатов кальция, что способствует увеличению прочности композитов до 72 МПа при 120 сутках.

Разработан подход итерационного перевешивания в методе МПР для фильтрации и уменьшения влияния на процесс полнопрофильного уточнения больших искажений порошковых дифракционных данных, а также систематических невязок между расчетом и экспериментом. С применением итерационного перевешивания определены модели селективного уширения дифракционных пиков за счет дефектности структур γ- и θ-Al₂O₃, что позволило провести полнопрофильное уточнение порошковых рентгенограмм пористых пленок анодированного оксида алюминия и определить количественные соотношения и кристаллоструктурные характеристики фаз γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ и корунда, преобразующиеся друг в друга при термической обработке материала. Методом МПР по данным порошковой рентгеновской дифракции уточнены кристаллические структуры соединений SrLnCuS₃ (Ln = Er, Yb). Проведены детальные структурные исследования перовскитов $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ и $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ в упорядоченном и разупорядоченном. И количественный Проведен структурный фазовый анализ серии стеклокристаллических материалов, содержащих анальцим И поллуцит с иммобилизированным цезием и стронцием. Путем совместного МПР-уточнения параметров кристаллической решетки и DFT-оптимизации координат атомов определена структура новой фазы силицида марганца Mn₁₇Si₃₀, сформированного в виде тонкой пленки на кремниевой подложке.

Разработан перспективный для практики способ синтеза Ti_5Si_3 восстановлением йодидов титана и кремния расплавленным цинком при 450–1100°С. Показано, что кианиты, как альтернативное сырье для получения металлического алюминия или металлургического глинозема, вскрываются при 1300°С примерно за то же время, что и традиционный боксит при 1000°С.

Установлено, что введение в состав смазки порядка 0,01% наноуглеродных материалов приводит к формированию на поверхности трения дополнительного пористого слоя, что увеличивает ресурс пар трения и открывает для них возможность практически безизносной эксплуатации.

Тестирование электрокаталитической активности мезоструктурированного углерода СМК-3 (*Carbon Mesostructured by KAIST*), обладающего эффективной текстурой, показало, что он является перспективным электрокатализатором для электросинтеза H_2O_2 из O_2 в газодиффузионных электродах.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсои энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.1</u> Разработка физико-химических основ и методов охраны окружающей среды и переработки техногенных отходов и неорганического сырья на базе принципов «зеленой химии» и каталитических систем

<u>Проект V.46.1.1</u> Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов

№ гос.рег. АААА-А17-117021310220-0 № системы НИР и ГЗ 0356-2017-0027 № ИКРБС АААА-Б19-219021990042-5

Научный руководитель проекта: д.х.н. В.И. Кузьмин

Объекты исследований: сырье цветных, благородных и редкоземельных элементов, минералы цветных и редких металлов, угли, поверхностные и межфазные процессы с участием минеральных компонентов и оксидных композитных систем при флотации, выщелачивании, сорбции, экстракции, цементации и осаждении.

Целью НИР по проекту является углубленное изучение поверхностных явлений и гетерофазных химических превращений и разработка основ для создания высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов.

Работа являлась продолжением исследований начатых в 2017 году.

Основные результаты исследований:

Получены данные по модификации поверхностных слоев (сульфидных и гидроксидных) валлериита; показана возможность настройки поверхности минералов в обогатительных и гидрометаллургических процессах. Продолжены исследования экстракционных систем: получены новые данные об образовании устойчивых смешанных галогенидных комплек-сов скандия, трибутилфосфата и йода в органической фазе и экстракционному разделению в этих системах; оптимизированы составы бинарных экстрагентов (емкость экстрагента, коэффициенты распределения и разделения, условия реэкстракции) для разделения отдельных пар РЗМ с использованием разработанной модели процесса; получены данные по экстракции серебра из солянокислых растворов смесями триизобутилфосфинсульфида и протонодоноров органического происхождения, найдены оптимальные условия извлечения. Получены данные по обогащению промпродуктов аффинажного

производства автоклавным выщелачиванием неблагородных элементов без потерь драгоценных металлов по технологической схеме; продолжены исследования других стадий комплексной переработки концентратов благородных металлов, в рамках которых оптимизирован процесс сорбционного выделения родия и рутения в гидротермальных условиях. Определены условия реакционно-ионобменного синтеза железо-иттриевого граната, получен продукт с выходом 87%. Получены новые данные о зависимости состав-свойства синтезированных поликомпонентых оксидов на основе модифицированного диоксида циркония; установлено влияние различных факторов на устойчивость его метастабильного состояния. Установлен состав газообразных И растворимых продуктов процесса низкотемпературной солюбилизации деминерализованных каменных углей в среде растворителей, содержащих полиароматические углеводороды; определены выходы дистиллятной фракции и газов. Получены данные стабилизации и критериев извлечения мобильных форм благородных металлов (золота) из гипергенного сырья. Установлены условия совместного переосаждения мобильных форм золота и миграционных элементов минеральной матрицы в условиях гипергенеза. Получены гуматные реагенты из окисленного бурого угля, найдены параметры для эффективного флотационного обогащения свинцово-цинковых И вкрапленных медно-никелевых руд с использованием модифицированных гуматных реагентов в качестве депрессоров.

По проекту представлены 2 основных результата: «Извлечение и разделение редко-земельных элементов в системах со смешанными бинарными экстрагентами» (раздел 3) и «Термическая устойчивость полиморфных метастабильных модификаций диоксида циркония при катионном модифицировании» (раздел 7).

В 2018 году опубликованы по тематике проекта в соответствии с государственным заданием 26 статей: в журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus – 22; в РИНЦ – 4, дополнительно опубликованы 3 статьи в журналах с квартилем Q1.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Изучение химической модификации поверхности валлериита и ее влияния на поведение частиц минерала в водных средах. Руководитель раздела д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Валлериит является необычным природным сульфидно-гидроксидным которого может быть описан общей формулой нанокомпозитом, состав $[(Cu,Fe)S_2] \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$. В целом, минерал достаточно мало распространен, но имеет важнейшее значение для месторождений Норильской рудной зоны, где т.н. медистые, или валлериитовые, руды составляют 7-8% общих запасов, содержание валлериита в них доходит до 20%, а доля «валлериитовой» меди достигает 55-60% ее общего содержания [1, 2]. Помимо Cu, Ni, Co, медистая руда обогащена металлами платиновой группы, средние концентрации Pt и Pd - 2,3 и 9,4 г/т руды. соответственно. Тем не менее, переработка медистых руд, фактически, не ведется изза низкого флотационного извлечения и отсутствия иных приемлемых технологий [2]. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что структура валлериита
представляет собой сверхрешетку из чередующихся бруситоподобных гидроксидных (Mg,Al)(OH)₂ и сульфидных CuFeS₂ слоев [3-6]. Сульфидный слой состоит из двух атомных слоев серы, в тетраэдрической координации с которой находятся катионы Cu⁺ и Fe³⁺, однако, в отличие от халькопирита, позиции заполняются случайным образом. Есть сомнения и в степени окисления металлов, основываемые на неоднозначной интерпретации данных Мёссбауровской спектроскопии [7-9]. Делается вывод, что гидроксидные слои заряжены положительно ввиду частичного замещения Mg²⁺ на Al³⁺, и сульфидные нанослои должны быть отрицательно заряжены, но экспериментально это не доказано. Для создания обогатительных или(и) гидрометаллургических технологий переработки валлериитовых руд необходимо более полное понимание строения и свойств, особенно поверхностных, валлериита, который представляет также интерес как прототип новых наноразмерных материалов. Однако такие исследования серьезно осложняются недоступностью достаточно чистых образцов валлериита из-за тесного срастания с другими минералами; не удалось пока и синтезировать материал с содержанием валлериита более 50% [5, 9]. Целью настоящей работы было изучение строения валлериита и его поверхностных слоев на примере природных образцов Норильского месторождения, влияния различных типов химической обработки поверхности с использованием комплекса РФЭС, HAXPES, спектроскопических методов (XAFS, мессбауровская спектроскопия). Основное внимание уделено свойствам сульфидной компоненты, наиболее важной и с точки зрения извлечения ценных компонент, и, потенциально, материаловедения.

Методика эксперимента

В экспериментах использовались образцы валлериита с двух участков Талнахского месторождения, далее обозначаемые как валлериит-1 и валлериит-2 (предоставлены Ю.В. Лаптевым, ИГМ СО РАН). Исследовались естественная поверхность поликристаллических образцов размерами несколько мм и образцы, измельченные до крупности 50-100 мкм непосредственно перед химической обработкой или исследованием. На рисунке 1 представлены типичные фотографии изучавшихся минералов, порошковые рентгеновские дифрактограммы, изображения шлифа и карты распределения элементов в растровом электронном микроскопе. Содержание валлериита в образцах обоих типов составляет порядка 50%, причем валлериит-1 ассоциирован с пирротином, алюмосиликатами, а также пиритом, магнетитом и др., и является продуктом полной серпентизации халькопирита, а валлериит-2 сопровождается халькопиритом, серпентином, т.е. реакция не была завершена в геологических условиях. Средний состав валлериитов ранее был определен как 2,0(Fe_{0,57}Cu_{0,38}Ni_{0,025})S·1,31Mg(OH)₂·0,37Al(OH)₃ (Лаптев и др.), но наши данные показывают, что валлериит не однороден по составу.

Характеризация методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного микроанализа (EDX) выполнена на приборе Hitachi TM 3000 с анализатором Bruker Quantax 70 EDX. Фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SPECS при возбуждении излучением Mg Kα рентгеновской трубки при энергии пропускания 20 эВ для обзорных спектров или 8 эВ (узкие сканы)

полусферического энергоанализатора PHOIBOS 150 MCD9. Эксперименты методом HAXPES выполнены на станции HIKE (энергия возбуждающих фотонов 2-6 кэВ) с энергоанализатором Scienta 4000 в центре синхротронного излучения BESSY II (Берлин). Разложение спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли с использованием гауссовско-лоренцевской формы максимумов.

Рентгеновские абсорбционные спектры (XANES) в мягкой, до 1200 эВ, области (S L-, Fe L-, Cu L- и другие) получены в режиме регистрации полного фототока электронов (TEY) на оборудовании Российско-Германской лаборатории BESSY II. Спектры поглощения в области высоких энергий (XANES Fe K-, Cu K-края) измеряли на станции HIKE (BESSY II) в режиме TEY и одновременно измерения частичного выхода флуоресценции (PFY). Исследования XANES и EXAFS выполнены на канале BM23 центра ESRF (Гренобль, Франция) в флуоресцентной моде; стандартная процедура обработки данных проводилась с использованием программного пакета Demeter, основанной на программе IFEFFIT.

Мессбауэровские измерения проведены на спектрометре MC-1104Eм с источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ при комнатной температуре на порошках толщиной ~3 мг/см² по естественному содержанию железа. Химсдвиги указаны относительно α -Fe.



Рисунок 1 - Фотографии, рентгеновские дифрактограммы, типичные изображения РЭМ и карты распределения элементов образцов валлериита-1 (слева) и валлериита-2

Особенности строения исходных валлериитов

На рисунке 2 приведены спектры ближней тонкой структуры Fe K- и Cu Kкраев поглощения двух типов валлериита в сравнении с халькопиритом (CuFeS₂) и борнитом (Cu₅FeS₄). Спектры меди обоих образцов достаточно близки к халькопириту, но отличаются несколько более низкой интенсивностью предпика около 8980 эВ и «белой линии» (основного пика), а также в области энергий 9000 -9020 эВ, отвечающей, видимо, «резонансам формы». Отличия немного более выражены для валлериита-1, не содержащего примеси халькопирита. В халькопирите атомы Cu⁺ находятся в тетраэдрическом окружении сульфид-ионов, тогда как борнит содержит медь как в координации с 3, так и 4 атомами серы, т.е. результаты показывают, что химическая связь в валлериите, в основном, аналогична халькопириту. XANES Fe K-края заметно различаются как для разных валлериитов, так и в сравнении с халькопиритом и борнитом, что объясняется, прежде всего, железосодержащих минералов, присутствием различных особенно в случае валлериита-1, а также окислением поверхности сульфидных минералов. Спектры, измеренные в области высоких энергий по выходу флуоресценции, практически не чувствительны к приповерхностным слоям, однако мы наблюдали явные различия Fe K-XANES (но не S K-краев) в режимах ТЕҮ (характеризует слои до 100 нм толщиной) и PFY (на рисунках не показаны).



Рисунок 2 - Спектры XANES Fe K- и Cu-K-края валлериита-1 и валлериита-2, халькопирита и борнита, измеренные в моде флуоресценции

На рисунке 3 и в таблице 1 приведены результаты сравнительного анализа атомного строения валлериитов и халькопирита с помощью EXAFS Си К-края. Кратко описать их можно следующим образом. Межатомные расстояния Си-S в первой координационной сфере незначительно увеличиваются, а координационные числа меди несколько снижаются по сравнению с халькопиритом. Кроме того, появляется новые связи с расстояниями Cu-Cu и Cu-S около 2.7 Å и 2.93 Å, что согласуется с выводами рентгеноструктурного анализа валлериита другого происхождения [3]. Имеются некоторые признаки кластеризации катионов меди, но в целом вопрос о распределении катионов (статистическом или упорядоченном) Параметры, промежуточные остается открытым. между валлериитом И

халькопиритом, полученные для валлериита-2, хорошо объясняются тем, что образец содержит смесь этих минералов, и подтверждает корректность моделирования.



Рисунок 3 - Экспериментальные спектры EXAFS Cu-К-края и результаты моделирования валлериитов двух типов и халькопирита, слева – осциллирующая компонента спектров в k-пространстве, справа - модуль фурье-трансформаты без поправки на фазовый сдвиг

Изучение состояния железа в валлериите методом XAFS сильно затруднено изза значительных примесей железосодержащих минералов. Мёссбауэровские спектры позволяют сравнительно легко выделить вклад валлериита на фоне сульфидов и оксидов железа (рисунок 4, таблица 2).

Таблица 1 - Параметры EXAFS Си-К-края валлериитов двух типов и халькопирита, полученные при моделировании тремя координационными сферами

	Ns	R _{Cu-S}	N _{Cu}	R _{Cu-Cu}	$N_{S'}$	$R_{Cu-S'}$	$\sigma_{Cu\text{-}S}$	σ_{Cu-Cu}	$\sigma_{Cu\text{-}S}$	R-
		Å		Å		Å	Å-2	Å ⁻²	Å-2	factor
Валле-	3,44	2,31	1,70	2,71	0,71	2,93	0,0062	0,0107	0,0029	0,015
риит-1	$\pm 0,42$	$\pm 0,08$	±0,21	$\pm 0,07$	$\pm 0,68$	±0,10	$\pm 0,0010$	$\pm 0,007$	±0,016	
Валле-	3,43	2,28	$1,33\pm$	2,63	2,2	2,90	0,007	0,0191	0,0133	0,005
риит-2	±0,17	$\pm 0,01$	1,07	$\pm 0,08$	$\pm 0,94$	±0,03	$\pm 0,001$	$\pm 0,006$	$\pm 0,029$	
Халько	3,80	2,29	3,60	3,74	-	-	0,0069	0,0135	-	0,01
-пирит	±0,30	±0,01	±3,36	±0,04			$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$		

В спектрах обоих образцов наблюдается дублет, относительная интенсивность которого отвечает ~50% атомов железа при температуре 300 К и несколько снижается при 78 К. Параметры дублета - изомерный сдвиг IS = 0,37-0,48 мм/с, который растет с понижением температуры, и квадрупольное расщепление QS = 0,62-0,64 мм/с (изменяется незначительно) – в литературе относят и к атомам Fe(II), Fe(III) в тетраэдрическом окружении [7-9, 11]. Кроме сигналов железосодержащих минералов (пирротина, халькопирита, магнетита), в спектре имеются слабые линии с изомерным сдвигом близким к 0 и QS = 0,3-0,48 мм/с.



Рисунок 4 - Мёссбауровские ⁵⁷Fe спектры валлериит-1 (слева) и валлериита-2, измеренные при температурах 300 К (сверху) и 78 К (под спектрами показана разность экспериментального спектров и разложения), и соответствующие распределения вероятности квадрупольных расщеплений

Их можно приписать как Fe(III) в (октаэдрическом) окружении 6 атомов О, так и Fe(II), связанному с 4 атомами серы, в частности, в гидроксидных и сульфидных слоях валлериита, соответственно. Основываясь на недавнем анализе спектров серии железосодержащих сульфидов [11] можно сделать вывод, что главный дублет относится к ионам Fe³⁺, тетраэдрически связанным с серой валлериита, а возможный вклад Fe²⁺ в сульфидных слоях не превышает 10%, причем он меньше в валлериите-1. Доля Fe²⁺, или электронная плотность на ионах железа, растет с понижением температуры.

комнать	ной тем	мпературе	и /окиверс	оятное отнес	ение линии	
	Т, К	IS, мм/с	H, kOe	QS, MM/c	Площадь	Отнесение
Вал-1	300	0,58	303	0,35	0,03	пирротин Fe(II)-6S
		0,56	245	0,79	0,22	пирротин Fe(II)-6S
		0,04	139	0	0,05	Fe(III)-6O
		0,38	-	0,63	0,67	валлериит Fe(III)-4S
		0,001	-	0,31	0,03	валлериит Fe(II)-4S или
						Fe(III)-6O
	78	0,49	330	0	0,15	пирротин Fe(II)-S
		0,51	269	1,50	0,26	пирротин Fe(II)-S
		0,08	157	0,02	0,09	Fe(III)-O
		0,49	-	0,62	0,48	валлериит Fe(III)-4S
		0,09	-	0,40	0,02	валлериит Fe(II)-4S or
						Fe(III)-6O

Таблица 2 - Параметры разложения мёссбауэровских спектров валлериита 1 и 2 при комнатной температуре и 78 К и вероятное отнесение линий

	Т, К	IS, мм/с	H, kOe	QS, MM/c	Площадь	Отнесение
Вал-2	300	0,25	355	0	0,33	халькопирит Fe(III)-4S
		0,44	-	1,20	0,06	Fe(III)-O
		0,37	-	0,64	0,52	валлериит Fe(III)-4S
		0,30	-	0,35	0,06	валлериит Fe(II)-4S или
						Fe(III)-6O
		0,01	-	0,45	0,03	
	78	0,37	372	0	0,27	халькопирит Fe(III)-4S
		0,55	122	0,03	0,37	relax
		0,48	-	0,63	0,33	валлериит Fe(III)-4S
		0,06	-	0,48	0,03	валлериит Fe(II) 4S или
						Fe(III)-6O

Фотоэлектронная спектроскопия является наиболее важным методом анализа поверхности; для валлериита данные РФЭС и, частично, HAXPES и XANES мы опубликовали ранее [10]. РФЭС исследование многофазных образцов представляет трудности. В определенные данной работе МЫ использовали различия электростатической подзарядке для разделения вкладов и определения свойств разных фаз. Спектры остовных линий основных элементов приведены на рисунке 5 для двух типов валлериита без облучения и с облучением медленными электронами, позволяющим устранить неоднородную подзарядку образцов. Спектры подтверждают как $Cu^{+}Fe^{3+}S_{2}$, причем сера находится в виде сульфидной фазы состав моносульфидного аниона, с небольшими количествами дисульфида и сульфата для «свежей», полученной сколом или измельчением, поверхности. Если электронная пушка медленных электронов не включена, фотоэлектронные линии C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p уширены очень сильно ввиду того, что эти элементы входят в состав (находятся на поверхности) материалов с диэлектрическими свойствами.

Напротив, спектры Cu 2p и S 2p уширены незначительно, так как сульфидные минералы - хорошие проводники, полосы железа занимают промежуточное положение, поскольку Fe частично находится в окисленном состоянии на поверхности сульфидов и входит в состав магнетита, алюмосиликатов и других диэлектрических фаз. Наиболее интересно, что спектры магния также уширены незначительно, особенно В случае валлериита-1, где почти отсутствуют магнезиальные минералы (серпентины и др.), кроме самого валлериита. Величина подзарядки самой фазы валлериита невелика и составляет около 0,1 эВ. Это означает, что гидроксидные и сульфидные нанослои находятся в электронном равновесии, по крайней мере, в условиях эксперимента РФЭС, несмотря на предполагаемые статические положительный И отрицательные заряды бруситоподобного И халькопиритоподобного слоев, соответственно [3]. Кроме того, избыточная электронная плотность в сульфидных нанослоях, видимо, делокализована, т.к. нет указаний на локализацию отрицательного заряда на атомах Cu, Fe или S.



Рисунок 5 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов валлериита-1 (1, 1а) и валлериита- (2, 2а), измеренные без (1, 2) и с (1а, 2а) облучением медленными электронами

Влияние химической модификации поверхности на свойства валлериита

Химическая обработка проводилась в кислых растворах (рН ~1) в неокислительных и окислительных условиях с использованием солей Fe³⁺, а также Cu²⁺ разной концентрации, специфически взаимодействующими с сульфидами, при pH ~1 и pH 3. На рисунке 6 приведены фотоэлектронные спектры S 2p образцов валлериита до и после обработки (анализируемый слой 2-4 нм). Во всех случаях наблюдается уширение полосы серы, связанное с появлением ди- (энергии связи около 162,5 эВ) и полисульфидных (163-163,6 эВ) анионов в металлдефицитных приповерхностных слоях; считается, что элементная сера (164,0 эВ) улетучивается в вакууме спектрометра. Анализ на глубину до ~30 нм с применением фотонов высокой энергии (HAXPES, рисунки не приведены) показывает, что связывание S-S снижается с глубиной. Т.о., судя по спектрам серы, окисленность поверхности растет в ряду реагентов $HCl < HNO_3 < 0,1$ M CuSO₄ < FeCl₃. В случае обработки ионами меди необходимо учитывать образование сульфидов меди (I), которые могут содержать дисульфидные ионы В объеме структуры, как ковеллин CuS. При ЭТОМ фотоэлектронные спектры Cu 2p и оже-линии Cu L₃MM изменяются мало, и идентификация медьсодержащих форм неоднозначна. Достаточно сложно также оценить изменения в результате обработки поверхностных концентраций и спектров высокого разрешения других элементов (на рисунках не приведены).



Рисунок 6 - Рентгенофотоэлектронные спектры серы после химической обработки образцов валлериита-1 в течение 30 мин

Спектры рентгеновского поглощения в мягкой области (Cu L-, Fe L-, S L-, O Ккраев и другие), измеренные в ТЕҮ моде при использовании синхротронного излучения (рисунок 7), характеризуют приповерхностную область материалов на глубину от единиц до десятков нанометров и обладают высокой элементной чувствительностью.



Рисунок 7 – Спектры ближней тонкой структуры рентгеновского края поглощения (TEY XANES) валлериита-1 до и после химической обработки различными водными растворами

Спектры S L-края серы (наиболее чувствительны к состоянию поверхности) исходного материала близки к спектрам халькопирита [12,13], но изменяются после кислотного травления значительно больше, чем фотоэлектронные полосы S 2p (рисунок 6). Практически исчезает предпик около 161,5 эB, который связывают с переходами на вакантные (разрыхляющие) S 3s σ^* состояния, гибридизованные с Fe

3d орбиталями [12], по-видимому, из-за обеднения поверхности сульфидов железом. Край поглощения (переходы с S 2р на состояния S 3s/S 3р типа) смещается к меньшим энергиям (~163 эВ) и его форма изменяется, значительно увеличивается широкий максимум около 169 эВ и уменьшается полоса в области 175 эВ. Смешение максимумов края поглощения, видимо, связано с уменьшением связывания S-Fe (концентрации железа); интенсивность у края также частично обусловлена переходами на молекулярные антисвязывающие орбитали S-S В ДИ-И полисульфидных анионах, что особенно заметно после выщелачивания растворами хлорного железа. Заметим, что узкие пики 174,5 и ~176 эВ отвечают S L_{3.2} сигналу сульфат-ионов, видимо, в виде кристаллов. После окисления 0,1 М CuSO₄ спектр близок к спектру халькозина Cu₂S, тогда как спектр образца, обработанного ионами меди при рН 3 остается близкок к исходному.

В спектрах ТЕҮ Fe L-края, характеризующих, как и Cu L-XANES, более толстые, до нескольких десятков нм, слои, из соотношения величины максимумов 709,2 эВ и 707,5 эВ можно оценить степень окисления железа на поверхности после химической модификации: она растет в ряду исходный валлериит < 1 M HCl, 1 мM $CuSO_4 < 0,1$ M $CuSO_4 < 1$ M $HNO_3 < FeCl_3$.

Интересны и информативны изменения Cu L-XANES валлериита. Спектр исходного валлериита весьма близок к спектру халькопирита и содержит предкраевой максимум поглощения, обусловленный переходом на дырки в Cu 3d¹⁰ зоне, формально полностью заполненной в сульфиде Cu⁺. Высокая интенсивность предпика объясняется тем, что вероятность перехода электронов с Cu 2p на d состояния в 25-50 раз выше, чем на менее пространственно протяженные состояния sи р-типа выше края поглощения. После химической модификации интенсивность предпика изменяется (уменьшается) в ряду травящих растворов: исходный валлериит > 1 M HCl > 1 M HNO₃ > 1 мМ CuSO₄, 0,1 М CuSO₄ < FeCl₃. Такая последовательность выглядит неожиданной, естественно было ожидать, что окислительное травление приведет к увеличению числа дырок в Cu 3d зоне, то есть к окислению меди. Нельзя его объяснить и тем, что ряд отражает глубину травления и снижение вклада исходного валлериита. С другой стороны, после обработки растворами кислот и, в меньшей степени, окисляющими растворами, проявляются дополнительные максимумы на крае поглощения, подобные таковым в ковеллине (CuS). Кроме того, после обработки раствором 1 мМ CuSO₄ в спектре появляется линия меди (+2) около 931,5 эВ, пред-краевой пик существенно снижается, а посткраевая область изменяется незначительно. Возможны несколько механизмов, объясняющих изменения состояния меди в сульфидных нанослоях валлериита. 1) Обработка растворами кислот бруситоподобных гидроксидных нанослоев приводит к появлению или увеличению положительного заряда, изначально обусловленного замещением Mg^{2+} ионами Al^{3+} . Соответственно, должен возрастать отрицательный заряд (электронная плотность) в сульфидном нанослое и снижаться концентрация дырок в Cu 3d зоне. 2) Обеднение сульфидного слоя железом генерирует катионные вакансии, имеющие эффективный отрицательный заряд. Более того, как было показано для металлдефицитного поверхностного слоя халькопирита [14], большой

выигрыш энергии дает перескок катиона меди в вакансию железа. 3) Образование связей cepa-cepa В сульфидном слое, как правило, вызывает снижение положительного заряда, локализованного на катионах, как, например, в ковеллине, и соответствующие изменения спектров, в т.ч. пост-краевой структуры. Для сравнения, спектры халькопирита при окислении почти не изменялись; в спектре борнита предкраевой пик увеличивался, и тоже появлялась похожая структура на крае поглощения [15]. Это говорит в пользу первого механизма, но явление требует дальнейшего изучения.

Особенности взаимодействия валлериита с платиновыми металлами

Судя по повышенному содержанию МПГ в медистой руде, валлериит является аккумулятором металлов платиновой группы. Мы изучили взаимодействие водных растворов хлоридных комплексов Pd(II) и Pt(IV) с различными минералами и установили, что иммобилизация Pt и Pd валлериитом выше, чем на других сульфидах, особенно в пересчете на содержание серы. Рd и Рt сначала адсорбируются в виде хлоридных комплексов, которые в ходе реакции сульфидизируются. Пожалуй, наиболее интересно, что не только Pd, но даже Pt способны спонтанно восстанавливаться на валлериите, в отличие от других минералов, до металлической формы, что можно видеть в фотоэлектронных спектрах Pd 3d иPt 4f (рисунок 8). Такое необычное поведение следует, видимо, объяснить отрицательным зарядом (повышенной электронной плотностью) сульфидных нанослоев, причем, как показано выше, электронная плотность будет дополнительно возрастать в результате окисляющего действия комплексов $PdCl_4^{2-}$ и, особенно $PtCl_6^{2-}$. Это согласуется с изменением характера спектров Cu L-XANES, в которых резко уменьшается предпик около 931,5 эВ (рисунки не показаны). Определенную роль, вероятно, играет и низкое содержание серы в валлериите, затрудняющее образование сульфидов Pd и Pt, как на других минералах.



Рисунок 8 – Нормированные фотоэлектронные спектры Pd 3d и Pt 4f поверхности сульфидных минералов, обработанных водными растворами 0,1 мМ H₂PdCl₄ (слева) и

1 мМ H₂PtCl₆ в течение 4 ч (если не указано иное) при комнатной температуре

Выводы по разделу 1

Несмотря на сложную, многофазную текстуру природных образцов валлериита из-за тесного срастания сульфидных и породообразующих минералов, применение комплекса спектроскопических методов позволило уточнить строение и отследить изменения поверхности валлериита в химических реакциях. Показано, что обработка водными растворами реагентов вызывает значительную И разнонаправленную, зависящую от условий, модификацию приповерхностных слоев валлериита, как сульфидных, так и гидроксидных, что можно использовать для требуемой настройки свойств поверхности минералов в обогатительных и гидрометаллургических процессах. Значительные изменения свойств сульфидных квазидвумерных нанослоев представляют также интерес для управления их свойствами в материаловедении. В отличие от других сульфидных минералов, палладий и платины способны спонтанно осаждаться на валлериите в элементной форме.

Раздел 2. Установление связи природы смешанных комплексных соединений в органической фазе с экстракционными параметрами при извлечении скандия смесями на основе трибутилфосфата (ТБФ) и молекулярного йода. Руководитель раздела д.х.н. В.И. Кузьмин

В предыдущих исследованиях нами установлено, что добавки йода значительно усиливают извлечение скандия трибутилфосфатом за счет образования гидрофобных анионов $CII_2 u (CII_2)_2$, входящих в состав экстрагируемых комплексов скандия. Коэффициенты распределения металла увеличиваются с ростом концентрации ТБФ и йода в органической фазе и хлорид-иона – в водной. В качестве высаливателя могут быть использованы хлориды щелочных, щелочноземельных и других слабо экстрагирующихся катионов металлов. Из органической фазы хлорид скандия легко реэкстрагируется водой. В ряду из 35 металлов скандий по экстрагируемости в изученной системе уступает лишь железу(3+) и галлию(3+).

Установлена значительная электролитическая диссоциация образующихся комплексных хлоридов скандия с ТБФ и йодом в органической фазе, которая приближается к полной в области концентрации ТБФ 80-100%. Электропроводность растворов хлорида скандия возрастает наиболее значительно при соотношении хлорид скандия/йод, соответствующем образованию моносольвата. В избытке йода образуется дисольват, что установлено из анализа закономерностей межфазного распределения хлорида скандия в системах. Учет электролитической диссоциации в органической фазе позволяет адекватно описать межфазный процесс извлечения хлорида скандия в исследуемых системах. Оценены составы образующихся продуктов и концентрационная константа экстракции хлорида скандия для изученных систем.

Исследуемый процесс имеет широкие перспективы практического использования для извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания минерального сырья. Вместе с тем он имеет и существенное ограничение, обусловленное низкими коэффициентами распределения хлорида скандия для

разбавленных хлоридных растворов. На наш взгляд проблема может быть решена введением в систему бромидов и йодидов, которые образуют более устойчивые смешанные гидрофобные комплексы с йодом и ТБФ. Эти сложные системы рассмотрены в настоящей работе.

Исследование экстракции различных галогенидов скандия смесями ТБФ и йода

Бромиды и йодиды скандия извлекаются ТБФ лучше хлоридов, но также незначительно. Так величина коэффициентов распределения бромида скандия при концентрации его в водном растворе 1 моль/л составляет лишь около 0,005. Добавление в органическую фазу молекулярного йода приводит к росту извлечения этих галогенидов на несколько порядков.

На рисунке 9 приведены изотермы экстракции всех трех галогенидов скандия. Из этих данных видны существенные различия в экстракции исследованных соединений скандия. Как ожидалось, извлечение И возрастает В ряду: ScCl₃<ScBr₃<ScI₃.



Рисунок 9 - Изотермы экстракции галогенидов скандия смесью 80% (об.) ТБФ, 20%(об.) гептан и 0,15 моль/л йода

Для полученных изотерм извлечения бромида скандия и, в особенности, для йодида наблюдается характерный излом, свидетельствующий о значительном изменении химического равновесия в системе. Этот излом приблизительно соответствует образованию комплексов с отношением ScX₃:I₂ = 0,04:0,15~1:4. Для систем с хлоридами это отношение составляло 1:2 и описывалось образованием легко диссоциируемых ионных пар $[ScCl_2L_p]^+[Cl(I_2)_2]^-$ [16]. В этом случае хлорид-ионы, входящие во внутреннюю координационную сферу не образовывали комплексов с йодом. Очевидно, что для систем с бромидом и йодидом скандия все три аниона соли связывают молекулярный йод с образованием комплексов Sc(XI₂)₃·L_p (где X – галогенид-ионы, L – молекула ТБФ). Присоединение четвертой молекулы йода может быть объяснено образованием сольваторазделенной пары с последующей ее электролитической диссоциацией по реакциям (2.1) и присоединением второй молекулы йода к аниону $[XI_2]^-(2.2)$.

$$\operatorname{Sc}(\operatorname{XI}_2)_3 \cdot \operatorname{L}_p + \operatorname{L} \leftrightarrow [\operatorname{Sc}(\operatorname{XI}_2)_2 \cdot \operatorname{L}_{p+1}]^+ [\operatorname{XI}_2]^- \leftrightarrow [\operatorname{Sc}(\operatorname{XI}_2)_2 \cdot \operatorname{L}_{p+1}]^+ + [\operatorname{XI}_2]^-$$
(2.1)

Значительная электролитическая диссоциации продуктов извлечения установлена по данным измерений электропроводности экстрактов. В качестве примера рисунке 10 приведены данные изменению удельной на по электропроводности раствора ScBr₃ в ТБФ в зависимости от концентрации молекулярного йода. Из этих результатов видно, что с ростом концентрации молекулярного йода удельная электропроводность возрастает, достигая величины 380 мкСм/см при концентрации бромида скандия 0,098 моль/л. Перегиб зависимости отвечает образованию комплекса с отношением бромид скандия - йод равном 1 к 1.



Рисунок 10 – Зависимость удельной электропроводности в растворе ScBr₃ в ТБФ от концентрации добавок I₂ (C_{ScBr3} = 0,098 моль/л)

Полученные значения электропроводности близки к данным измерений в системах с хлоридом скандия и соизмеримы с электропроводностью водных растворов, что подтверждает высокую степень диссоциации продуктов экстракции в органической фазе. Дальнейший рост электропроводности обусловлен последующей сольватацией бромидов скандия с образованием комплексов более сложного состава.

Установлено, что коэффициенты распределения йодида скандия в условиях далеких от насыщения органической фазы велики и достигают 10³. Это создает перспективы для решения проблемы извлечения скандия из растворов с низким солевым фоном, если только экстрагент при переходе к йодидам не теряет селективности по отношению к скандию.

В таблице 3 приведены предварительные данные по коэффициентам распределения и разделения Sc^{3+}/M^{n+} для различных ионов из разбавленных растворов в системах «ТБФ-I₂- MI_n- MCl_n». Концентрация каждой из солей в исходном растворе составляла около 0,002 моль/л. Экстракция проводилась 80% растворами ТБФ с добавками йода различной концентрации при равном отношении хлорид- и йодид ионов в водном растворе (условия дефицита йодид-иона). Если сравнивать эти результаты с полученными ранее данными для хлоридных систем, то можно видеть, что по ряду элементов селективность извлечения скандия снизилась. Это, в первую очередь касается щелочных и щелочноземельных металлов. В то же

время, на несколько порядков снизилось извлечение железа(3+), что обусловлено, видимо, его гидролизом. По отношению к редким и цветным металлам селективность сохранилась на достаточно высоком уровне.

Несмотря на значительное подавление извлечения скандия за счет конкурирующих процессов экстракции других металлов величина коэффициентов распределения остается достаточно высокой, что создает возможность извлечения скандия в отсутствии высаливателей. Однако при этом возникает проблема реэкстракции и регенерации экстрагента. Для ее решения можно использовать конкурирующий процесс извлечения соответствующих минеральных кислот по реакции (2.3).

$$3H^{+}_{(B)} + [Sc(I_3)_2 \cdot L_{p+1}][I_3]_{(0)} \leftrightarrow Sc^{3+}_{(B)} + 3L \cdot HI \cdot I_{2(0)} + (p-2)L_{(0)}.$$
(2.3)

В этом случае достигается не только реэкстракция скандия из органической фазы, но и возврат в экстракционный цикл дорогостоящего йодида.

Для оценки возможности реализации такого процесса изучена экстракция галогенводородных кислот смесями ТБФ и йода.

Таблица 3 - Коэффициенты распределения и разделения Sc^{3+}/M^{n+} для различных ионов при экстракции из разбавленных растворов в системах «ТБФ-I₂- MI_n- MCl_n»

p		I		P ***					<u>II</u>
C ₁₂ , M	0	0,1	0,12	0,15	C ₁₂ , M	0	0,1	0,12	0,15
$\mathbf{M}^{\mathbf{n}+}$	$lg D_M^{\overline{n^+}}$				$\mathbf{M}^{\mathbf{n}+}$	$lg\beta_{Sc}^{3+}/N$	n+ [
Sc ³⁺	-1,69	0,20	0,30	0,36		0,00	0,00	0,00	0,00
Li ⁺	-2,00	1,25	0,99	0,84		0,31	-1,05	-0,69	-0,48
Na ⁺	-1,80	0,56	0,59	0,61		0,11	-0,36	-0,29	-0,25
Mg^{2+}	-0,85	0,17	0,20	0,34		-0,84	0,03	0,10	0,02
Al^{3+}	-1,92	-0,76	-0,78	-0,42		0,23	0,96	1,08	0,78
K^+	-1,84	-0,08	0,02	0,11		0,15	0,28	0,28	0,25
Ca ²⁺	-2,00	-0,26	0,13	0,25		0,31	0,46	0,17	0,11
VO^{2+}	-2,70	-1,40	-1,64	-1,30		1,01	1,60	1,94	1,66
Cr^{3+}	-2,45	-0,95	-0,84	-0,84		0,76	1,15	1,14	1,20
Mn^{2+}	-2,73	-0,26	-0,18	-0,11		1,04	0,46	0,48	0,47
Fe ³⁺	-1,89	-0,73	-0,61	-0,48		0,20	0,93	0,91	0,84
Co^{2+}	-3,42	-0,74	-0,68	-0,61		1,73	0,94	0,98	0,97
Ni ²⁺	-2,53	-0,87	-0,81	-0,75		0,84	1,07	1,11	1,11
Zn^{2+}	-0,74	-0,09	-0,08	0,48		-0,95	0,29	0,38	-0,12
Ga ³⁺	-3,41	-1,59	-1,53	-1,29		1,72	1,79	1,83	1,65
Rb^+	-3,15	-1,01	-0,81	-0,74		1,46	1,21	1,11	1,10
Sr ²⁺	-2,90	-0,95	-0,88	-0,76		1,21	1,15	1,18	1,12
Y^{3+}	-3,76	-1,90	-1,79	-1,67		2,07	2,10	2,09	2,03
Cd	0,75	-0,35	-0,29	-0,24		-2,44	0,55	0,59	0,60
In ³⁺	-0,07	0,99	1,06	1,10		-1,62	-0,79	-0,76	-0,74
Cs ⁺	-3,11	-1,02	-0,96	-0,88		1,42	1,22	1,26	1,24
Ba ²⁺	-2,08	-0,33	-0,34	0,16		0,39	0,53	0,64	0,20
$\Sigma^* Ln^{3+}$	-3,67	-1,65	-1,54	-1,42		1,98	1,85	1,84	1,78
*	для л	пантанои	дов пр	иведено	средне	е значе	ение; р	азличия	в ИХ

экстрагируемости не превышают 0,25 единиц от приведенного среднего значения

Исследование экстракции галогенводородных кислот и конкурирующего извлечения скандия в этих системах

Проведены исследования по экстракции йодистоводородной, бромистоводородной и соляной кислот смесью трибутилфосфата и молекулярного йода.

Изотермы экстракции кислот 80% ТБФ в гептане с добавками молекулярного йода приведены на рисунке 11. Из полученных данных видно, что по HBr экстрагируемости кислоты располагаются В ряду: HC1 < < HI, В энергии гидратации увеличения соответствии с уменьшением анионов И устойчивости анионных комплексных соединений.



Рисунок 11 – Изотермы экстракции 1- HI, 2 – HBr, 3 – HCl 80% ТБФ в гептане с добавкой 0,15 моль/л I₂

На изотермах для HBr и HCl достаточно явно виден перегиб при достижении концентрации кислот в органической фазе близкой к 0,075M, что отвечает 50% от общего содержания йода в системе и образованию комплекса L_p ·HX·(I₂)₂ при избыточном содержании йода. В пределе по данным насыщения органической фазы образуются моносольваты типа L_p ·HX·I₂.

Сравнение экстрагируемости кислот и солей скандия показывает, что величины коэффициентов распределения кислот почти на 2 порядка выше коэффициентов распределения солей скандия. Это позволяет эффективно реэкстрагировать скандий из органической фазы. Причем для йодидных систем процесс извлечения скандия можно проводить практически без потерь йодистоводородной кислоты, как представлено в упрощенном варианте (2.4, 2.5):

Экстракция из технологического раствора:

 $ScCl_{3(B)} + 3L \cdot HI_{3(0)} + (p-3)L_{(0)} \rightarrow 3HCl_{(B)} + Sc(I_3)_3 \cdot L_p.$ (2.4)

Реэкстракция раствором соляной кислоты:

 $3HCl_{(B)} + Sc(I_3)_3 \cdot L_p ScCl_{3(B)} + 3L \cdot HI_{3(0)}.$

(2.5)

Для этой системы даже в слабокислых растворах в водную фазу переходит очень незначительное количество йодид-иона.

Таким образом, системы с йодистоводородной кислотой, когда йодид-ион в цикле экстракция-реэкстракция постоянно находится в органической фазе, принципиально не отличаются от систем с катионообменными экстрагентами (НА),

для которых экстракция и реэкстракция катиона Mⁿ⁺ описываются межфазной реакцией (2.6).

$$M^{n+}_{(B)} + nHA_{(0)} \leftrightarrow nH^{+}_{(B)} + MA_{n(0)}.$$
(2.6)

При катионообменной экстракции органическими кислотами имеет место стехиометрический межфазный обмен катионов водорода на катионы экстрагируемого металла. Это отражается на зависимостях величин коэффициентов распределения металла D_{Mn+} от pH растворов (2.7), вытекающих из записи константы межфазного равновесия (2.6). Уравнение записано без учета коэффициентов активности компонентов реакции.

 $lgD_{Mn+} = (lgK_{ex(27)} + n \cdot lgC_{HA(o)}) + n \cdot pH.$ (2.7)

В условиях, когда концентрация экстрагента изменяется слабо, логарифмическая зависимость коэффициентов распределения металла линейно зависит от pH раствора, а тангенс ее угла наклона определяется зарядом экстрагируемого металла. Это наиболее характерная закономерность процесса, отражающая стехиометрию межфазного процесса.

При извлечении скандия кислой формой экстрагента L_p·HI_{3m(o)} процесс катионообменного извлечения запишется в виде реакции (2.8).

 $Sc^{3+}_{(B)} + 3L \cdot HI_{3m(0)} + (p-3)L \leftrightarrow 3H^{+}_{(B)} + Sc(I_3)_3 \cdot L_p.$ (2.8)

Соответственно, извлечение скандия будет зависеть от кислотности раствора, а именно, увеличиваться с ростом pH. Это действительно имеет место (рисунок 12). Как видно из полученных данных, с ростом pH раствора извлечение скандия возрастает. В то же время тангенс угла наклона полученной зависимости, отвечающий стехиометрическим коэффициентам межфазного катионного обмена, должен быть близок к 3 лишь в кислой области pH при небольших коэффициентах распределения скандия. При увеличении D_{Sc} тангенс угла наклона значительно снижается. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, некоторым снижением концентрации экстрагента по мере перехода скандия из водного в органический раствор. Во-вторых, сложным характером процесса, когда в системе наряду с катионным межфазным обменом имеет место межфазный переход солей скандия в виде ScCl₃ и ScI₃. В третьих, при pH выше 2,5-3 наблюдается заметный гидролиз катионов скандия в водной фазе с образованием [Sc(OH)]²⁺ и [Sc(OH)₂]⁺ с константами устойчивости $lg\beta_1$ и $lg\beta_2$ равными 9,96 и 8,97, соответственно [17].

Другой важной характеристикой процесса является влияние концентрации экстрагента (L·HI₃) на извлечение скандия. Для исследования этого фактора получены зависимости коэффициентов распределения скандия от pH растворов при различных концентрациях HI₃ в органической фазе (рисунок 13 (а)). Затем по этим данным определялись значения lgD_{Sc} при определенных значениях pH растворов. Соответствующая зависимость lgD_{Sc} от $lgC_{HI3(o)}$ для pH=2,55 приведена на рисунке 13 (б).



Рисунок 12 – Зависимость lgD_{Sc3+} от pH раствора при экстракции сольватом ТБФ и комплексной кислоты HI₃

Согласно уравнению реакции экстракции (2.9) она должна быть линейной, а тангенс угла наклона соответствовать заряду экстрагирующегося катиона металла -3. Однако наклон зависимости оказался значительно ниже ожидаемой величины. Для катионообменной экстракции, как правило, имеет место обратное явление - его превышение, нередко связанное с самоассоциацией ионных экстрагируемых соединений. В данном случае, судя по снижению тангенса угла наклона зависимости, скорее всего, наблюдается значительная самоассоциация исходного экстрагента L·HI₃, сопровождающаяся, кроме того, заметной электролитической диссоциацией.



a) зависимости lgD_{Sc} от pH растворов при различных концентрациях L·HI_{3 (o)} б) зависимость lgD_{Sc} от lgC_{L·HI3 (o)} при pH = 2,55

Рисунок 13 – Влияние концентрации экстрагента (L·HI₃) на извлечение скандия

Выводы по подразделам

Исследована экстракция бромидов и хлоридов скандия смесью ТБФ и молекулярного йода. Установлено, что добавки йода на несколько порядков повышают коэффициенты распределения этих солей скандия. Извлечение возрастает в ряду: $ScCl_3 < ScBr_3 < ScI_3$, в соответствии с ростом устойчивости комплексных соединений йода с галогенид-ионами и снижением их гидро-фильности. Аналогично хлоридным соединениям, бромидные и йодидные в органической фазе в значительной степени диссоциируют на ионы. Отличия проявляются в степени сольватации галогенидов молекулярным йодом. Так, если для хлоридов скандия анионы во внутренней координационной сфере комплекса не сольватированы молекулами йода, то для бромидов и йодидов все анионы соль-ватированы. Это в целом обусловливает повышение сольватного числа с 2 до 4.

Наиболее перспективна для практического использования экстракция скандия в виде йодидов, которые извлекаются смесями ТБФ с йодом с высокими коэффициентами распределения без добавления в водный раствор высаливателей. Определен ряд экстрагируемости иодидов различных металлов в этих системах. Установлено, что при переходе от извлечения хлоридов к йодидам селективность извлечения скандия уровне. высоком Галогенводородные сохраняется на достаточно кислоты экстрагируются лучше солей в широком диапазоне концентраций. Это позволяет использовать конкурирующую экстракцию галогенводородных кислот для реэкстракции скандия из экстрактов йодида скандия с минимальными потерями йода с водными растворами.

Оценка возможности получения бромида калия при экстракции из хлоридно-кальциевых природных рассолов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода

Полученные данные по исследованию экстракции галогенводородных кислот смесями ТБФ и йода представляют интерес для решения другой проблемы – извлечения брома из природных вод и рассолов. Эта проблема также попутно рассмотрена на этом этапе исследований.

Нами ранее был предложен процесс прямого экстракционного извлечения бромида кальция из природных хлоридно-кальциевых рассолов экстракцией смесями трибутилфосфата И молекулярного йода [18-20]. Основной проблемой рассматриваемого процесса являются низкие концентрации бромида кальция в реэкстрактах. В настоящей работе рассмотрен вариант извлечения брома из рассолов в виде бромистоводородной кислоты вместо кальциевой соли. Это может быть достигнуто добавлением в систему соляной кислоты на стадиях извлечения бромидов из рассолов и промывки экстрактов. В этом случае появляется возможность получать достаточно концентрированные бромидные реэкстракты обработкой органической фазы щелочными или карбонатными растворами с получением востребованных бромидов натрия или калия.

Как показано выше (рисунок 11), по экстрагируемости кислоты располагаются в ряду HCl< HBr< HI, в соответствии с уменьшением энергии гидратации анионов и

126

ростом устойчивости комплексов с йодом. Коэффициенты разделения этих галогенводородных кислот весьма высоки, что может обеспечить их эффективное разделение в противоточном процессе.

(2.9)

В общем виде процесс можно записать в виде реакции (2.9).

 $H^{+}_{(B)} + X^{-}_{(B)} + mL \cdot I_{2(0)} + (p-m)L_{(0)} \leftrightarrow (L)_{p} \cdot (HI) \cdot (I_{2})_{m(0)}.$

Одной из особенностей извлечения солей смесями ТБФ с йодом является значительная электролитическая диссоциация продуктов экстракции в органической фазе. В этом системы с бромистоводородной кислотой существенно не отличаются от предыдущей. Так, при добавлении к растворам HBr в ТБФ молекулярного йода электропроводность раствора резко возрастает до достижения приблизительно эквимолярного отношения HBr и I_2 . Извлечение HBr увеличивается с ростом концентрации йода и ТБФ.

Рассмотрены два варианта процесса извлечение брома из хлоридно-кальциевых рассолов с последующим его концентрированием в реэкстрактах. В первом из них, с целью подавления извлечения солей металлов (в основном хорошо извлекаемого кальция) водный раствор подкисляли соляной кислотой. Во втором, кислоту использовали на стадии отмывки экстрактов от металлов. Далее проводили реэкстракцию бромида обработкой щелочными растворами с контролем конечной рН раствора для предотвращения вымывания йода из органической фазы.

В таблице 4 представлены некоторые данные по экстракционному замещению кальция в органической фазе катионами водорода на стадии извлечения бромид-иона (первый вариант процесса). Результаты показывают, что при высоком содержании хлорида кальция в водном растворе (2,5 моль/л), характерном для природных хлоридно-кальциевых рассолов, добавление в водную фазу даже заметного избытка кислоты не обеспечивает эффективного вытеснения катионов кальция в водный раствор.

Таблица 4 - Влияние кислотности водной фазы на замещение кальция из органической фазы.

Условия экстракции: О:В=1:1; орг. фаза: ТБФ-30%, ДБФ -20% в гептане, I₂ - 0,2 моль/л; водная фаза: CaCl₂ -2,5 моль/л, HBr_(исх) от 0 до 0,15 моль/л

С _{Н+(в)} , моль-экв/л	0	0,032	0,066	0,105	0,142
С _{Н+(о)} , моль-экв/л	0	0,018	0,034	0,045	0,058
С _{са2+(о)} , моль/л	0,062	0,06	0,056	0,053	0,05

В этом случае для решения задачи представляется более эффективным другой вариант процесса. Для получения необходимых параметров процесса экстрагент насыщали хлоридом кальция и контактировали с водными растворами, содержащими HCl и HBr, моделируя процесс разделения галогенидов на стадии отмывки экстрактов кислотой. Результаты извлечения и разделения компонентов системы приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Некоторые показатели отмывки кальция и хлоридов из бромидных экстрактов

Условия экстракции: О:В=10:3; орг. фаза: насыщенный хлоридом кальция (2,5 моль/л) раствор ТБФ-30%, ДБФ -20% в гептане, I₂ - 0,15 моль/л; водная фаза: (С_{НВг}+С_{НСI})=0,45 моль/л, С_{НВг}/С_{НСI} – var

Исх. водный	C _{HCl} , моль/л	0,4	0,35	0,3	0,25
раствор	С _{НВг} , моль/л	0,05	0,1	0,15	0,2
Водный	Cl ⁻ _(в) , моль/л	0,71	0,70	0,69	0,60
раствор после	С _{НВг(в)} , моль/л	~0,0005	0,00125	0,0034	0,022
промывки	С _{Са2+(в),} моль/л	0,22	0,22	0,22	0,19
Орг. раствор	C _{HCl} , моль/л	0,038	0,0262	0,0142	~0,008
после	С _{НВг} , моль/л	0,015	0,0296	0,044	0,0534
промывки	С _{Са2+(о)} , моль/л	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Общие	D _{Br}	30,00	23,68	12,94	2,43
параметры	D _{Cl-}	0,053	0,037	0,021	0,013
процесса	β _{Br/Cl}	~500	637	625	~200

Как видно из этих данных, в режиме промывки экстракта кальций за одну ступень практически полностью вытеснялся в водную фазу, а коэффициент разделения Br⁻/Cl⁻ превышал 500, что создает большие перспективы получения бромидной продукции практически любой заданной чистоты по хлорид-иону при небольшом числе ступеней противоточной экстракции.

При обработке экстрактов щелочными реагентами, например, гидроксидами или карбонатами щелочных металлов, в области конечных значений pH 6-7 бромистоводородная кислота перейдет в соответствующую соль практически по необратимой реакции (2.10) или (2.11). В этой связи показатели реэкстракции образующейся соли MBr водой будут определяться константой равновесия межфазной реакции (2.12).

$$L_{p} \cdot HBr \cdot (I_{2})_{m(0)} + M^{+}_{(B)} + OH^{-}_{(B)} \to L_{p} \cdot MBr \cdot (I_{2})_{m(0)} + H_{2}O.$$
(2.10)

 $2L_{p} \cdot HBr \cdot (I_{2})_{m(0)} + 2M^{+}_{(B)} + CO_{3}^{-}_{(B)} \rightarrow 2L_{p} \cdot MBr \cdot (I_{2})_{m(0)} + H_{2}O + CO_{2}.$ (2.11)

 $L_{p} \cdot MBr \cdot (I_{2})_{m(o)} \leftrightarrow M^{+}_{(B)} + Br_{(B)} + mL \cdot I_{2(o)} + (p-m)L_{(o)}.$ (2.12)

Параметры процесса можно оценить по изотермам экстракции бромидов металлов исследуемым экстрагентом. В качестве примера на рисунке 14 приведены данные межфазного распределения востребованного бромида калия для смеси 30% ТБФ и 0,15 моль/л йода. Полученные данные показывают, что бромид калия извлекается из растворов в отсутствии высаливателя достаточно слабо.

Максимальная величина коэффициентов распределения соли на начальном участке изотермы близка к 0,1, что позволяет приблизительно в 10 раз сконцентрировать бромид в реэкстракте по сравнению с содержанием его в органической фазе при противоточной реэкстракции.



Рисунок 14 – Изотерма экстракции бромида калия смесью 30% ТБФ 20%, ДБФ, 0,15М I₂ в гептане

Учитывая также возможность повышения концентрации бромида В органической фазе в 1,5 -2 раза экстракции общая степень на стадии концентрирования брома может быть достигнута в 15-20 раз по отношению к исходному природному рассолу. В этом процессе кислотная противоточная отмывка экстрактов от различных соэкстрагирующихся катионов металлов с реэкстракцией растворами гидроксида калия или поташа позволит получить бромид калия высокой степени чистоты.

Выводы по подразделу

Установлено, что для ТБФ с добавками йода наблюдается не только селективное экстракционное извлечение галогенидов скандия (подразделы 2.1 и 2.2), но также высокие коэффициенты разделения галогенид анионов при извлечении галогенводородных кислот. Для пары бромид/хлорид они достигают 500. Это создает перспективы для усовершенствования процесса извлечения брома из природных вод и рассолов. Разработан вариант процесса, позволяющий в противоточном режиме извлечь бромид из хлоридно-кальциевых рассолов смесями ТБФ и йода, удалить из экстрактов примеси соэкстрагирующихся катионов металлов солянокислой промывкой и сконцентрировать бром в 15-20 раз по отношению к исходному природному рассолу обработкой органической фазы растворами гидроксида или карбоната калия.

Раздел 3. Выбор эффективных смесей бинарных экстрагентов для разделения РЗМ. Руководитель раздела к.х.н. С.Н. Калякин

Бинарная экстракция неорганических солей лантаноидов (*LnB*₃) может быть описана следующим уравнением (3.1) основной гетерогенной реакции (без учета специфических взаимодействий в органической фазе, в частности, процессов сольватации):

 $Ln^{3+}_{(aq)} + 3B_{(aq)} + 3NR_xH_{(4-x)}A_{(o)} \iff LnA_{3(o)} + 3NR_xH_{(4-x)}B_{(o)},$ (3.1) где $R_xNH_{(4-x)}A$ – бинарный экстрагент, (соль, образованная амином $R_xNH_{(3-x)}$ и органической кислотой HA), символы (о) и (аq) обозначают принадлежность компонентов к органической и водной фазам, соответственно. Переход катиона и аниона экстрагируемой неорганической соли является сопряженным и обратимым, соответственно, реэкстракция может быть проведена водой. Отмеченная особенность бинарной экстракции обеспечивает возможность создания новых, экономически эффективных технологий разделения РЗМ. Например, в противоточных экстракционных каскадах на участках экстракции и реэкстракции возможно на порядок уменьшить расход минеральных оснований и кислот.

На предыдущем этапе проекта (промежуточный отчет 2017 № АААА-Б18-218053190012-8, раздел 3) проведены систематические исследования различных бинарных экстрагентов и их смесей, полученных из стехиометрической композиции катионнообменных (Cyanex 272, ЕНЕНРА, DEHPA, каприновая кислота) и анионообменных (ДОА, ТОА) экстрагентов. При выборе составов для дальнейших исследований В качестве критериев использованы следующие: высокие коэффициенты разделения РЗМ ($\beta_{Ln1/(Ln2)}$); отсутствие осадков при насыщении органической фазы металлами; близкие к 1 коэффициенты распределения (D_{1n}) для РЗМ средней группы (наиболее востребованной) при рН 4-7. По совокупности параметров для исследований выбраны два экстрагента: бинарный экстрагент ЕНЕНРА/ТОА плюс сольватирущая добавка - нитрат ТОА (NR₃HNO₃); бинарный экстрагент DEHPA/TOA плюс NR₃HNO₃. Таким образом, в отчетном этапе основной целью являлось исследование выбранных экстракционных систем в широком диапазоне соотношения компонентов и концентраций, их количественное описание, для последующего расчета системы противоточных экстракционных каскадов разделения РЗМ.

Форма изотерм экстракции $Ln(NO_3)_3$ (рисунок 15) из нейтральных водных растворов растворами ЕНЕНРА-триоктиламин (NR_3HA) в органическом разбавителе качественно соответствует процессу излечения неорганической соли по механизму бинарной экстракции (уравнение 3.1): изотермы экстракции линейны (рисунок 15, кривая 2) на начальном участке (в области большого избытка экстрагента, при отсутствии высаливающих добавок в водной и органической фазе); введение в водную или органическую фазу исходных или конечных продуктов реакции (высаливающих добавок) смещает химическое равновесие. Для экстракционной системы $Ln(NO_3)_3 - NR_3HA$ наблюдаются: значительное повышение D_{Nd} при введении одноименного аниона (NO_3 ⁻, натриевая соль) в водную фазу (рисунок 15, кривая 1); уменьшение D_{Nd} при введении NR_3HNO_3 в органическую фазу (рисунок 15 кривые 3, 4).

При бинарной экстракции солей pH водной фазы изменяется мало (в отличие от катионообменной). Для исходного водного раствора 0,01 М $Nd(NO_3)_3$ начальное значение pH 5,2, для равновесных растворов соответствующих изотермам (рисунок 15) в диапазоне 4,2-4,3.



С(ТОА/ЕНЕНРА) 0.2 М, pH 4.3, разбавитель толуол. Точки – экспериментальные данные, кривые – модельные данные.

1 - $C(NaNO_3)_{(aq)}$ 0,01 M, 2 - $C(NR_3HNO_3)_{(o)}$ 0 M, 3 - $C(NR_3HNO_3)_{(o)}$ 0,055 M, 4 - $C(NR_3HNO_3)_{(o)}$ 0,105 M.

Рисунок 15 - Изотермы экстракции *Nd*(*NO*₃)₃ бинарными экстрагентами на основе ЕНЕНРА и ТОА, содержащими различную концентрацию нитрата триоктиламина

Для бинарных экстрагентов ЕНЕНРА ТОА и DEHPA TOA $D_{Ln(NO3)3}$ мало зависит от pH в диапазонах 4.6-6.2 и 4.0-6.2, соответственно. В области больших значений pH уменьшение D_{Ln} , по-видимому, обусловлено образованием в водной фазе гидроксокомплексов (например, $Ln(OH)(NO_3)_2$). В области меньших значений pH происходит конкурирующая экстракция минеральной кислоты (по механизму бинарной экстракции) (уравнения 3.2, 3.3):

$$H^{+}_{(aq)} + NO_{3(aq)} + 2NR_{3}HA_{(o)} \iff NR_{3}H(HA_{2})_{(o)} + NR_{3}HNO_{3(o)}, \tag{3.2}$$

$$2H_{(aa)}^{+} + 2NO_{3(aa)}^{-} + 2NR_{3}HA_{(a)} \iff (HA)_{2(a)} + 2NR_{3}HNO_{3(a)}.$$
(3.3)

Область pH наиболее резкого изменения D_{Nd} соответствует *pKa* катионообменных экстрагентов. Образующийся в ходе реакции 3.2 продукт ($NR_3H(HA_2)$) так же может являться бинарным экстрагентом для $Nd(NO_3)_3$, а ($HA)_2$ – катионообменым экстрагентом. Поэтому в сильно кислой области экстракция солей лантаноидов бинарными экстрагентами не отличатся от обычной катионообменной экстракции. Однако возможно уменьшение D_{Ln} за счет эффектов сольватации ($HA)_2$ солями аминов. При низких значениях D_{Ln} необходимо учесть параллельную экстракцию неорганических солей по сольватационному механизму (уравнение 3.4):

$$Ln^{3+}_{(aq)} + 3NO_{3(aq)} + nNR_3HNO_{3(o)} \iff [Ln(NO_3)_3] \cdot (NR_3HNO_3)_{n(o)}.$$
(3.4)

При высоких концентрациях Ln в органической фазе коэффициент распределения (D_{Ln}) уменьшается – изотерма выходит на плато в область насыщения экстрагента. Оценка предельной концентрации металла в органической фазе ($^{max}C_{Ln_o}$) проведена на основе линейных зависимостей, типичных для области насыщения изотерм (3.5):

$$C_{Ln_{o}}^{-1} = k \cdot C_{Ln_{aq}}^{-1} + {}^{Max}C_{Ln_{o}}^{-1} .$$
(3.5)

Соотношение общей концентрации экстрагента и $^{Max}C_{Ln_o}$ находится в промежутке от 2.8 до 3.0, что удовлетворительно согласуется со стехиометрическим коэффициентом 3 при $NR_3HA_{(o)}$ для уравнения (3.1). По-видимому, небольшое превышение содержания Ln в органической фазе над

стехиометрическим обусловлено дополнительной (параллельной) экстракцией Ln по сольватному механизму (уравнение 3.4).

Для экстракционных систем Nd(NO₃)₃ – NR₃HNO₃ – EHEHPA/TOA (DEHPA/TOA) оценен тип комплексов Nd, образующихся в органической фазе, на спектров поглощения Nd^{3+} В области 550-620 основе исследования HM. «гиперчувствительному» (к координационному окружению соответствующей металла) электронному переходу $4I_{9/2} \rightarrow 2, 4G_{7/2}; 5/2$. При концентрации Nd в органической фазе, соответствующей линейным участкам изотерм, форма полос поглощения Nd^{3+} для систем $Nd(NO_3)_3$ - NR_3HA - NR_3HNO_3 качественно повторяет спектры поглощения $Nd(HA_2)_3$ (рисунок 16, а), б), спектры 3, 4).

А



A

λ, нм





б)

a)	ნ)					
$1 - 0.04 M Nd(NO_3)_{3(aq)}$	$1 - 0.5M \text{ NR}_3 \text{HNO}_{3(o)} - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$					
2 - 0.02M Nd(NO ₃) _{3(aq)} +6M NaNO _{3(aq)}	2-50% TBP _(o) - Nd(NO ₃) ₃					
3 - 0,2M HDEHP/TOA, $0,1M$ NR ₃ HNO _{3(o)} -	3 - 0,2M HEHEHP/TOA, $0,1M$ NR ₃ HNO _{3(o)} -					
Nd(NO ₃) ₃	Nd(NO ₃) ₃					
$4 - 0.2M \text{ HDEHP}_{(0)} - \text{Nd}^{3+}$	4 - 1M HEHEHP _(o) - Nd ³⁺					
Рисунок 16 - Спектры поглощения соединений <i>Nd</i> ³⁺						

Нейтральные комплексы *Nd*³⁺ с различными анионными фосфорсодержащими лигандами (DEHPA, EHEHPA и др.), характеризуются октаэдрической координацией и идентичными спектрами поглощения. В экстракционной фазе, содержащей нитрат (без EHEHPA) нитратные комплексы триоктиламина неодима $([Nd(NO_3)_3] \cdot (NR_3HNO_3)_n))$ имеют другой вид спектра поглощения (рисунок16, б), спектр 1). Этот спектр очень похож на спектр нейтрального комплекса $[Nd(NO_3)_3]$ TBP. Таким образом, для исследованных смешанных бинарных экстрагентов не происходит координация Nd^{3+} с нитрат-ионом. Обнаруженные эффекты значительного повышения растворимости LnA_{3(o)} (до 0,5 моль/л) в присутствии $(NR_3HNO_3)_{(o)}$ по-видимому, с сольватационными связаны взаимодействиями и внешнесферной координацией.

Для рассматриваемых экстракционных систем характерен S-образный вид изотерм межфазного распределения РЗМ. Поэтому стандартные графические методы

для описания и расчета экстракции одновременно нескольких элементов, (рисунок 17) неудобны (в отличие от систем с линейными изотермами).

C_{Ln o}



С(ТОА/ЕНЕНРА) 0,2 М, С(*NR₃HNO₃*)₍₀₎ 0,105 М, разбавитель толуол, pH 5,0, O:B =1. Исходные концентрации пяти металлов в водной фазе равны.

Рисунок 17 – Изотерма совместного извлечения пяти нитратов РЗМ бинарным экстрагентом на основе ЕНЕНРА, ТОА, нитрата ТОА

Для количественного описания процесса бинарной экстракции может быть применен численный метод с решением системы нелинейных уравнений, описывающих равновесия с участием различных компонентов в гетерогенной системе. При этом необходимо учитывать дополнительные значимые взаимодействия в органической фазе, не включенные в уравнение 3.1. Соответственно важно выбрать компоненты органической фазы, которые преимущественно существуют в системе в широком диапазоне составов и концентраций, минимизировав набор значимых равновесных процессов (и констант их характеризующих).

На основании математического моделирования набора экспериментальных изотерм (для нитратов средних и легких РЗМ) установлено, что корректное описание экстракционных систем $Ln(NO_3)_3$ - NR_3HA - NR_3HNO_3 возможно при учете дополнительных взаимодействий: сольватации $LnA_{3(o)}$ нитратом амина и самоассоциации NR_3HNO_3 . С учетом процессов сольватации уравнение бинарной экстракции можно записать в виде:

 $Ln^{3+}_{(aq)} + 3NO^{-}_{3(aq)} + 3NR_{3}HA_{(o)} \iff LnA_{3}(NR_{3}HNO_{3})_{s(o)} + (3-ns)NR_{3}HNO_{3(o)},$ (3.6) где *ns* – число сольватации. Для количественного описания экстракционных систем предложено уравнение концентрационной константы бинарной экстракции (K_{bex}):

 $K_{bex} = ([Ln_{(aq)}^{3+}] \cdot [NO_{3(aq)}]^{3} \cdot \gamma_{\pm}^{4} \cdot [NR_{3}HA_{(o)}]^{3})^{-1} \cdot [LnA_{3}(NR_{3}HNO_{3})_{ns(o)}] \cdot [NR_{3}HNO_{3(o)}]^{(3-ns)}, (3.7)$ где γ_{\pm} - среднеионный коэффициент активности $Ln(NO_{3})_{3}$ в водной фазе (коэффициенты активности компонентов органической фазы включены в концентрационную константу). Используя константу димеризации (K_{dim}), возможно получить уравнение, связывающее равновесную и общую концентрации нитрата амина в органической фазе:

 $[NR_{3}HNO_{3(o)}] = 0.25 \cdot K_{dim}^{-1} \cdot ((1 + 8 \cdot K_{dim} \cdot C(NR_{3}HNO_{3(o)}))^{0.5} - 1).$ (3.8)

Для уточнения значений K_{bexLn} , K_{dim} , и *ns* для набора экспериментальных изотерм экстракции нитратов различных РЗМ минимизировали сумму квадратов разницы измеренных и расчетных значений коэффициентов распределения ($\Sigma(^{exp}D_{Ln} - ^{calc}D_{Ln})^2$). При допущении, что в ряду РЗМ легкой и средней групп постоянны

 K_{dim} =87,3 и ns=1. Пример модельных изотерм приведен на рисунке 15, K_{bexLn} , в таблице 6.

Набольшие различия экспериментальных и расчетных значений D_{Ln} наблюдаются в области насыщения изотерм. По-видимому, это связано с дополнительными механизмами экстракции (уравнение 3.4). Тем не менее, по нашему мнению, полученное описание изотерм для экстракционных систем $Ln(NO_3)_3$ - NR_3HA - NR_3HNO_3 позволяет моделировать поведение Ln для последующих расчетов противоточных экстракционных каскадов.

Таблица 6 - Коэффициенты разделения ($\beta_{Ln/Nd}$) и концентрационные константы бинарной экстракции ($L_{gK_{bexLn}}$) нитратов в ряду РЗМ, разбавитель толуол

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
EHEHPA/TOA	$\beta_{Ln/Nd}$	0,052	0,44	0,92	1,00	3,55	4,56	5,24	9,85	14,7
NR ₃ HNO ₃	LgK _{bexLn}	-0,62	3,08	4,38	4,51	6,71	7,15	7,39	8,49	9,18
DEHPA/TOA	$\beta_{Ln/Nd}$	0,078	0,39	0,83	1,00	6,79	6,98	7,03	8,71	13,4
NR ₃ HNO ₃	LgK _{bexLn}	-0,53	2,27	3,10	3,91	7,24	7,29	7,30	7,67	8,42

Выводы по разделу

Таким образом, для экстракционных систем $Ln(NO_3)_3$ - ЕНЕНРА/ТОА -NR₃HNO₃ и $Ln(NO_3)_3$ - DEHPA/TOA - NR₃HNO₃ , где Ln - La...Dy, разработано модельное описание, позволяющее в широком диапазоне составов и концентраций компонентов рассчитывать коэффициенты распределения и разделения P3M. Полученное количественное описание условий экстракции-реэкстракции P3M в смесях является базисом для расчета противоточных экстракционных каскадов их разделения и очистки с применением смешанных бинарных экстрагентов.

Раздел 4. Исследование основных закономерностей экстракции хлорида серебра из солянокислых растворов триизобутилфосфинсульфидом (Cyanex 471) в присутствии протонодоноров.

Руководитель раздела к.х.н. И.Ю. Флейтлих

Одним из перспективных направлений гидрометаллургической переработки свинцово-цинкового или медно-никелевого сырья является хлоридное выщелачивание. При этом в раствор совместно с другими металлами переходит серебро. Из полученных многокомпонентных растворов серебро необходимо извлекать, как с целью получения чистых продуктов, так и по экономическим соображениям.

Одним из эффективных методов извлечения является жидкостная экстракция. Наибольший интерес для данных систем представляют нейтральные серусодержащие органические соединения. Ранее нами было показано [21, 22], что для извлечения серебра из солянокислых растворов может быть использован дисульфид бис(2,4,4триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты, кроме того было обнаружено, что протонодонорных добавок (HR), введение В частности, алкилфенолов, В органическую содержащую дисульфид, фазу, приводит К существенному возрастанию экстракции.

Достаточно хорошие результаты по экстракции серебра, как с точки зрения эффективности извлечения, так и селективности по основным примесям [Fe(III), Cu(II) и Pb(II)] получены также в системах с коммерчески доступным экстрагентом - триизобутилфосфин сульфидом (TIBPS, Cyanex 471, L).

Нами представлены данные по экстракции серебра из солянокислых растворов триизобутилфосфинсульфидом в присутствии протонодонорных добавок. В качестве добавок использовались *н*-октиловый спирт, алкилфенолы различного строения, каприловая кислота, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Суапех 272), а также динонилнафталинсульфокислота(ДННСК).

Экспериментальная часть

Опыты по экстракции проводили путем механического перемешивания в пробирках или делительных воронках при температуре 22-25 °C. Изменение кислотности водных фаз осуществлялось добавлением в раствор различных количеств соляной кислоты. Время контакта фаз при экстракции и реэкстракции составляло 1 час. Отношение объемов водной и органической фаз равнялось 1:1. Если параметры менялись, это отмечено.

Определение серебра проводили в водной фазе, его содержание в органической фазе находили по разности между исходным раствором и конечной водной фазой. Содержание серебра и примесей в водных фазах анализировали методом атомноабсорбционной спектрофотометрии.

Регистрацию ИК спектров органических растворов осуществляли на ИК- Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000-400 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

Нами изучено влияние алкилфенолов на извлечение серебра Цианекс 471 в сравнении с октиловым спиртом. Экстракция серебра в присутствии 4-трет.бутилфенола (кривая 1) проходила намного эффективнее, чем со спиртом (кривая 2). Очевидно, это обусловлено образованием более прочных ассоциатов между молекулами фенола и исходного экстрагируемого соединения за счёт повышенной кислотности реагента и, соответственно, возрастания его протонодонорной способности. Действительно, кислотность 4-трет.бутилфенола (pK_a = 10,23) намного превосходила кислотность октилового спирта (рК_а = 19). Подтверждением вышесказанного служили результаты по экстракции хлорида серебра Цианекс 471 в присутствии 4-бром- и, особенно, 4-нитрофенолов (таблица 7): наблюдалась корреляция увеличение кислотности фенолов приводило к повышению коэффициентов распределения серебра.

На эффективности экстракции сказывалось также строение HR. На рисунке 18 (кривая 3) и в таблице 7 (№8) приведены данные по экстракции серебра Цианекс 471 в присутствии 2,6-бис(трет.бутил)фенола. В этой системе реализовались самые низкие коэффициенты распределения серебра. Очевидно, что в данном случае (кривая 3) проявлялись стерические эффекты при образовании экстрагируемого соединения. В 2,6-бис(трет.бутил) феноле объём орто-замещающих групп настолько велик, что

практически не позволял молекулам фенола и исходного экстрагируемого соединения сблизиться и образовать устойчивый ассоциат. Замена разветвлённых бутильных радикалов в молекуле фенола на менее объёмные (метил, циклогексил) приводила к уменьшению этих препятствий и, как следствие, способствовала возрастанию экстракции (таблица 7, №6 и 7).





Таблица 7 - Влияние фенолов различного строения на извлечение серебра Цианекс 471 из солянокислых растворов в толуоле

Водная фаза: 4 M раствор HCl. $CAg(B) \approx 0.93-0.96 \cdot 10^{-3} M (103,0 \text{ мг/л}).$

Органическая фаза: № 1 - 0,1М Цианекс 471

№ 2-4 – 0,1 М Цианекс 471 + 0,1 М алкилфенолов

№ 5-8 - 0,1 М Цианекс 471 + 0,5 М алкилфенолов

№9 - 0,1 М Цианекс 471 + 0,5 М октилового спирта

№	фенол	С _{Ад} , мг/л (в.ф.,	С _{Ад} ,мг/л	D _{Ag}	рКа
		после экстракции)	(орг)		
1	без фенола	28,74	74,16	2,58	
2	4-трет.бутилфенол	6,88	91,12	13,24	10,23
3	4-бром-фенол	5,88	97,02	16,5	9,36
4	4-нитро-фенол	2,94	99,96	34,0	7,15
5	4-трет.бутилфенол	3,69	94,31	25,56	10,23
6	2,6-диметилфенол	12,5	90,5	7,24	10,59
7	2-метил-6-	14,37	88,63	6,17	10,94
	циклогексилфенол				
8	2,6-бис(трет.бутил)фенол	26,25	78,25	2,98	11,7
9	октиловый спирт	17,0	86,0	5,06	19

По эффективности фенолов в качестве добавок при извлечении серебра с Цианекс 471 их можно расположить в следующий ряд: 4-нитро-фенол > 4-бром-фенол

> 4-трет- бутил фенол>2,6-диметилфенол > 2-метил-6-циклогексилфенол > 2,6бис(трет -бутил)фенол.

Представляет интерес рассмотрение в качестве добавок и других органических кислот (таблица 8).

Таблица 8 - Влияние органических кислот различного строения на извлечение серебра Цианекс 471 из солянокислых растворов в толуоле

Водная фаза (в.ф.): 4 М раствор HCl. CAg(в) ≈ 0,93-0,96•10⁻³ М (103,0 мг/л).

Органическая фаза (орг.ф.): № 1 - 0,1 М Цианекс 471 без добавок

№ 2-6 - 0,1 М Цианекс 471 + 0,5 М НК

N⁰	HR	С _{Ад} , мг/л (в.ф., после	С _{Ад} ,мг/л	D _{Ag}	рКа
		экстракции)	(орг.ф.)		
1	без добавок	28,74	74,16	2,58	
2	4-трет.бутилфенол	3,69	94,31	25,56	10,23
3	каприловая кислота	19,0	86,0	4,57	4,89
4	ди(2-этилгексил)	22,38	80,42	3,59	3,9
	фосфорная кислота				
5	Цианекс 272	28,13	70,67	2,51	5,7
6	ДННСК	1,13	95,97	84,93	$\approx 0,6$

В системах с каприловой (№3), ди(2-этилгексил)фосфорной (№4) и бис(2,4,4триметилпентил)фосфиновой (Цианекс 272) (№5) кислотами коэффициенты распределения серебра существенно меньше, чем в присутствии 4-трет. бутилфенола (№2), несмотря на то, что кислотность этих реагентов много выше, чем у последнего. Низкая активность каприловой и фосфорорганических кислот объяснялась склонностью этих реагентов к самоассоциации и образованию устойчивых димеров в органической фазе, что делало эти кислоты «инертными» и в значительной мере препятствовало сольватации экстрагируемого комплекса серебра.

Коэффициенты извлечения серебра в присутствии динонилнафталинсульфокислоты намного выше, чем с 4-трет.бутилфенолом. Очевидно, что такое сильное увеличение экстракции в системе с сульфокислотой обусловлено высокой кислотностью ДННСК, р K_a равно $\approx 0,6$.

По эффективности кислот в качестве добавок при экстракции серебра их можно расположить в ряд: ДННСК > 4-трет.бутилфенол >каприловая кислота> Д2ЭГФК >Цианекс 272.

Полученные данные позволили сделать вывод об основных причинах, влияющих на извлечение серебра Цианекс 471 в присутствии HR - величина константы кислотной диссоциации HR; стерические эффекты при образовании экстрагируемого комплекса; самоассоциация молекул HR (для каприловой и фосфорорганических кислот).

Система Цианекс 471(L) + 4-трет.бутилфенол рассмотрена нами более подробно. Известно, что в достаточно концентрированных хлоридных растворах серебро присутствует, преимущественно, в анионных формах, [AgCln]n-1, где n=2-4.

Соответственно, экстракцию серебра из хлоридных растворов триизобутил-фосфин сульфидом и мономерной формой фенола можно записать в виде уравнения (4.1):

 $[AgCl_n]_{aq}^{n-1} + sL_{(\text{org})} + \text{mHR}_{\text{MOH} \cdot (0)} \leftrightarrow [AgCl \cdot sL \cdot \text{mHR}]_{(\text{org})} + (n-1)Cl_{(aq)}^{-1}$ (4.1)

По зависимостям $\log D_{cm.k}$ - $f(\log C_L)$ и $\log D_{cm.k}$ - $f(\log C_{mon})$ можно определить количество молекул экстрагента (s) и алкилфенола (m), входящих в состав экстрагируемого комплекса ($D_{cm.k}$ —коэффициент распределения смешанного комплекса, C_L , C_{mon} – концентрации Цианекс 471 и мономеров фенола в органической фазе, соответственно). В соответствии с полученными данными сольватное число s оказалось равно 2, а m = 1,что свидетельствует о вхождении двух молекул экстрагента (L) и одной молекулы фенола (HR) в состав экстрагируемого соединения. Данные, полученные в системах с ДННСК, также свидетельствует о вхождении одной молекулы ДННСК в состав экстрагируемого соединения.

С увеличением концентрации соляной кислоты в водной фазе извлечение серебра падало, что обусловлено комплексообразованием серебра в водной фазе, а также смещением равновесия (1) влево.

ИК- и ЯМР-спектры органических фаз однозначно доказывали наличие взаимодействия между исходным экстрагируемым соединением, [AgCl·2L], и 4третбутилфенолом, а именно между хлорид-ионом комплекса и протоном ОН-группы фенола (рисунок 19). Именно это взаимодействие приводит к возрастанию экстракции серебра Цианекс 471 в присутствии протонодонорной добавки.



1 - 0,15 М 4-*трет*.бутилфенола; 2 - 0,4 М Цианекс 471 + 0,15 М 4-*трет*.бутилфенола; 3 - 0,4 М Цианекс 471 + 0,15 М 4-*трет*.бутилфенола + 0,088 МАg.

Рисунок 19 - ИК-спектры органических фаз в четырёххлористом углероде

Таким образом, с учетом полученных данных, процесс экстракции серебра триизобутилфосфин сульфидом в смеси с HR обусловлен протеканием реакции по уравнению (4.2):

$$\left[AgCl_{n}\right]_{aq}^{n-1} + 2L_{(org)} + HR_{mon(org)} \leftrightarrow \left[AgCl \cdot 2L \cdot HR\right]_{org} + (n-1)Cl_{(aq)}^{-}.$$
 (4.2)

Экстракционная система Цианекс 471 + 4-*трет*.бутилфенол в толуоле (таблица 9) характеризуется высокой селективностью при выделении серебра из солянокислых растворов, ($\beta_{Ag/M}$ – коэффициент разделения серебра и других металлов)

Таблица 9 - Экстракция серебра из хлоридных растворов Цианекс 471 в смеси с 4*трет*.бутилфенолом в присутствии примесей

Органическая фаза: 0,2 М Цианекс 471 + 0,15 М 4-*трет*.бутилфенола в толуоле. Водная фаза: 2,0 М раствор HCl, содержащий: Ag (75,6 мг/л); г/л: Co (2,22), Ni (1,967), Cu (2,016), Zn (2,15), Fe(III) (1,917) и Na (1,78) в виде хлоридов.

	HC1	Ag	Ni	Cu	Со	Zn	Fe(III)	Na
В.ф., г/л	2,0 M	0,6 мг/л	1,95	2,00	2,20	2,13	1,9	1,75
Орг.ф., г/л		75,0 мг/л	0,017	0,016	0,02	0,019	0,017	0,03
D _{Ад и М}		125,0	0,0087	0,008	0,009	0,0089	0,009	0,017
$\beta_{Ag/M}$			14367,8	15625	13888,9	14045	13889	8352,9

Из изотермы экстракции серебра 0,2 М раствором Цианекс 471 в смеси с 0,15 М 4-*трет*.бутилфенолом в толуоле видно, что за три ступени экстракции при исходном содержании серебра в водной фазе 150 мг/л и отношении потоков водной и органической фазы (В:О) равном 7:1, извлечение серебра практически полное (рисунок 20).



Водная фаза: 4 М HCl, $C_{Ag(B)} - 130$ мг/л. Органическая фаза: 0,2 М Цианекс 471 + 0,15 М 4- *трет*.бутилфенола в толуоле; $V_B: V_{opr.} \neq const.$

Рисунок 20 - Изотерма экстракции серебра

При использовании тиомочевины достигается практически полная реэкстракция за одну ступень, с одновременным концентрированием серебра в реэкстракте (≥ 10) (таблица 10), что позволяет в дальнейшем выделять серебро из растворов известными методами, например, электролизом.

Таблица 10 -Реэкстракция серебра из смеси Цианекс 471 с 4-*трет*.бутилфенолом в толуоле раствором тиомочевины в серной кислоте.

Органическая фаза: 0,2 М Цианекс 471 + 0,15 М 4-трет.бутилфенола. С_{Ад(орг)} =585 мг/л. Водная фаза, реэкстрагент: 0,75 М тиомочевины + 0,5 М H₂SO₄

№	O:B	С _{Ад} , г/л (в.ф., после	С _{Ад} ,мг/л	Степень
		экстракции)	(орг.ф.)	реэкстракции, ε, %
1	1:1	0,59	1,50	99,7
2	2:1	1,22	2,85	99,5
3	5:1	2,87	3,87	99,3
4	10:1	5,82	4,90	99,2

Выводы по разделу

Выполнены исследования по экстракции хлорида серебра из солянокислых растворов триизобутилфосфинсульфидом (Цианекс 471, (L)) в присутствии протонодонорных добавок (HR), (алкилфенолов, а также органических кислот различного строения). Установлено, что введение HR в органическую фазу, содержащую Цианекс 471, во всех случаях приводит к повышению извлечения серебра – к синергетическому эффекту.

На основании анализа закономерностей межфазного распределения серебра с использованием данных ИК- и ЯМР-спектроскопии сделан вывод, что увеличение экстракции серебра Цианекс 471 в смеси с HR вызвано образованием экстрагируемого соединения состава [AgCl·2L·HR].

Показано, что с практической стороны для извлечения серебра из солянокислых растворов наибольший интерес представляют смеси Цианекс 471 с ДННСК и 4-алкилфенолами, в них наблюдаются наиболее высокие синергетические эффекты: $S \ge 10$ для 4-алкилфенолов и ≥ 50 для сульфокислоты, а также высокая селективность относительно металлов-примесей.

Раздел 5. Обогащение бедных промпродуктов аффинажного производства в автоклавных условиях. Руководитель раздела к.х.н. О.В. Белоусов

Образующиеся в результате переработки концентратов металлов платиновой группы компании ПАО «ГМК «Норильский никель» гидроксиды нитрования содержат незначительные, но все же заметные количества драгоценных металлов. В работе [23] отмечено, что гидроксиды нитрования (ГН) представлены большим количеством разнообразных химических соединений, главным образом, оксидами и гидроксидами неблагородных элементов. К преобладающим в осадках нитрования элементам можно отнести теллур (40-50%), свинец (5-20%), олово (5-20%), селен (2-5%). Количество других неблагородных примесей не превышает 2-3%. Содержание благородных металлов в осадках может достигать 0,2-1,0 %. Основными формами МПГ в данном продукте могут быть как неотмытые растворимые комплексы, так и соединения, сорбированные на гидроксидах меди, железа, теллура, селена, олова [24]. В работе [23] предложена технологическая схема переработки бедных промпродуктов, включающая промывку нитритными растворами для доизвлечения МПГ до остаточных содержаний 0,1-0,2%.

Среди гидрометаллургических процессов особое место занимают автоклавные технологии. В современной металлургии они относятся к одним из наиболее стремительно развивающихся и приобретают все большее значение при переработке сырья, содержащего цветные металлы, на этапах вскрытия руд, концентрирования и разделения компонентов [25, 26]. К неоспоримым преимуществам автоклавных технологий можно отнести интенсификацию процессов по сравнению с открытыми системами; отсутствие потерь ценных элементов; экологическую безопасность; эффективное использование реагентов; простоту стандартизации процессов.

Ранее нами в работах [27-29] показана эффективность обогащения различных концентратов платиновых металлов (КП-1, КП-2, КПП и КМСП) в автоклавных условиях, найдены условия, позволяющие количественно восстанавливать упорные к растворению соединения, например, оксид палладия. При этом были установлены параметры обогащения, которые позволяют предотвратить переход БМ в растворимую форму.

Цель настоящей работы заключалась в установлении возможности получения богатых концентратов благородных металлов из бедного сырья путем выщелачивания примесных элементов в автоклавных условиях.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в реакторах из нержавеющей стали versoclave Büchi AG (Швейцария) объемом 1 и 5 литров и в лабораторных титановых автоклавах со съемными фторопластовыми вкладышами объемом 150 мл, конструкция которых подробно описана в работах [27-29]. Химические реагенты, используемые в работе, имели квалификацию не ниже ч.д.а. В автоклав заливали 2,5 л 20% раствора NaOH, добавляли навеску HCOONa и исследуемый образец (до 1 кг), содержание основных составляющих в котором сведены в таблице 11.

Неблагородные элементы, масс. %								
Те	Pb	Sn Se .		As	Fe	Sb	Cu	
48,7	20,7	5,7 3,2		2,93 0,73		0,44	0,39	
Благородные металлы, масс. %								
Ag		Pd		Pt		Ru		
0,34		0,063		0,043		0,041		

Таблица 11 - Содержание основных элементов в исследуемых материалах

Включали перемешивание с помощью импеллерной мешалки (250-300 об/мин) и герметизировали реактор. Осуществляли нагрев до требуемой температуры и проводили гидротермальную обработку продукта в течение заданного времени. Далее охлаждали реактор до температуры 25°C. Реактор отключали нагрев, разгерметизировали и сливали пульпу и промывные воды через сливной вентиль реактора. Далее методом декантации отделяли осадок от раствора, промывали водой до нейтральной среды, обезвоживали на вакуумном фильтре и сушили при температуре 150°С. Дальнейшее обогащение полученного продукта проводили в растворах уксусной кислоты BO фторопластовом реакторе. Для ЭТОГО BO

фторопластовый реактор помещали навеску (до 50 г) образца, заливали заданный объем 6М уксусной кислоты с добавкой восстановителя, герметизировали автоклав и нагревали при постоянном перемешивании в термостате. После термостатирования в течение заданного времени автоклав охлаждали и разбирали. Осадок отделяли, промывали и сушили, как указано выше.

Содержание химических элементов в растворах определяли методами атомноабсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США).

Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем Hitachi TM-3000 электронном микроскопе с рентгеноспектральным микроанализатором Quantax 70 (Bruker, Германия). Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на спектрометре PANalytical AxiosmAX. Расчет концентраций проводился использованием уникального интегрированного Onmian с модуля для количественного безэталонного анализа, работающего по методу фундаментальных параметров.

Результаты и обсуждения

Одним из традиционных подходов к переработке бедных промпродуктов аффинажного производства является последовательная обработка водными растворами щелочей и кислот. Однако необходимо отметить, что БМ могут находиться как в растворимых, так и нерастворимых формах, а наличие растворенного кислорода может привести к частичному окислению БМ и, как следствие, их размазыванию по технологической схеме. Решить обозначенную проблему можно с использованием закрытых систем (автоклавов) и введением в систему восстановителей. Кроме того, подчеркнем, что для некоторых МПГ и их соединений, например, родия, иридия и рутения, обладающих кинетической заторможенностью в ряде процессов, в том числе и в реакциях восстановления до металлического состояния, повышение температуры свыше 100°С, представляется наиболее эффективным приемом. Показано, что при щелочной обработке в автоклавных условиях наблюдается глубокое разложение исследуемого материала, достигающее 94-96%. Полученные значения достигаются, главным образом, за счет растворения 99,5% теллура, более 95% селена и не менее 90 % свинца. Из других НБЭ менее эффективно в этих условиях извлекается в растворимую форму сурьма, от 50 до 75 % от исходного количества. Установлено, что при температуре 130°С и выше, после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия серебро и палладий количественно выделяются в твердой фазе. Иная ситуация наблюдается в случае платины и рутения, степень восстановления для соединений этих металлов за 90 минут не превышает 20 %. Увеличение количества восстановителя в системе повышает их содержание в осадке, однако скорость реакции восстановления невелика. Установлено, что при температурах свыше 180°С, после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия в маточном растворе методом МС ИСП драгоценные металлы не регистрируются. Таким образом, автоклавные условия весьма эффективны для концентрирования драгоценных металлов (ДМ) в твердой фазе. На рисунке 21 представлено изображение осадка после щелочной обработки.



Голубым цветом выделена локализация серебра и палладия, масс. %:Ag 2 – 10, Pd 1 – 5



Красным цветом выделена локализация платины, масс. %: Pt 1 – 8

Рисунок 21 - Электронно-микроскопические исследования осадка после щелочной обработки бедных промпродуктов аффинажного производства

Результаты рентгеноспектрального анализа показывают наличие в различных точках образца значительных количеств БМ, при этом их локализация, вероятно, свидетельствует об осаждении этих элементов на имевшихся зародышах соответствующих компонентов. Результаты анализа БМ в твердой фазе после щелочной обработки при температуре 180 °C представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Содержание БМ в твердой фазе после выщелачивания (180°С)

Благородные металлы, масс. %								
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au			
8,8	1,9	0,61	0,40	0,20	0,04			

По представленным результатам отметим, что в полученном образце надежно идентифицируются нерегистрируемые до выщелачивания рутений и золото. Согласно полученным данным, с увеличением температуры при контакте исследуемых материалов с растворами гидроксида натрия увеличивается степень растворимости свинца (с 90% до 94% при 130 и 180°С, соответственно).

Несмотря на высокую степень растворения свинца, в конечном продукте его содержание варьируется, в зависимости от условий обработки, от 40 до 50 масс.%. Поэтому более глубокое извлечение свинца является весьма важной задачей. В связи с этим апробирована возможность доизвлечения свинца уксусной кислотой. При этом создавали в системе восстановительные условия для предотвращения растворения драгоценных металлов. При воздействии уксусной кислоты на материалы, полученные при обработке бедных промпродуктов аффинажного производства щелочными растворения. На рисунке 22 представлено изображение осадка после щелочной и уксуснокислой обработок бедных промпродуктов аффинажного производства производства.



Голубым цветом выделена локализация палладия, масс. %: Pd 1 – 8 Pt 0.5 – 3



Зеленым цветом выделена локализация серебра, масс. %: Ag 10 – 50

Рисунок 22 - Электронно-микроскопические исследования осадка после щелочной и уксуснокислой обработок бедных промпродуктов аффинажного производства

Результаты рентгеноспектрального анализа показывают в различных точках полученных материалов значительные содержания серебра, палладия и платины. Согласно данным МС ИСП, в растворах уксуснокислого выщелачивания МПГ не обнаружены.

Содержание основных компонентов осадков, представленных в таблице 13, после последовательного щелочного и уксуснокислого выщелачивания в автоклавных условиях свидетельствует об эффективности предложенного способа.

Таблица 13 - Содержание основных элементов в исследуемых материалах

Неблагородные элементы, масс. %											
Те	Pb	Sı	n Se			As	Fe		Sb		Cu
6,0-8,0	22-28	2,0-2	3,0	3,0 2,5-3,2		0,01-0,05	1,5 – 5,0		4,0-5,0		1,0-3,0
Благородные металлы, масс. %											
Ag	Pd	Pd		Pt		Ru	Rh		Au		
10 - 12	10-12 2,0-3,0		0,9-1,2			0,6-0,9	0,27 - 0,33		0,07 - 0,08		

В заключении отметим, что с увеличением температуры улучшаются условия разделения твердой и жидкой фаз.

Оптимизация процесса сорбционного выделения родия и рутения в автоклавных условиях

В рамках разработки комплексной технологической схемы, включающей процессы предварительного вскрытия концентратов с удалением неблагородных примесей, автоклавного гидрохлорирования и разделения и очистки благородных металлов гидрометаллургическими методами, продолжены исследования по сорбционному гидротермальному разделению родия и рутения на сульфокатионите КУ-2.

Установлено, что при температуре процесса 150°С в процессе сорбционного разделения происходит частичное осаждение рутения (до 30%) и постепенное его накопление в фазе ионита. В этой связи полнота десорбции рутения не достигается даже при использовании в качестве десорбата растворов нитрита натрия в гидротермальных условиях. В отличие от рутения, родий количественно десорбируется подкисленными растворами хлорида натрия нитритными растворами за счет образования устойчивых анионных комплексов.

Проведены дополнительные исследования по оптимизации процесса и установлению причин выделения осадков рутения и накопления его в фазе ионита. Предполагалось, что в условиях низкого содержания хлорид-ионов в растворе родий и рутений извлекаются из раствора в виде катионов по общей реакции катионного обмена (5.1) с одновременным разложением хлоридных комплексов.

 $MCl_{a}(OH)_{b}(H_{2}O)_{c}^{n+} + n(-SO_{3}H)_{(TB)} \leftrightarrow (n-a)H^{+}_{(p-p)} + aCl^{-} + (-SO_{3})_{n}M_{(TB)} + (c+b)H_{2}O.$ (5.1)

Ранее было установлено, что оба металла извлекаются сорбентом в виде многоядерных комплексов. Можно было предположить образование и сорбцию комплексных катионов с мостиковыми металл-хлоридными связями. Эксперименты по десорбции родия и рутения растворами нитрита натрия в гидротермальных условиях (150°C) с переводом катионов в устойчивые нитритные комплексы показали отсутствие в системе свободных хлорид-ионов. Это свидетельствует о том, что
хлорид-ионы не принимают участия в образовании мостиковых связей. Видимо, эту роль выполняют гидроксил-анионы, образующиеся за счет гидролиза металлов. Содержание свободных хлорид-ионов в нитритных десорбатах оценивалось с использованием ионселективных электродов.

При изучении устойчивости комплексных соединений родия и рутения в растворах с низкими содержаниями хлорид-ионов было обнаружено, что в гидротермальных условиях при температуре 130-150°С комплексные хлориды рутения могут гидролизовываться с образованием осадков его гидроксидов (оксидов). Именно это является основной причиной потерь рутения на катионите при сорбции. Причем, осадки формируются не только в растворе, но и фазе ионита. Оксидные формы кинетически устойчивы и не растворяются в условиях десорбции рутения.

Выполнены исследования по выбору оптимального режима сорбционного процесса, обеспечивающего достаточно хорошие кинетические показатели извлечения металлов и термическую устойчивость компонентов системы. С учетом полученных данных показано, что нежелательные процессы, связанные с гидролизом рутения полностью устраняются при проведении процесса извлечения рутения из слабокислых сред (pH~1) при избыточной концентрации хлорид-иона 0,05-0,1 моль/л. В этих условиях достигаются высокие коэффициенты межфазного распределения рутения и хорошее отделение рутения от родия. Величина коэффициентов разделения $\beta_{Ru/Rh}$ составила от 10 до 40 в зависимости от концентрации хлорид-иона. Температуру процесса рекомендовано поддерживать около 140°C, с тем, чтобы обеспечить необходимую скорость процесса сорбции и термическую устойчивость катионита.

Выводы по разделу 5

1. Найдены параметры получения богатых концентратов благородных металлов из бедных промпродуктов аффинажного производства путем выщелачивания примесных элементов в автоклавных условиях. Установлено, что при температуре 180°С при обработке концентратов щелочными водными растворами в присутствии формиата натрия достигалось 94-96% извлечение неблагородных примесей. Последующая обработка кека растворами уксусной кислоты при этой же температуре позволяет сконцентрировать драгметаллы еще на 30-40% за счет растворения примесей свинца.

2. Установлены причины потерь рутения при его сорбционном извлечении в гидротермальных условиях на катионите КУ-2 из растворов с низким содержанием хлорид-ионов. Они связаны с гидролизом рутения с образованием малорастворимых химически стойких оксидно-гидроксидных форм. Выбраны оптимальный состав растворов для извлечения родия и рутения и температура процесса, обеспечивающие устойчивость рутения в системе, достаточно высокую скорость процесса извлечения металлов и высокие показатели разделения.

Раздел 6. Изучение особенностей реакционно-ионообменного синтеза порошков железо-иттриевых гранатов при изоморфном замещении катионов иттрия на иттербий. Руководитель раздела д.х.н. С.В. Сайкова

Синтетические гранаты являются структурными аналогами природных гранатов, обладают особыми механическими, тепловыми, магнитными и оптическими свойствами и находят широкое применение в различных областях. Так, железоиттербиевый гранат $Yb_3Fe_5O_{12}$ является превосходным ферромагнитным полупроводящим материалом для изоляторов, циркуляторов, осцилляторов, фазовращателей, нелинейных элементов и других электронных магнитооптических устройств [30, 31].

Известные способы получения синтетических гранатов не лишены недостатков, так при твердофазном способе полученный продукт загрязняется мелющими телами, при золь-гель методе тратится большая масса органических реагентов на единицу массы получаемого материала. При химическом осаждении при небольшом избытке осадителя образуются основные соли, а в сильнощелочных средах возможно протекание побочных реакций, в связи с этим полученный прекурсор необходимо интенсивно промывать, чтобы примесные катионы и анионы осадителя не нарушили стехиометрии продукта. Поэтому целью данной работы являлось исследование процесса реакционно-ионообменного осаждения ионов иттербия и железа (III) (прекурсор) с целью получения допированного Y_{3-x}Yb_xFe₅O₁₂ ионом Yb³⁺, где x = 3,0. Для синтеза прекурсоров использовались сильноосновные аниониты AB-17-8 (ГОСТ 20301-74) и Purolite A400 гелевого типа, содержащие в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы в OH- и CO₃формах. Перевод анионита в ОН- и СО₃-форму осуществляли по стандартной методике, описанной в литературе [32]. Использование анионитов гелевой структуры обусловлено тем, что при использовании пористых анионитов большая доля прекурсора остается в порах ионита.

Методика реакционно-ионообменного синтеза прекурсоров

Рассчитанное количество набухшего в воде анионита приводили в контакт со смесью 0,24 M растворов YbCl₃ и Fe(NO₃)₃, взятых в соотношении $n_{Yb} / n_{Fe} = 3:5$ при комнатной температуре в течение определённого времени (1ч и 24ч) (реакция 6.1).

 $24RA + 3YbB_3 + 5FeB_3 \rightarrow 24RB + 3YbA_3 \downarrow + 5FeA_3 \downarrow, \tag{6.1}$

где R – матрица анионита; A – OH, 1/2CO₃; B – Cl, NO₃

Фазы перемешивали на шейкере. Далее анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, промывали дистиллированной водой и подвергали элюированию 1М HNO₃ (3 раза по 1 ч). Осадок отделяли с помощью центрифугирования и высушивали при 80 °C. Для получения граната прекурсоры обжигали при температуре 1000 °C в течение 4 ч.

Для синтеза железо-иттербиевого граната использование в качестве прекурсоров гидроксидов железа и иттербия предпочтительнее оксидов, поскольку в этом случае процесс образования граната протекал гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности и смешения исходных фаз на молекулярном уровне [33]. Условия синтеза прекурсоров и элементный состав осадков приведены в таблице 14.

Номер образца	Марка и форма анионита	Время контакта, ч	Содержание осадка в фазе анионита, %	Выход осадка, %	n _{Gd} /n _{Fe}
1	A 400 (OII)	1	16,5	64,0	0,49
2	А400 (ОП)	24	10,0	72,0	0,67
3	$\Lambda 400 (CO)$	1	27,0	49,5	0,47
4	A400 (CO_3)	24	11,2	76,0	0,69
5	AD 17.9(CO)	1	27,5	61,5	0,52
6	$AB-1/-8(CO_3)$	24	6,7	76,9	0,67
7	AD 17.8 (OII)	1	14,6	80,0	0,60
8	AD-17-8 (UH)	24	5,3	87,7	0,60

Таблица 14 - Условия проведения синтеза и элементный состав осадков

За скоростью процесса анионообменного осаждения иттербия и железа (III) следили путем измерения электропроводности системы. В ходе процесса анионы раствора переходили в фазу анионита, а катионы связывались в малорастворимое соединение (реакция 6.1), что приводило к снижению электропроводности раствора.

Таким образом, по уменьшению электропроводности делали вывод о степени осаждения металлов от времени при комнатной температуре.

Результаты и обсуждения

На рисунках 23 и 24 отображены зависимости степени осаждения железа и иттербия от времени с использованием анионитов А400 и АВ-17-8 в СО₃- и ОНформах.



Время, мин

■ – А400 (CO₃), ◆ – АВ-17-8 (OH), ● – АВ-17-8 (CO₃), × – А400 (OH) Рисунок 23 – Зависимость степени осаждения ионов железа (III) от времени (AB-17-8(OH), AB-17-8(CO₃), A400(OH), A400(CO₃))



■ – AB-17-8 (CO₃), ◆ – A400 (OH), ● – AB-17-8 (OH), × – A400(CO₃) Рисунок 24 – Зависимость степени осаждения ионов иттербия от времени

Из рисунков 23 и 24 видно, что для осаждения иттербия требуется существенно больше времени, чем для осаждения железа. Это связано с разницей в произведениях растворимости: для гидроксида иттербия $\Pi P=2,3\cdot 10^{-26}$, а для гидроксида железа $\Pi P=6,3\cdot 10^{-38}$.

Рисунок 25 показывает, что совместное осаждение иттербия и железа проходили более быстро и полно, чем осаждение только иттербия и почти не зависели от выбранного анионита. Уже через 1 ч достигалась очень высокая степень осаждения – 99,6 %. Вероятнее всего, это результат того, что железо являлось коллектором иттербийсодержащей фазы.



■ - АВ-17-8 (CO₃), ◆ - АВ-17-8 (OH), ● - А400 (CO₃), × - А400 (OH)
Рисунок 25 - Зависимость степени осаждения ионов иттербия и железа (III) от времени АВ-17-8(OH), АВ-17-8(CO₃), А400(OH), А400(CO₃)

Исходя из полученных данных установлено, что при использовании сильноосновных анионитов Purolite A400 и AB-17-8 независимо от формы происходило практически полное осаждение за 1 ч, однако выход фазы осадка зависел от природы анионита, типа противоиона и продолжительности синтеза. Так, для CO₃-формы выход осадка в виде отдельной фазы ниже, чем при использовании анионита в (OH) форме. Поскольку большая доля его осадка оставалась на поверхности зерен анионита и для его отслаивания требовалось более 24 ч (таблица 14).

При использовании анионита A400 (как в карбонатной, так и в ОН формах) в фазе анионита оставалось более 10 % исходных металлов, в связи с этим использование AB-17-8 предпочтительнее. При сравнении карбонатной и ОН-форм анионита AB-17-8 замечено, что прекурсор стехиометрического состава образуется только в случае использования ОН-формы. Таким образом, было установлено, что для получения прекурсора стехиометрического состава необходимо использовать анионит марки AB-17-8 в ОН-форме.

целью определения оптимальной температуры обжига С прекурсор стехиометрического состава (образец 8, таблица 14) был исследован с помощью дифференциального термического анализа. Комплексный термический анализ прекурсора (образец 8), показал, что на кривой ДСК наблюдалось несколько минимумов в интервалах 50 – 306°С и 460 – 550°С. Эти эндоэффекты обусловлены потерей воды и выделением углекислого газа при разложении гидроксидов и основных карбонатов. В температурном интервале 720-750°C наблюдался экзоэффект, что, вероятно, связано с началом кристаллизации граната, поэтому была выбрана температура обжига выше температуры начала кристаллизации, а именно 800 °С. Обжиг осуществляли в течение 4 ч.

По данным РФА (рисунок 26) установили, что чистая фаза граната образуется после четырехчасового обжига при 1000 °С только для стехиометрического по составу прекурсора (образец 8, таблица 14).

Образцы с нарушенной стехиометрией (образцы 1, 4, 5, таблица 14) после обжига при тех же условиях кристаллизуются в продукт, содержащий смесь фаз: YbFeO₃, Yb₂O₃, Fe₂O₃ и Yb₃Fe₅O₁₂. Образцы, обожженные при температуре 800 °C, содержали фазы Fe₂O₃ и YbFeO₃.

На рисунке 27 представлены ИК-спектры образца 8 (прекурсор) и продукта его обжига при температуре 1000 °С. В ИК-спектре образца 8 можно отметить полосы поглощения (п.п.) в области 3417-3473 см⁻¹ которые свидетельствуют о наличии в их составе ОН-групп. Кроме того в областях спектра 1414-1504 см⁻¹ и 757-850 см⁻¹ наблюдаются п.п., которые можно отнести к колебаниям CO₃²⁻.



(а) – образец 5, (б) – образец 4, (в) – образец 8, (г) – образец 1 Рисунок 26 – Рентгенограммы образцов, обожженных при 1000 °С



1- железо-иттербиевый гранат, 2 – прекурсор

Рисунок 27 – ИК-спектры образца 8 (2) и продукта его обжига (1)

После термической обработки карбонаты разлагались, и на спектре (рисунок 27, линия 1) наблюдались слабые п.п., соответствующие колебаниям ОН-группы (3473 см⁻¹) и молекулярной воды (1628 см⁻¹). Помимо этого на спектре присутствовали полосы 638, 590, 555 и 435 см⁻¹, являющиеся характерными п.п. для железо-иттербиевого граната.

Размер частиц граната, полученного после обжига образца 8, составил 96 нм. Расчет размера производился исходя из рентгенографических данных с использованием формулы Шеррера. Однако результаты просвечивающей электронной микроскопии $Yb_3Fe_5O_{12}$, представленные на рисунке 28, показывают, что частицы имеют размер 50-70 нм.



Рисунок 28 – Микрофотография ПЭМ Yb₃Fe₅O₁₂, полученного обжигом образца 8 при 1000 °C

Выводы по разделу б

Получены данные по реакционно-ионообменному синтезу порошков железоиттриевых гранатов при изоморфном замещении катионов иттрия на иттербий. Установлено, что железо-иттербиевый гранат, полученный данным способом, имел стехиометрический состав, а также он не был загрязнен анионами и катионами осадителя. Выход продукта составлял 87%. Для синтеза предпочтительнее было использовать анионит AB-17-8 в OH-форме, проводя процесс при продолжительности процесса 24 ч. Методами химического анализа, РФА и электронной микроскопии исследован элементный состав, морфология и структура как прекурсоров, так и продуктов их обжига при 1000 °C. Определено, что чистая фаза граната образуется после четырехчасового обжига только для стехиометрического по составу прекурсора.

Раздел 7 Исследование состава и структурных свойств поверхности и объема наноразмерных поликомпонентных систем на основе модифицированного диоксида циркония. Руководитель раздела к.х.н. Л.И. Кузнецова

Метастабильные модификации оксида циркония входят в состав огнеупорных и керамических материалов, ионных проводников, наноразмерных композиций с уникальными каталитическими и сорбционными свойствами. Вместе с тем, механизм стабилизации индивидуальных оксидов и многокомпонентных систем на их основе в термодинамически неустойчивых состояниях не установлен.

Существует предположение, что кристаллизация диоксида циркония в метастабильных модификациях при введении добавок катионов Meⁿ⁺ обусловлена изменять образованием твердых растворов, что может термодинамические характеристики оксидной системы [34, 35]. Формирование разнородных дефектных структур при введении гетеровалентных катионов позволяет предполагать, что существенным фактором стабилизации неравновесных форм ZrO₂ является диффузионных барьеров В ходе процесса кристаллизации возникновение (кинетическая заторможенность). При обсуждении причин стабилизации в этом случае на первый план выходит размерный эффект, согласно которому при размере

кристаллитов ZrO₂ менее 30 тетрагональная модификация HM становится энергетически более выгодной, чем моноклинная, из-за меньшей величины поверхностной свободной энергии [36]. Можно полагать, что внесение на поверхность окси-гидроксида циркония модификаторов различной природы или их генетическое происхождение (остаточные хлорид-ионы, ОН группы и др.) создает препятствия для кристаллизации и образования равновесной формы ZrO₂. Отсюда следует актуальность исследования состояния приповерхностных слоев при формировании метастабильных состояний дисперсных оксидов.

Целью выполняемых по проекту исследований являлось получение и обобщение данных по влиянию ряда катионов Me³⁺ (Al, Y, Sc, Fe, Mn) на состояние поверхностного слоя модифицированного диоксида циркония, фазовый состав, размер кристаллитов и структурную устойчивость при воздействии высоких температур.

Формирование оксидных систем осуществлено дегидратацией при 600-1050 °С гидроксидов, соосажденных в безградиентных по рН и температуре условиях. Детальное описание синтеза дано в публикациях и отчете за 2017 год. Динамика фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры, состояния поверхностного слоя в зависимости от температуры изучена методами полнопрофильного рентгеновского анализа, ДСК и РФЭС.

Приняты следующие обозначения, например, Zr600 – диоксид циркония, полученный прокаливанием гидроксида циркония при 600 °C; ZrMe900 – диоксид циркония, полученный прокаливанием при 900 °C катион-модифицированного гидроксида циркония, Me - Al, Y, Sc, Fe, Mn.

<u>Термический анализ.</u> На рисунке 29 представлены профили ДСК кривых для немодифицированного гидроксида циркония и с добавками катионов-модификаторов. Для всех образцов в температурной области до 250 °C наблюдается сложный эндотермический эффект, обусловленный удалением влаги и процессом дегидратации с общей потерей массы 15-20 %.



Рисунок 29 – Кривые ДСК для исходного гидроксида циркония и модифицированного Sc, Y, Al, Fe, Mn

Модифицирование гидроксида циркония катионами Y и Sc приводит к увеличению температуры кристаллизации на 8-10°C по сравнению с немодифицированным образцом (рисунок 29). При введении катионов Fe, Mn и Al наблюдается более существенное повышение температуры кристаллизации, особенно сильное для Al (на 184°C). Для образца ZrMn экзотермический эффект при 240-280°C вызван окислением двухвалентных катионов марганца.

Следует отметить, что на кривых ДСК для модифицированного гидроксида циркония наблюдался лишь один экзоэффект, связанный с процессом кристаллизации, что указывает на то, что уже на стадии получения гидроксидных предшественников осуществляется взаимодействие катионов-модификаторов с гидроксидом циркония. Добавки всех катионов оказывают тормозящее действие на процесс кристаллизации, наибольшее для Al.

<u>Рентгеноструктурный анализ</u>. По данным рентгеновской дифракции при термической обработке немодифицированного гидроксида при 600 и 900 °C формируется, в основном, моноклинная форма ZrO₂, доля тетрагональной формы составляет 10-12 отн.%.

Фазовый состав катион-модифицированных образцов определяется как природой катиона, так и температурой формирования оксидной фазы (рисунок 30).



Рисунок 30 – Доля метастабильного диоксида циркония, полученного прокаливанием при 600, 900 и 1050 °C гидроксида циркония, модифицированного катионами Sc, Y, Al, Fe и Mn (нм – немодифицированный гидроксид циркония) При 600 °С, независимо от типа катиона, формируется преимущественно метастабильная тетрагональная и/или кубическая модификации ZrO₂. Следует заметить, что однозначная идентификация указанных метастабильных форм затруднена из-за сходства дифрактограмм и существенного уширения пиков.

При температуре 900 °С метастабильная модификация сохраняется в образцах, содержащих катионы Sc, Y, Al, а в образцах с добавками Fe и Mn обнаруживается преимущественно моноклинная форма, доля *t*-ZrO₂ составляет менее 12 % (рисунок 30).

В образцах с добавками Fe и Mn на рентгенограммах фиксируются также в небольшом количестве индивидуальные оксидные фазы модификаторов Mn_2O_3 . -Fe₂O₃ И Детальный анализ рентгенограмм показывает, введение катионов что приводит к изменению межплоскостного расстояния (111) в структуре *t*-ZrO₂ (таблица 15) в соответствии с радиусами катионов ($Zr^{4+}=0,84$; $Y^{3+}=1,02$; $Al^{3+}=0,53$; $Sc^{3+}=0,83$; $Fe^{3+}=0,78$; $Mn^{3+}=0,65$ Å). Полученные результаты являются указанием на образование твердых растворов.

Шифр образца	<i>hkl</i> (111), nm
Zr600	0,2947
ZrSc600	0,2937
ZrY600	0,2954
ZrA1600	0,2935
ZrFe600	0,2930
ZrMn600*	0,2933
Zr900	0,2951
ZrSc900	0,2937
ZrY900	0,2952
ZrA1900	0,2941

Таблица 15 – Межплоскостные расстояния (111) для ZrO₂ в зависимости от типа катиона-модификатора и температуры прокаливания

Примечание *- содержание Mn 5 ат.%

По результатам полнопрофильного анализа определены параметры элементарной ячейки t-ZrO₂ для различных катион-модифицированных образцов. Полученные величины и рассчитанные из них объемы элементарной ячейки t-ZrO₂ приведены в таблице 16. Видно, что введение катионов оказывает разнонаправленное действие на параметры ячейки - наблюдается увеличение параметров «а=b» и уменьшение параметра «с» (таблица 16). При этом объем элементарной ячейки t-ZrO₂ изменяется в соответствии с размерами катионов-модификаторов.

Таблица 16 – Изменение параметров элементарной ячейки *t*-ZrO₂ в зависимости от типа катиона-модификатора

Образец	а, нм	b, нм	С, НМ	V, нм ³ ×10 ⁻³
Zr600	0,3591(1)	0,3591(1)	0,5199(2)	67,04
ZrY600	0,3630(1)	0,3630(1)	0,5119(5)	67,45
ZrAl600	0,3602(1)	0,3602(1)	0,5075(3)	65,845
Zr900	0,3598 (5)	0,3598 (5)	0,5192(1)	67,22
ZrY900	0,3617 (3)	0,3617 (3)	0,5156 (6)	67,47
ZrA1900	0,3601(2)	0,3601(2)	0,5078(3)	65,847

Температурная стабильность твердых растворов определяется природой катиона-модификатора. Для железо- и марганецсодержащих образцов разрушение твердого раствора происходит при повышении температуры прокаливания до 900 °C,

для образцов, модифицированных катионами алюминия - при 1050 °C, а иттрий- и скандийсодержащие образцы устойчивы вплоть до 1050 °C (рисунок 30).

Размер кристаллитов *t*-ZrO₂, сформированного при 600 °C, практически не зависит от типа катиона-модификатора и составляет 12-15 нм (таблица 17). С ростом температуры формирования оксидной фазы до 900 °C размер кристаллитов возрастает для всех образцов за исключением образца, содержащего алюминий. При 1050 °C для гомофазных скандий- и иттрийсодержащих твердых растворов размер кристаллитов *t*-ZrO₂ возрастает до 83-84 нм и превышает критический размер (30 нм) устойчивого существования тетрагональной формы диоксида циркония [36]. В гетерофазных алюминийсодержащих образцах, приготовленных при 1050 °C, преобладает моноклинный диоксид циркония, при этом размер кристаллитов составляет 26 нм (таблица 17).

Температура	Размер кристаллитов <i>t</i> -ZrO ₂ , нм					
прокаливания, °С	ZrO ₂	Sc	Y	Al	Fe	Mn
600	22-m	12	15	14	14	14
900	35-m	42	27	15	17	83-m
					35 <i>-m</i>	
1050	52-m	84	83	26-m	-	-

Таблица 17 – Размер кристаллитов модифицированного диоксида циркония

Примечание - т-для моноклинной формы диоксида циркония

Таким образом, при 600 °C добавки катионов-модификаторов стабилизируют дисперсную неравновесную форму диоксида циркония. При этом действуют оба фактора стабилизации: как размерный эффект, так и образование твердых растворов модификаторов в ZrO_2 . При повышенных температурах (более 1000 °C) эффективными стабилизаторами являются катионы иттрия и скандия, очевидно, за счет термической устойчивости твердых растворов на основе *t*-ZrO₂.

Состояние поверхностного слоя ZrO_2 . При исследовании РФЭ-спектров катионов-модификаторов установлено, что спектр скандия Sc2*p* (рисунок 31) представлен дублетом Sc2p_{3/2}, Sc2*p*_{1/2}. Спектр Sc2*p*_{3/2} описывается одним пиком с энергией связи 402,2-402,3 эВ, что больше энергии связи Sc2*p*_{3/2} в Sc₂O₃ (401,3-401,9 эВ [4]). Согласно как полученным, так и литературным данным [38, 39], диоксид циркония, модифицированный катионами скандия, представляет собой твердый раствор катионов Sc³⁺ в диоксиде циркония. Можно полагать, что увеличение энергии связи Sc2*p*_{3/2}, по сравнению с индивидуальным Sc₂O₃, связано с изменением химического окружения вокруг скандия в результате вхождения катионов скандия в решетку диоксида циркония.

Спектр иттрия представлен дублетом $Y3d_{5/2,3/2}$, с величиной спинорбитального расщепления 1,9 эВ. Для исследуемого образца энергия связи $Y3d_{5/2,3/2}$ составляет 157,5-157,6 эВ, что больше энергии связи компоненты $Y3d_{5/2,3/2}$ в Y_2O_3 (156,4-157,0 [37]). Установленная энергия связи характерна для иттрия в твердом растворе замещения на основе диоксида циркония и наблюдалась для оксидных пленок Y_2O_3 -ZrO₂ [40]. Полученный результат согласуется с наблюдаемыми результатами РФА.



Энергия связи, эВ

Рисунок 31 – РФЭ - спектры Sc(2p), Y(3d), Al(2p) и Fe(2p) для образцов модифицированного гидроксида циркония, полученных при 600, 900 и 1050 °C

Для Al2*p* наблюдается широкий спектр как при 600, так и при 900 °C с энергией связи 74,0-74,5 эВ, что близко к величине энергии связи алюминия в индивидуальном оксиде [37] (рисунок 31).

Энергия связи для Fe2 $p_{3/2}$ равна 710,8-711,1 эВ, что ближе всего к значению энергии связи Fe2 $p_{3/2}$ для Fe₂O₃ (711,0-711,1 эВ) [41, 42] (рисунок 31).

Катионы марганца, как ранее нами установлено методом РФЭС, в образцах Mn-ZrO₂, прокалённых при 600 °C, находятся в состоянии окисления $4+\ge n\ge 2+$, преимущественно при n = 3+.

Совокупность полученных методами РФЭС и РФА результатов позволяет полагать, что для катионов алюминия, железа и марганца реализуется упорядоченное (нестатистическое) распределение в решетке диоксида циркония в виде оксидных кластеров, в которых состояние катионов близко к их состоянию в оксидах.

Результаты определения относительной концентрации металлов на поверхности гомофазных образцов твердых растворов на основе *t*-ZrO₂ по данным РФЭС и в объеме по данным РСА приведены в таблице 18.

Температура	РФЭС				PCA					
формирования	Sc	Y	Al	Fe	Mn	Sc	Y	Al	Fe	Mn
оксидов, °С										
600	0,11	0,12	0,26	0,15	0,08					
900	0,13	0,14	0,23	*		0,12	0,13	0,09	0,09	0,05
1050	0,14	0,12	*							

Таблица 18 – Атомное отношение Me/Zr+Me по данным РФЭС и РСА

Примечание - * гетерофазые оксиды

Видно, независимо от температуры прокаливания образцах, ЧТО В модифицированных катионами скандия и иттрия, содержание модификаторов на поверхности близко к объемному. Значительное обогащение поверхности наблюдалось для образцов, модифицированных катионами алюминия, железа и марганца. Наблюдаемый характер распределения катионов-модификаторов между поверхностью и объемом определяет, по-видимому, термическую стабильность твердых растворов. Менее стабильны твердые растворы (Al-, Fe-, Mn-ZrO₂), в которых модификаторы распределены преимущественно на поверхности. И напротив, для образцов Y-, Sc-ZrO₂ с равномерным распределением объем-поверхность характерна высокая термостабильность твердых растворов на основе метастабильной модификации кристаллитов, ZrO_2 c размером значительно превышающим критический.

Выводы по разделу 7

Получены данные по влиянию ряда катионов Me³⁺ (Al, Y, Sc, Fe, Mn) на состояние поверхностного слоя модифицированного диоксида циркония.

При формировании оксидной фазы при 600°С введение исследуемых катионов-модификаторов приводит к стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония. В исследованных системах при относительно низкой температуре реализуются оба фактора стабилизации неравновесной модификации диоксида циркония: размерный эффект и образование твердых растворов.

С увеличением температуры прокаливания до 900°С происходит разрушение твердых растворов, содержащих железо и марганец, и формируется преимущественно стабильная моноклинная модификация диоксида циркония. Катионы Al, Sc и Y эффективно стабилизируют твердые растворы на основе метастабильной формы диоксида циркония. Наибольшей термостабильностью (до 1050 °C) отличаются твердые растворы, содержащие катионы Sc и Y.

С увеличением температуры прокаливания в образцах, содержащих Sc и Y, размер кристаллитов возрастает до 84 нм, что существенно превышает критический, при этом, согласно данным РФЭС, катионы равномерно распределяются между объёмом и поверхностью. По-видимому, в этих образцах метастабильная модификация ZrO₂ проявляет повышенную стабильность за счет термической устойчивости однородного твердого раствора катионов-модификаторов в диоксиде циркония, размерный фактор в этом случае не играет решающей роли.

При модифицировании катионами Al размер кристаллитов метастабильной модификации ZrO_2 не изменяется с увеличением температуры формирования оксидной фазы вплоть до 900 °C. При этом содержание катионов на поверхности значительно превышает объёмное, т.е. катионы Al образуют приповерхностный твердый раствор в диоксиде циркония, что препятствует спеканию и стабилизирует размер кристаллитов на уровне 14-15 нм. При более высокой температуре 1050 °C происходит разрушение твердого раствора, что сопровождается фазовым переходом t- ZrO_2 в стабильную моноклинную модификацию.

Раздел 8. Влияние деминерализации углей на процесс низкотемпературной солюбилизации в среде органических растворителей Руководитель раздела д.х.н. П.Н. Кузнецов

При производстве металлургического кокса для нужд черной металлургии В качестве побочного (выплавка чугуна И стали) продукта образуется каменноугольная смола (около 4%). Получаемый из неё каменноугольный пек, представляющий собой концентрат поликонденсированных ароматических углеводородов, является важнейшим приготовления сырьем ДЛЯ высокотехнологичных углеродных материалов широкого назначения [43]. В результате технологических инноваций в черной металлургии, направленных на уменьшение потребления дорогостоящего кокса, сложилась устойчивая тенденция постепенного уменьшения его производства и, как следствие, производства каменноугольного пека [44, 45]. В то же время, потребности в пеке и требования к его качеству непрерывно возрастают в различных отраслях, особенно в динамично развивающейся алюминиевой отрасли, являющейся основным потребителем при производстве анодов. Отмеченные разнонаправленные тенденции производства и потребления коксохимического пека характерны для многих стран, что определяет настоятельную необходимость разработки способов получения заменителей, минуя процесс коксования. Проблема поиска альтернативы коксохимическому пеку диктуется также рядом других причин, среди которых важное значение имеет высокое содержание в нем канцерогенных веществ.

Перспективным способом получения заменителей коксохимического пека является процесс термохимической переработки углей в среде растворителей с целью извлечения в раствор полиароматических веществ, изначально присутствующих в их органической массе [46, 47]. В каменных углях они в значительном количестве находятся в виде отдельных молекул, олигомеров и мультимеров, ассоциированных посредством сшивок и множественных невалентных взаимодействий.

Ранее нами было показано, что альтернативные пековые продукты могут быть получены путем термической солюбилизации органической массы углей в среде ароматических растворителей [48]. Природные угли всегда содержат различные минеральные компоненты, которые, в зависимости от форм нахождения и концентрации, могут оказывать влияние как на протекание самого процесса солюбилизации, так и на свойства получаемых продуктов.

Целью настоящего этапа по проекту являлось исследование влияния деминерализации углей на процесс их низкотемпературной солюбилизации в среде органических растворителей. Для выполнения работы была подобрана регулярная серия образцов углей ряда метаморфизма. Процесс солюбилизации проводили в автоклавных условиях при температуре 380°C в жидкофазной среде высокоароматичной антраценовой фракции смолы коксования (АФСК).

Результаты и обсуждения

Перечень использованных углей и их основные технические характеристики приведены в таблице 19. Содержание минеральных веществ в углях составляло от 5,6 до 25,9 масс.%. По паспортным данным, каменные угли марок 2ГР, 1ГЖР, ЖР и

смесь Ж+К обладали коксующей способностью, переход в пластическое состояние происходил при температурах в области от 350 до 390 °C, т. е. близкой к температуре, при которой осуществляли процесс солюбилизации.

Уголь, месторождение	Марка	A^d ,	V^{daf} ,	Q_i^r ,
		масс.	масс.%	ккал/кг
		%		
Бурый, Латынцевское месторождение	Б2	7,7	44,8	4328
Каменный, Головинское месторождение,	ДР	21,8	47,0	4919
разрез Черемховоуголь				
Каменный, обогащенный, разрез	ДОМСШ	18,7	45,5	5415
Черемховоуголь				
Каменный, Каа-Хемское месторождение	2ГР	8,2	45,6	6750
Каменный, разрез Чаданский	1ГЖР	5,6	36,3	6800
Каменный, ш. «Чертинская-Коксовая»,	ЖР	25,9	37,5	
Кузбасс				

Таблица 19 – Технические характеристики углей

По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии, минеральные компоненты содержали преимущественно соединения кремния (до 15,3 % в расчете на диоксид), алюминия (до 6,2 %), железа (до 21%) (таблица 20). В буром угле в значительном количестве присутствовал кальций (1,8%). Соединения щелочных металлов (в основном натрия и калия) обнаруживались в незначительном количестве (Na не более 0,05, K 0,2%). Уголь ЖР содержал повышенное количество щелочных металлов (в сумме 1,1%).

Таблица 20 – Содержание основных металлов в сухом угле (масс.% в расчете на оксиды)

Уголь	А ^d , масс.%		Содержание металлов, масс. %						
		SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Б2	7,7	2,7	0,7	0,6	1,8	0,34	0,01	0,01	0,04
ДР	21,6	15,3	3,7	1,0	0,6	0,27	0,01	0,20	0,10
ДОМСШ	18,7	12,2	3,2	1,4	0,5	0,23	0,01	0,15	0,08
2ГР	8,2	2,9	1,4	1,2	1,3	0,26	0,03	0,05	0,06
1ГЖР	5,6	0,9	1,0	0,8	1,1	0,26	0,05	0,03	0,05
ЖР	25,9	14,1	6,2	1,9	1,5	0,45	0,30	0,83	0,30

Результаты минералогического анализа на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO приведены в таблице 21. Рентгенограммы для бурого угля регистрировали в основном кварц. Образцы длиннопламенного угля, помимо кварца, содержали каолин. В углях ГР, ГЖР и ЖР в значительном количестве присутствовали кварц и карбонатные минералы.

Для определения влияния минеральных веществ отдельные образцы углей подвергали деминерализации путем последовательной обработки водными

растворами HCl и HF. Длиннопламенный уголь ДР с содержанием минеральных веществ 21,6 масс.% был подвергнут обогащению на Касьяновской обогатительной фабрике, в результате чего содержание минеральных веществ уменьшилось на 3 масс.% (до 18,7 масс.%, уголь ДОМСШ). После дополнительной кислотной деминерализации остаточное содержание зольных веществ в угле Д уменьшалось до 2,9 масс.%, в других каменных углях – до 0,50-0,79 масс. %.

Таблица 21 –	Минеральные вещества в	углях по	данным РФА
	1	2	, ,

Уголь	Минералы
Б2	Кварц SiO ₂
ДР	Кварц SiO ₂ ; каолин $H_4Al_2Si_2O_9$
ДОМСШ	Кварц SiO ₂ ; каолин $H_4Al_2Si_2O_9$
2ГР	Кварц SiO ₂ ; каолин H ₄ Al ₂ Si ₂ O ₉ ; кальцит CaCO ₃ ;
	родохрозит МпСО ₃
1ГЖР	Кварц SiO ₂ ; доломит CaMg(CO ₃) ₂ ; родохрозит MnCO ₃
ЖР	Кварц SiO ₂ ; кальцит CaCO ₃ ; доломит CaMg(CO ₃) ₂

В таблице 22 приведен элементный состав органической массы углей и растворителя АФСК.

Таблица 22 – Элемен	гный состав орган	нической массы уг.	лей и раство	орителя АФСК
	1			1

Образец	масс.% на <i>daf</i>				
	С	Н	Ν	S	0
Уголь Б2	72,0	5,1	1,1	0,3	21,5
Уголь ДР	76,8	5,7	1,3	1,4	14,8
Уголь ДОМСШ	76,2	5,5	1,4	0,7	16,2
Уголь 2ГР	78,0	6,2	1,2	0,3	14,3
Уголь 1ГЖР	84,7	5,5	1,3	0,6	7,9
Уголь ЖР	86,0	5,8	2,7	0,5	5,0
Растворитель, АФСК	87,6	5,2		7,2	

Термический анализ углей. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием термоанализатора Netzsch STA 449F1 охарактеризованы термические свойства углей при нагреве со скоростью 10 К/мин. На рисунке 32 приведены кривые ДТГ, а определенные из термограмм показатели терморазложения в таблице 23. Основной процесс терморазложения органических веществ углей с потерей массы начинался, в зависимости от типа угля, при температурах от 390 до 432 °C. С максимальной интенсивностью он происходил при температурах от 450 до 477 °C. С увеличением стадии метаморфизма углей максимум терморазложения смещался в область более высоких температур, что отражало повышение термической устойчивости ОМУ. Бурый уголь и длиннопламенный каменный уголь, содержащие повышенное количество сравнительно легко крекируемых алифатических структур, включая кислородсодержащие мостики,

деструктировали при более низкой температуре. При этом величина максимальной скорости разложения углей проходила через максимум для угля марки Г.



Рисунок 32 – Кривые ДТГ для исходных (сплошные линии) и деминерализованных (пунктирные) углей

Уголь	Начало	Температура	Максимальная				
	разложения,	максимума	скорость потери				
	° C	разложения, °С	массы,				
			% масс. / мин				
Б2	391	451	1,7				
ДР	406	450	2,3				
ДОМСШ	411	452	2,3				
2ГР	408	452	3,0				
2Г деминерализован	405	453	2,8				
1ГЖР	418	465	2,4				
1ГЖ деминерализован	420	473	2,4				
ЖР	420	478	2,0				
Ж деминерализован	432	477	2,2				

T C 00	п			v
1 and 1 a	Показатели те	пмического	пазпожения	иглеи
таолица 25	110Ruju10JIII 10		pusitonennin	y1 JION

Деминерализация каменных углей не приводила к заметному изменению показателей терморазложения органической массы. Это может указывать на то, что использованная процедура деминерализации в существенной степени не затрагивала фрагменты органических веществ, не влияла на их термические свойства. Этот результат отражает то обстоятельство, что в каменных углях минеральные компоненты находятся преимущественно в форме дискретных минералов, слабо связанных (или несвязанных) с органической массой.

Солюбилизация углей в среде АФСК в автоклавах. Показатели процесса солюбилизации исходных углей ряда метаморфизма И отдельных деминерализованных образцов в среде жидкофазного АФСК при 380 °С приведены в таблице 24. Степень превращения исходных углей варьировала от 24% до 70%. В отличие от закономерности термического разложения, активность углей при термической солюбилизации в среде жидкофазного ароматического растворителя проходила через максимум при содержании углерода 84-86% (рисунок 33). Отклонение общей закономерности наблюдалось от для исходного длиннопламенного угля ДР, показавшего низкую активность. Для наиболее активных углей марок ГЖР и ЖР величина конверсии составляла 69-70%. Образовывались пекоподобные продукты с содержанием 9-12 % хинолин-нерастворимых веществ.

Таблица 24 – Показатели солюбилизации углей в АФСК. Вращающийся автоклав 80 мл, температура 380 °С, рабочее давление 1,5 МПа, время реакции 1 ч

Марка угля	A ^d ,	Конверсия	Состав, масс.% в расчете на пасту			
	масс.%	ОМУ, масс.	толуол-	хинолин -		
		%	нерастворимые	нерастворимые		
Б2	7,7	34	32	20		
ДР	21,6	24	26	21		
ДОМСШ	18,7	35	27	19		
Д	2,9	47	23	18		
2ГР	8,2	46	26	17		
1ГЖР	5,6	69	23	12		
1ГЖ	0,78	70	23	10		
ЖР	25,9	69	28	9		
Ж	0,5	86	26	5		
Ж+К	10,7	35	28	20		

В результате кислотной деминерализации высокозольных углей содержание минеральных веществ уменьшалось до 0,5-0,8 масс.%, что сопровождалось существенным увеличением способности к солюбилизации (таблица 24, рисунок 33). Так, конверсия угля марки Д после обогащения увеличивалась в 1,5 раза (от 24% до 35% для ДОМСШ), а после кислотной деминерализации до содержания минеральных веществ 2,9% – почти в 2 раза (до 47%). Существенный прирост конверсии в результате деминерализации достигался для высокозольного угля марки Ж (от 69% до 86%). В случае малозольных углей 2ГР и 1ГЖР деминерализация почти не оказывала влияния на показатели процесса. Ингибирующее влияние минералов на процесс солюбилизации может быть связано с промотированием вторичных реакций в жидкой фазе с участием фрагментов ОМУ и конденсированных молекул растворителя с образованием нерастворимых соединений.

В установленных условиях были проведены опыты в автоклаве 2 л с целью получения пекосодержащих экстрактов в количестве до 1,5 кг, достаточном для определения технических характеристик.



Вращающийся автоклав 80 мл, Т_{реакции} 380 ⁰С, время реакции 1 ч.

Рисунок 33 - Сопоставление степени превращения различных углей при солюбилизации в среде АФСК

В опытах использовали наиболее активные деминерализованные угли марок 2Г, 1ГЖ и Ж. По окончании процесса температуру в автоклаве снижали до 250 °С, парогазовые продукты дросселировали через холодильник в приемник конденсата, а содержимое автоклава в расплавленном состоянии выгружали через нижний патрубок в цилиндр-отстойник. После отстаивания при 200 °С, охлаждения и отделения донного зольного осадка получали обеззоленный пекоподобный продукт.

При комнатной температуре полученные продукты представляли пластичную массу с блестящим изломом с остаточным содержанием зольных веществ менее 0.3-0.7 % и температурой размягчения от 76 до 96 °C. По данным анализа группового состава, доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракции), составляла 26-28%, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракции) 3-8 % (таблица 25). Количество образующейся в процессе дистиллятной фракции не превышало 2 масс.%, газов не более 0,5 %. В составе газов преобладали CO₂ (55,3 %), H₂S (29,1 %) и H₂ (9,9 %), в небольшом количестве образовывался CO (1,6 %).

Пекоподобные экстрактивные продукты содержали 89,2-89,9 % углерода, 5,4-5,5 % водорода. Содержание азота коррелировало с его содержанием в исходном угле и составляло от 1,4 % до 1,9 %, серы и кислорода – 0,6-0,8 и 2,2-3,2 %, соответственно. Таблица 25 – Характеристика свойств экстрактивных продуктов, полученных при солюбилизации деминерализованных углей в АФСК

Уголь	Группо	Т _{размягч.}		
	α	α_2	α_1	°C
2Γ	28	20	8	96
1ГЖ	27	20	7	76
Ж	26	23	3	81

ИК-спектры показывали интенсивные полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей в ароматических соединениях при 3050 см⁻¹, 1600 см⁻¹ и в области 700-900 см⁻¹. Полосы поглощения в области 2800-3000 см⁻¹ указывали на присутствие алифатических соединений. Судя по относительной интенсивности полос, полученные продукты характеризовались высокой ароматичностью. Наблюдались также слабые полосы при 3550 и 3420 см⁻¹, обусловленные фенолов присутствием незначительного количества азотсодержащих И гетероциклических соединений.

В таблице 26 сопоставлены характеристики состава, определенные из ИКспектров путем разложения полос на Гауссовы составляющие, для продуктов, полученных из исходного угля 1ГЖР и из его деминерализованного аналога. Видно, что продукты из исходного угля отличаются несколько большей ароматичностью при одинаковой замещенности ароматических колец.

Таблица 26 – Сопоставление по данным ИК-спектров показателей состава экстрактивных продуктов, полученных из исходного и деминерализованного образцов угля марки ГЖ

Образец угля	Отношение интегральной интенсивности полос					
	аромат	ичность	степень	CH ₃ /CH ₂		
			замещенности			
	3100-3000/ 900-700/		730/900-700	2950/2920		
	2950-2800	2950-2800				
Исходный	0,50	1,60	0,35	0,9		
Деминерализованный	0,45	1,24	0,39	0,8		

Соотношение интегральных интенсивностей полос для CH_3 и CH_2 групп составляет 0,8-0,9, что с учетом коэффициентов экстинкции [49] соответствует соотношению числа CH_3 и CH_2 равным 0,40-0,45, т.е. в алифатических структурах преобладают метиленовые группы.

Выводы по разделу 8

Установлено, что эффективность процесса термической солюбилизации углей в жидкофазном ароматическом растворителе в первую очередь определяется стадией углефикациии. При 380 °C наиболее высокую активность показали каменные угли марок 1ГЖР и ЖР. Процесс протекает селективно с образованием преимущественно хинолин-растворимых веществ при незначительном образовании дистиллятной фракции (менее 2%) и газов (менее 0,5%).

Низкометаморфизированные бурый и каменный длиннопламенный угли, несмотря на повышенное содержание в них сравнительно слабых связей (в

алифатических структурах), отличались низкой способностью к солюбилизации в среде жидкофазного ароматического растворителя.

Минеральные вещества в углях с большим содержанием каолина и карбонатных минералов в существенной степени ингибируют процесс солюбилизации, что, возможно, связано с промотированием вторичных реакций в жидкой фазе с участием фрагментов ОМУ и поликонденсированных молекул растворителя с образованием нерастворимых соединений.

Основной продукт солюбилизации представляет пластичную пекоподобную массу с температурой размягчения 76-96 °C и высоким содержанием полиароматических веществ. Может служить источником получения заменителя каменноугольного пека.

Результаты выполненного этапа показали, что для процесса солюбилизации с получением пекоподобных продуктов наиболее пригодны каменные угли марок ГЖ и Ж. Технология их переработки должна предусматривать предварительное обогащение до содержания минеральных компонентов не более 6-8%.

Раздел 9. Исследование стабилизации и критериев извлечения мобильных форм благородных металлов из гипергенного сырья Руководитель раздела д.т.н. А.Г. Михайлов

В гипергенных условиях корообразования процессы мобилизации, миграции и осаждения золота определяются рядом факторов: крупностью золотин, составом вмещающих пород, растворяющим агентом, Еh и pH раствора и др. По различным оценкам при растворении рудной матрицы до 40 % золота мигрирует в водных растворах, остальная часть перераспределяется между продуктами выветривания.

В результате проведенных ранее геохимических исследований на материале золотоносной коры выветривания были определены различные формы обнаружения золота в исходной руде, в кислых и нейтральных условиях обводнения массива. В нейтральных условиях миграционные свойства золота минимальны. В кислых pH происходит частичное перераспределение металла по профилю выветривания. Было предположено, что часть мобильных форм золота остается в массиве за счет совместного осаждения с новообразованными минеральными образованиями, в частности гидроксидами железа. Наиболее активные ионы металла переходят из массива в жидкую фазу.

Для подтверждения предположений этих В модельных условиях перколяционного режима выщелачивания, в условиях обеднения кислородом, было изучено влияние pH, Eh на извлечение золота из массива коры выветривания. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Дополнительно в качест-ве комплексообразователя для фиксации мобильных форм золота в нейтральных условиях применяли калий йодистый. При выборе выщелачивающего агента учитывались его нетоксичность, доступность, влияние породообразующей матрицы на эффективность извлечения благородного металла. В практике выщелачивания золота в качестве нетоксичных реагентов комплесообразователей золота применяют тиомочевину (тиокарбамиды), тиосульфаты натрия и аммония, йод, гуматы.

Несмотря на то, что применение тиомочевины позволяет извлекать золото до 98%, применение этого реагента сдерживается его дороговизной, дальнейшее извлечение благородного металла из раствора выщелачивания сопряжено с рядом

трудностей. По оценкам [50] эффективность применения аммиачно-тиосульфатного раствора для выщелачивания золота снижается из-за присутствия оксидов титана и железа в исходном сырье.

Широкое применение гуматных реагентов для растворения золота ограничивается низкой растворяющей активностью и непостоянным составом Таким образом, учитывая минеральный состав изучаемого сырья, реагента. выщелачивающего агента, дальнейшую доступность регенерацию реагента в водооборота, ИЗ общей условиях номенклатуры нетоксичных реагентов, применяемых для выщелачивания золота, в модельных исследованиях применяли КЈ.

В природных условиях одним из определяющих факторов перехода золота в раствор является крупность золотин: по многочисленным исследованиям, растворяются в основном золотины крупностью 0,1 мкм и ниже. Кроме того, для растворимости Аи немаловажное значение имеет чистота металла – наличие различных примесей, также устойчивость (отсутствие) a к деструкции породообразующих минералов и минералов концентраторов золота [51]. В работе [52] авторы отмечают, что в условиях гипергенеза наблюдается более высокая подвижность золота в сравнении с подвижностью Fe, Mn, Al, Ti, K, Si, но ниже чем Na, Mg, Ca.

По результатам модельных экспериментов, проведенных нами в нейтральных условиях, установлено, что подвижность элементов снижается в ряду Mg, Si, S, Ca, Al, Fe, Ti. Наименее мобильным в этих условиях является Au (рисунок 34, a). В кислых pH (рисунок 34, б) золото немного интенсивнее переходит в жидкую фазу. Кислые условия создавались подачей в колонну сернокислого раствора с исходной pH 1,8-2.

Низкие концентрации золота, обнаруженные в жидкой фазе выщелачивания в нейтральных условиях (рисунок 34, а) согласуются с данными, представленными в работе [53], где авторы отмечают, что в нейтральных условиях золото имеет минимальную растворимость. В этой среде в мобильные формы переходит, в основном, коллоидное либо тонкодисперсное свободное золото [54]. Проведенные ранее нами исследования [55] свидетельствуют о наличии субмикронных частиц золота в изучаемом материале коры выветривания, которое в разных условиях рН может переходить в мобильные формы. В нейтральных условиях эксперимента при изменении pH в диапазоне от 6,5 до слабощелочных 8,7, значения Eh системы изменялись от 260 до 410 mV (рисунок 35). Максимальное содержание золота в жидкой фракции коррелирует с изменением Eh от 260 до 395 mV. В первый месяц эксперимента в кислых условиях после прохождения раствора сквозь рудный массив рН жидкой фазы нейтрализовалась до 7,3-8,36. Извлечение золота в раствор в этот период было минимально. В дальнейшем в жидкой фазе происходит резкий скачок с нейтральных до кислых pH 4, в этот же период отмечается максимальная концентрация Аи в растворе на выходе из колонны выщелачивания. Полученные нами в модельных опытах результаты коррелируют с материалами исследований золотоносных кор выветривания [56], где отмечается, что при повышении кислотности среды увеличивается концентрация металла в жидкой фазе с одновременным изменением места Au в миграционном ряду элементов







Рисунок 35 - Изменение Eh в нейтральных условиях

Для локализации мобильных форм золота, в исследуемом материале коры выветривания в качестве комплексообразователя использовали KJ (рисунок 36). Ионы йода способны образовывать стабильные комплексы для извлечения золота. Реакция комплексообразования может протекать по следующей схеме: Au⁺ + 2I⁻ = [AuI₂]⁻.

В различных pH по-разному ведут себя и элементы породообразующей матрицы. Основная породообразующая составляющая изучаемого сырья, представлена, в основном, глинистыми минералами – монтмориллонитом, иллитом, накритом, корренситом. В модельных исследованиях, в кислой среде отмечена повышенная миграция Al (больше чем в 100 раз в сравнении с нейтральной), причем, как и в случае с золотом, максимальная концентрация элемента в жидкой фазе приходится на границу перехода с нейтральных в кислые условия.

Помимо глинистых минералов, в породообразующей составляющей присутствует минерал клинохлор, который является алюмосиликатом железа и магния, представляющий группу хлоритов.

Переход в жидкую фазу Si, Mg в нейтральных и кислых условиях среды схож. За кремнийсодержащую составляющую в изучаемом материале отвечает кварц. Магний входит в кристаллическую решетку клинохлора и корренсита. В кислой среде эти элементы проявляют минимальную активность, в нейтральных условиях и с добавлением KJ их подвижность повышается. В нейтральных условиях активный переход Mg в жидкую фазу начинается на втором месяце, Si – на третьем. Аналогично ведет себя кремний и при добавлении йодистой составляющей. Резкий выброс Mg в жидкую фазу, при добавлении KJ происходит в первый месяц выщелачивания, где его концентрация увеличивается практически в 2 раза, по

сравнению с нейтральными условиями среды без добавления растворителя, но в последующем его мобильность также резко падает, практически до нуля.



Рисунок 36 – Нейтральные условия среды с добавлением КЈ

Железо и в нейтральных и в кислых условиях менее подвижно, чем элементы породообразующей глинистой составляющей. В нейтральных условиях железо немного активнее, чем в кислых условиях переходит в раствор. При добавлении реагента КЈ в первый месяц эксперимента подвижность железа увеличивается в 5 раз в сравнении с нейтральными условиями без растворителя, и в 60 раз выше, чем в кислых условиях среды, в дальнейший период мобильность Fe снижается.

В природных условиях минералообразования в местах резкого уменьшения интенсивности физико-химической миграции элементов формируются физикохимические барьеры. В условиях корообразования с повышенным содержанием глинистых минералов одновременно могут возникать окислительновосстановительный и сорбционный барьеры.

Окислительный барьер формируется на границе смены восстановительной обстановки на окислительную и играет большую роль в осаждении окислов железа и марганца. Сорбционный барьер определяет осаждение на поверхности тонкодисперсных частиц как положительно заряженных (осадители – глинистые частицы, органические коллоиды и т.д.), так и отрицательно заряженных (осадители – гидроокислы железа и алюминия) ионов. При смене щелочной или нейтральной среды на кислую образуется кислый барьер, который задерживает миграцию соединений содержащих Si, Mo, которые в кислой среде слаборастворимы. В природных условиях формирования коры выветривания независимо от первичного состава исходных пород, на участках с изменением рН среды Аи образует вторичные горизонты обогащения металлом [56].

В модельных условиях в момент резкого скачка pH в жидкой фазе (рисунок 34, б), миграционную способность кремния и магния становится минимальна. Для железа, которое обладает переменной валентностью, окислительная среда особенно неблагоприятна для равновесного состояния. В таких условиях элементы стремятся перейти из низшей валентности в высшую, разрушая при этом кристаллическую решетку первичного минерала и повышая скорость его выветривания. В условиях эксперимента растворенное железо не выносится в жидкую фазу, а переосаждается здесь же с образованием гидроокислов железа, в частности гетита (аFeOOH), что было зафиксировано электронно-микроскопическими исследованиями.

Максимальная концентрация Al в жидкой фазе, в кислых условиях, свидетельствует об интенсивном разложении глинистых минералов породы. Часть алюминия уходит в раствор, оставшаяся часть в условиях сорбционного барьера переосаждается совместно с гидроокислами железа. В момент резкого изменения pH с нейтральных до кислых, часть мобильных форм золота присутствующих в руде, садится на сорбционном барьере совместно с породообразующей составляющей. Наиболее подвижные ионы Au переходят в раствор.

Повышенная концентрация золота в жидкой фазе после введения реагента КЈ в нейтральных условиях свидетельствует о стабилизации мобильных форм Au с последующим переносом в раствор. В условиях месторождения стабильные комплексы золота могут перемещаться на значительные расстояния от первоначальной породы.

Полученные в результате исследований результаты коррелируют и с данными диаграммы Пурбе для системы Au-H₂O для различных комплексов золота в диапазоне от кислых до щелочных pH [57].

Выводы по разделу 9

Проведенный комплекс исследований позволяет подтвердить наличие мобильных форм Au и различные модели поведения миграционных форм золота в разных условиях среды. При нейтральных pH золото обладает минимальной миграционной способностью. Мобильные формы золота в растворе в этих условиях нестабильны. При изменении pH с нейтральных до кислых миграционная способность Au возрастает за счет стабилизации мобильных форм золота в растворе. Введение в качестве комплексообразователя золота реагента KJ в условиях массива позволяет стабилизировать мобильные формы Au в растворе в нейтральных условиях.

Раздел 10 Исследование модифицированных гуматных реагентов на основе окисленного бурого угля для флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов. Руководитель раздела д.т.н. А.Г.Михайлов

Интерес к гуминовым веществам, как перспективным флотореагентам обусловлен необходимостью замены химических, экологически небезопасных реагентов на безопасные. Известны работы как отечественных [58-61], так и зарубежных исследователей [62-65], направленные на изучение и применение реагентов природного происхождения. Гуминовые вещества, имея в своем составе гидрофилизирующие гидрокси-группы, карбоксильные a также группы, способствующие взаимодействию с катионами металлов, могут обладать депрессирующими свойствами по отношению к минералам. Показано, что гумат натрия может применяться как депрессор пирита при разделении халькопирита и пирита [64], при флотационном разделении халькопирита и галенита [66]. Эти исследования выполнены, в основном, на минералах и минеральных смесях.

Ранее были изучены гуматные реагенты, выделенные из окисленного бурого угля, в качестве депрессоров пустой породы при обогащении несульфидных (флюоритовых) руд [67]. В настоящем разделе нами исследованы гуматные реагенты в качестве депрессоров при флотационном обогащении вкрапленных медноникелевых и свинцово-цинковых руд.

Получение гуматных реагентов

Гуматные реагенты (ГР) получены из окисленного бурого угля Березовского месторождения (Красноярский край) экстракцией растворами следующих щелочных агентов: гидроксид натрия, жидкое стекло, карбонат натрия, натрий пирофосфорнокислый (соответствующие гуматные реагенты - ГР-1, ГР-2, ГР-3, ГР-4). Исходный уголь отличается высоким содержанием гуминовых кислот - до 95% в пересчете на сухую органическую массу (влажность угля составляет 17%, зольность – 19%). Навески угля при комнатной температуре перемешивали с растворами экстрагентов в течение 2 часов, фильтровали. Фильтраты представляли собой темно-коричневые растворы без запаха и являлись готовыми реагентами для флотационных опытов.

УФ-спектры всех четырех модификаций практически совпадали. В интервале длин волн 220-500нм спектры имели характер пологих, опускающихся в сторону больших длин волн, кривых, на которых практически нет сколько-нибудь выраженных максимумов или минимумов поглощения, что связано с наличием в молекулах ГР сильно развитой цепи сопряженных двойных С=С связей. Разрушение этих связей происходит при фотохимическом расшеплении, или при достаточно длительном хранении растворов. Изученные нами изменения оптической плотности растворов ГР при хранении показали, что снижение оптической плотности растворов происходило постепенно, активнее - в более разбавленных растворах. Так, у растворов ГР с концентрацией 0,005% при хранении в лабораторных условиях в течение 1 месяца снижение оптической плотности составило: 24%, 20%, 16% и 11% для ГР-1, ГР-2, ГР-3, ГР-4, соответственно. Раствор с 0,5% концентрацией устойчив в течение длительного времени. ИК-спектры гуматных реагентов помимо полос поглощения, относящихся к гуматам, содержали полосы самих экстрагентов. ИКспектры гуминовых кислот, полученных обработкой водорастворимых гуматных реагентов раствором соляной кислоты, соответствовали описанным в литературе спектрам гуминовых кислот и мало отличались между собой, независимо от использованного экстрагента.

Флотация вкрапленной медно-никелевой руды

Основными рудообразующими минералами вкрапленных руд являются: пирротин, халькопирит, пентландит. Минералы пустой породы представлены, в основном, полевыми шпатами, пироксенами, оливином, серпентином и др. В таблице 27 приведено содержание основных минералов образца исходной руды с распределением по классам крупности.

Класс	Содержание, %							
крупности,	Пирротин	Пентландит	Халькопирит	Магнетит	Основные			
ММ					породообразу-			
					ющие минералы			
-2+1	10	7	8	3	50			
-1+0,5	20	5	10	10	60			
-0,5+0,25	25	10	20	7	50			
-0,25+0,125	15	10	5	10	50			
-0,125+0,074	15	8	12	4	50			
-0,074+0,044	10	4	8	10	10			
-0,044	17	10	15	10	10			

Таблица 27 - Результаты количественного минералогического анализа исходной руды

Количественный минералогический анализ свидетельствует о низком содержании халькопирита и пентландита (основных ценных минералов) во всех классах крупности исходной руды. В то же время содержание породообразующих минералов достигает 50-60%.

Подготовка к исследованиям пробы исходной вкрапленной медно-никелевой руды проводилась по стандартной схеме, включающей последовательное дробление в замкнутом цикле с грохочением, а также операции перемешивания и сокращения. Флотационные исследования проводились на руде с различной крупностью измельчения: 54% и 75% класса – 0,071 мм. Флотация проводилась в открытом цикле по схеме: коллективный цикл – 5 мин, контрольная флотация - 5 мин, перечистка коллективного концентрата – 5 мин; в коллективном цикле рН- 9,3 устанавливался содой (200г/т); в качестве собирателя использовался бутиловый ксантогенат калия (БКК) – 200г/т, в качестве вспенивателя – Т-80 с расходом 100-150г/т. Исследуемые гуматные реагенты с различным расходом подавались в коллективный цикл флотации, а также в цикл перечистки коллективного концентрата.

Флотацию руды с использованием гуматного реагента, полученного экстракцией гидроксидом натрия (ГР-1), в цикле коллективной флотации проводили с расходами от 25 до 100г/т руды. В таблице 28 приведены результаты опытов при расходе ГР-1 25г/т при крупности измельчения руды 54% и 75% класса -0,071мм.

N⁰	Реагентный	Продукты флотации	Выход	Содержание,		Содержание, Извлечение,	
0П.	режим		%	%		%	
	флотации			Ni	Cu	Ni	Cu
]	Крупность измельчения руды 3	54% класса	a -0,071 :	MM		
1	Сода – 200 г/т	Коллективный концентрат	16,34	3,05	5,91	50,51	80,03
	БКК – 200 г/т	Конц. контр. флотации	3,09	1,46	1,28	4,57	3,27
	Т-80 -100 г/т	Хвосты	80,57	0,55	0,25	44,92	16,70
		Исходная руда	100,0	0,99	1,21	100,0	100,0
2	ГР-1 - 25 г/т	Коллективный концентрат	16,80	3,13	5,92	53,89	81,67
	Сода - 200 г/т	Конц. контр. флотации	3,14	1,32	1,24	4,25	3,20
	БКК – 200 г/т	Хвосты	80,06	0,51	0,23	41,86	15,13
	Т-80 -100 г/т						
		Исходная руда	100,0	0,98	1,22	100,0	100,0
]	Крупность измельчения руды 7	75% класса	a -0,071	ММ	•	•
3	Сода – 200 г/т	Коллективный концентрат	17,04	3,14	5,97	56,22	85,41
	БКК – 200 г/т	Конц. контр. флотации	2,93	1,11	0,74	3,42	1,82
	Т-80 -150 г/т	Хвосты	80,03	0,48	0,19	40,36	12,77
		Исходная руда	100,0	0,95	1,19	100,0	100,0
4	ГР-1 -25 г/т	Коллективный концентрат	17,62	3,04	5,49	57,75	87,07
	Сода – 200 г/т	Конц. контр. флотации	3,0	1,16	0,82	3,35	2,21
	БКК – 200 г/т	Хвосты	79,38	0,45	0,15	38,50	10,72
	Т-80 -150 г/т						
		Исходная руда	100,0	0,93	1,11	100,0	100,0

Таблица 28 – Результаты флотации вкрапленной медно-никелевой руды

Из данных таблицы 28 видно, что использование гуматного реагента при расходе 25 г/т в операции коллективной флотации руды, крупностью измельчения

54% класса -0,071мм, позволило повысить извлечение в коллективный концентрат никеля на 3,38%, меди – на 1,64%, а при флотации руды крупностью 75% класса - 0,071 мм, извлечение никеля в концентрат увеличилось на 1,53%, меди на 1,66%, по сравнению со стандартным реагентным режимом (без ГР).

Соответственно, снизились потери Ni и Cu с хвостами. Повышение расхода ГР до 100г/т приводило к ухудшению показателей, т.к., вероятно, шла депрессия и ценных минералов.

Сравнительные опыты использования различных ГР (ГР-1-4) выполнены при их подаче с разными расходами в перечистку коллективных медно-никелевых концентратов. Результаты флотационных опытов с подачей ГР-1 в операцию перечистки коллективного медно-никелевого концентрата приведены на рисунке 37.



Расход ГР-1, г/т концентрата

Рисунок 37 – Зависимость извлечения Си и Ni в концентрат и хвосты

перечистки коллективного медно-никелевого концентрата

Как видно из рисунка 37 при расходе ГР-1 50г/т извлечение никеля в концентрат перечистки повышалось на 5,25%, меди - на 2,36%, по сравнению со стандартным режимом. Одновременно снижались потери с хвостами: никеля - на 1,43%, меди - на 0,27%.

На рисунке 38 приведены значения прироста извлечения меди и никеля в концентрат перечистки по сравнению с базовым опытом при расходе реагентов 50г/т концентрата.



Рисунок 38 – Прирост извлечения никеля и меди в концентрат перечистки

Прирост извлечения никеля составил от 4,34% до 6,45%, меди – от 0,69% до 2,81% для разных гуматов. Лучшие показатели получились при использовании ГР-2, т.е. реагента, полученного экстракцией жидким стеклом.

Полученные результаты свидетельствуют о депрессирующем влиянии гуматных реагентов на минералы пустой породы, как при использовании их в коллективном цикле флотации, так и при перечистке коллективного концентрата.

Флотация свинцово-цинковой руды

Влияние гуматных реагентов на эффективность флотационного обогащения свинцово-цинковых руд изучалось на пробе руды Горевского месторождения, особенностью которой является наличие тонкой и эмульсионной вкрапленности галенита и сфалерита в породе и между собой. Рудные минералы полностью представлены сульфидными формами: основные - галенит и сфалерит, второстепенные - пирит, пирротин. Нерудные минералы: кварц, сидерит, кальцит, доломит. Результаты ситового анализа (таблица 29) указывают на концентрацию Pb и Zn в тонких классах при значительном распределении, что можно объяснить максимальным раскрытием галенита и сфалерита в этой крупности.

Класс, мм	Выход, %	Массовая доля, %			Распределение, %		
		Pb	Zn	Fe	Pb	Zn	Fe
-2+1	32,43	3,17	2,29	29,29	23,48	25,86	34,02
-1+0,5	15,6	3,18	2,59	29,18	11,33	14,07	16,3
-0,5+0,25	12,47	3,44	2,67	29,09	9,8	11,6	12,99
-0,25+0,125	10,2	4,56	3,17	26,43	10,62	11,26	9,66
-0,125+0,074	4,17	5,91	3,84	23,54	5,63	5,57	3,52
-0,074+0,044	3,52	5,74	4,33	24,23	4,61	5,31	3,06
-0,044	21,6	7,0	3,5	26,44	34,53	26,33	20,45
Руда	100	4,38	2,87	27,92	100	100	100

Таблица 29 – Ситовой анализ руды, дробленой до -2 мм с распределением основных элементов по классам крупности

Влияние ГР на эффективность флотационного процесса в операции основной коллективной флотации проводили по схеме, изображенной на рисунке 39, в перечистной операции – на рисунке 40. Полученные результаты приведены на рисунках 41-46 и в таблице 30.





Для всех ГР при расходах от 25 г/т до 75-100 г/т отмечено снижение показателя извлечения как для Pb (рисунок 41), так и для Zn (рисунок 42), причем, для Pb - в большей степени. Это обстоятельство свидетельствует о депрессирующих свойствах ГР по отношению к минералам свинца и цинка. По степени снижения показателя извлечения Pb и Zn гуматные реагенты можно расположить в ряд: ГР-1< ГР-2<ГР-3 < ГР-4.



Рисунок 43 - Влияние ГР на содержание Рb в концентрате

Рисунок 44 - Влияние ГР на содержание Zn в концентрате



За исключением ГР-4, потери извлечения при использовании гуматных реагентов сопровождались ростом массовой доли Pb и Zn в концентратах (рисунки 43, 44). Для ГР-2 этот показатель лучший. При расходах ГР-2 50-75 г/т содержание Pb в концентрате возрастало на 3,6 – 3,8%, Zn – на 3,7 – 4,0 по сравнению с базовым опытом. Для ГР-3, при расходе 75 г/т – рост составил 1,6% для Pb и 3,5% для Zn. Практически показатель извлечения Pb и Zn в концентрате изменялся обратно пропорционально содержанию Pb и Zn в концентрате. При снижении выхода концентрата это можно объяснить дополнительной депрессией минералов пустой породы, в том числе, железосодержащих. Как показано на рисунках 45, 46 использование ГР-1, ГР-2 и ГР-3 при расходах от 25 до 100 г/т приводило к одновременному снижению извлечения Fe в коллективный Pb-Zn концентрат и снижению массовой доли железа. Анализ дифрактограмм концентратов базового опыта и опыта с использование ГР-2 при расходе 75 г/т показал, что улучшение технологических показателей по железу может быть связано с депрессией сидерита.

Результаты опытов по влиянию ГР на технологические показатели перечистной операции, отраженные в таблице 30, показывают, что лучшие результаты получены с ГР-2. При расходе ГР-2 25 г/т концентрата, качество концентрата перечистки по сравнению с базовым опытом для Рb возросло на 1,05%, для Zn – на 0,73%, с приростом извлечения на 1,97 и 1,59%, соответственно.

Таблица 30 – Влияние различных гуматных реагентов на технологические показатели перечистной операции

Наименование продукта	Частный выход, %	Массовая доля, %		Извлечение от операции, %		ГР, г/т
		Pb	Zn	Pb	Zn	
Концентрат перечистки	78,1	31,89	26,57	89,27	92,88	
Промпродукт перечистки	21,9	13,67	7,26	10,73	7,12	0
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	. 0
		ГР-1				
Концентрат перечистки	77,1	32,42	26,95	89,59	93,01	
Промпродукт перечистки	22,9	12,68	6,82	10,41	6,99	12.5
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	12,5
Концентрат перечистки	76,9	32,2	26,87	88,76	92,49	
Промпродукт перечистки	23,1	13,58	7,26	11,24	7,51	25
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	
Концентрат перечистки	76,6	31,2	25,67	85,66	88,02	
Промпродукт перечистки	23,4	17,1	11,44	14,34	11,98	50
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	
		ГР-2				
Концентрат перечистки	78,1	32,12	26,66	89,92	93,3	
Промпродукт перечистки	21,9	12,84	6,94	10,08	6,8	12.5
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	12,0
Концентрат перечистки	77,3	32,94	27,3	91,26	94,47	
Промпродукт перечистки	22,7	10,74	5,44	8,74	5,53	25
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	
Концентрат перечистки	76,6	31,4	25,69	86,21	88,09	
Промпродукт перечистки	23,4	16,44	11,37	13,79	11,91	50
Концентрат основной коллективной флотации	100	27,9	22,34	100	100	

Выводы по разделу 10

Установлено, что гуматные реагенты, полученные из окисленных бурых углей, являются эффективными депрессорами минералов пустой породы при флотации медно-никелевой руды, как в коллективном цикле, так и в стадии перечистки концентрата. При этом повышается извлечение Ni и Cu в концентраты, с сохранением их качества. При флотации свинцово-цинковых руд ГР проявляют свойства депрессора как к минералам Pb и Zn, так и к минералам пустой породы, причем к последним в большей степени. Это приводит к снижению извлечения Pb и Zn в коллективный концентрат с повышением его качества. При использовании ГР, полученного экстракцией жидким стеклом, в перечистной операции повышается как извлечение Pb и Zn в концентрат перечистки, так и качество концентрата.

Заключение

1. Применение комплекса спектроскопических методов позволило уточнить строение и отследить изменения поверхности валлериита в химических реакциях. Показано, что обработка водными растворами реагентов вызывает значительную и зависящую от условий, модификацию приповерхностных слоев валлериита, как сульфидных, так и гидроксидных, что можно использовать для требуемой настройки свойств поверхности минералов в обогатительных и гидрометаллургических процессах. Значительные изменения свойств сульфидных квазидвумерных нанослоев представляют также интерес для материаловедения.

2. Изучено межфазное распределение галогенидов скандия с образованием смешанных комплексных соединений с молекулярным йодом и трибутилфосфатом. Получены данные по экстрагируемости галогенидов, особенностям комплексообразования в органической фазе, коэффициентам распределения и разделения различных катионов и галогенид-ионов для этих систем. Предложены процессы селективного извлечения скандия смесью ТБФ, йода и йодистоводородной кислоты в отсутствии высаливателей с последующей кислотной реэкстракцией скандия. Полученные данные использованы для совершенствования извлечения и концентрирования брома из природных рассолов.

3. Для экстракционных систем: нитраты РЗМ – бинарные экстрагенты на основе фосфорсодержащих органических кислот и триоктиламина – нитрат триоктиламина (сольватирующая добавка), разработано количественное модельное описание, позволяющее в широком диапазоне составов и концентраций компонентов рассчитывать коэффициенты распределения и разделения РЗМ. Полученное описание условий экстракции-реэкстракции РЗМ в смесях является базисом для расчета противоточных многоступенчатых экстракционных каскадов их разделения с применением смешанных бинарных экстрагентов.

4. Получены новые данные по экстракции серебра из солянокислых растворов смесями триизобутилфосфинсульфида и протонодоноров (HR) органического происхождения. Установлено влияние константы кислотной диссоциации HR, стерических эффектов при образовании экстрагируемого комплекса, самоассоциации

180
HR (для каприловой и фосфорорганических кислот) на извлечение серебра Цианекс 471 в присутствии HR. Показано, что серебро в системах Цианекс 471 (L) в смеси с HR образует экстрагируемые соединения состава [AgCl·2L·HR]. Определены оптимальные условия выделения серебра из солянокислых растворов, содержащих примеси металлов.

5. Найдены параметры получения богатых концентратов благородных металлов из бедных промпродуктов аффинажного производства путем выщелачивания примесных элементов в автоклавных условиях. Показана возможность глубокого выщелачивания неблагородных элементов, предотвращающих "размазывание" драгоценных металлов по технологической схеме (цепочке) и обеспечивающих их концентрирование в твердой фазе.

Оптимизирован процесс сорбционного извлечения родия и рутения в гидротермальных условиях на катионите КУ-2 из растворов с низким содержанием хлорид-ионов. Подобран оптимальный состав растворов и температура процесса, обеспечивающие достаточно высокую скорость сорбции и устойчивость рутения в системе.

6. Проведен реакционно-ионобменный синтез порошков железо-иттриевых гранатов при изоморфном замещении катионов иттрия на иттербий. Определено, что для синтеза железо-иттербиевого граната в течение 24 ч предпочтительнее использовать анионит AB-17-8 в OH-форме. Установлено, что железо-иттербиевый гранат Yb₃Fe₅O₁₂ имел стехиометрический состав. Выход продукта составил 87 %.

7. Получены новые данные о зависимости состав-свойства поверхности синтезированных поликомпонентых оксидов на основе модифицированного диоксида циркония. Установлено влияние размера кристаллитов оксидных фаз и образования твердых растворов на устойчивость метастабильного состояния диоксида циркония в зависимости от природы модифицирующего катиона и температуры.

8. Получены новые данные о составе растворимых и газообразных продуктов процесса низкотемпературной солюбилизации деминерализованных каменных углей в среде жидкофазного полиароматического растворителя. Показано, что каолин и карбонатные минералы при содержании в углях более 8 % оказывали ингибирующее действие на процесс солюбилизации органической массы. Основной продукт, полученный из деминерализованных углей при 380 °C, представлял пластичную пекоподобную массу с температурой размягчения 76-96 °C и высоким содержанием полиароматических веществ. Выход дистиллятной фракции и газов не превышал 2% и 0,5%, соответственно.

9. Изучено поведение миграционных форм золота в нейтральных и кислых pH в условиях перколяционного режима выщелачивания. Установлены условия совместного переосаждения мобильных форм золота и миграционных элементов минеральной матрицы в условиях гипергенеза. Определены критерии стабилизации мобильных форм золота.

10. Получены гуматные реагенты из окисленного бурого угля, отличающегося высоким содержанием гуминовых кислот, экстракцией различными щелочными агентами. Установлено депрессирующее действие гуматных реагентов (ГР) на

минералы пустой породы и повышение извлечения никеля и меди в коллективные концентраты и концентраты перечистки при обогащении вкрапленной медноникелевой руды. При флотации свинцово-цинковых руд ГР проявляют свойства депрессора как к минералам свинца и цинка, так и к минералам пустой породы (сидерит, кварц), причем, к последним в большей степени. Это приводит к снижению извлечения свинца и цинка в коллективный концентрат с повышением его качества. При использовании ГР-2 в перечистной операции повышается как извлечение свинца и цинка в концентрат перечистки, так и качество концентрата.

Список использованных источников

1. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др., Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений // М.: Наука. - 1981. - 234с.

2. Laptev Yu.V., Shevchenko V.S., Urakaev F.Kh. Sulphidation of valleriite in SO_2 solutions// Hydrometallurgy. - 2009. - V.98. - P.201–205.

3. Evans H.T. Jr., Allman R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite // Zeitschrift fur Kristallographie. - 1968. - Bd. 127. - P. 73-93.

4. Harris D.C., Cabry L.J., Stewart J.M. A "valleriite-type" mineral from Noril'sk, Western Siberia // Am. Mineral. - 1970. - V. 55. - P. 2110-2114.

5. Hughes A.E., Kakos G.A., Turney T.W., Williams T.B. Synthesis and Structure of Valleriite, a Layered Metal Hydroxide/Sulfide Composite // J. Solid State Chem. - 1993. - V.104. - P.422-436.

6. Li R., Cui L. Investigations on valleriite from Western China: crystal chemistry and separation properties. Int. J. Miner. Process. - 1994. - V.41. - P.271-283.

Qin S., Cao Z., Chen Y. Preliminary study on crystal chemistry of valleriite // Chinese Sci. Bull. - 1996.
- V.41. - P.1982-1985.

8. Waanders F.B., Pollak H., Lachmann G. Mössbauer spectroscopy to characterize iron sulphides // S. Afr. J. Sci. 1999. V.95. P.387-390.

9. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., Gapochka A.M., Bychkov A.Yu. Mössbauer investigations of synthetic valleriite // Hyperfine Interact. -2012. - V.208. - P.99–104.

10. Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Волочаев М.Н., Лаптев Ю.В. Изучение слоистого минерала валлериита методами РФЭС и XANES // Журнал структурной химии. - 2017. - Т. 58, №6. - С. 1183-1189.

11. Borgheresi M., Di Benedetto F., Romanelli M., Reissner M., Lottermoser W., Gainov R.R., Khassanov R.R., Tippelt G., Giaccherini A., Sorace L., Montegrossi G., Wagner R., Amthauer G. Mössbauer study of bornite and chemical bonding in Fe-bearing sulphides // Phys. Chem. Minerals. - 2018. - V.45. - P.227–235.

12. Li D., Bancroft G.M., Kasrai M., Fleet M.E., Feng X.H., Yang B.X., Tan K.H. S K- and L-edge XANES and electronic structure of some copper sulfide minerals // Phys. Chem. Minerals. - 1994. - V.21. - P.317-324.

13. Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS2) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2003. -V.67. -P. 2137–2146.

14. Mikhlin Y., Nasluzov V., Romanchenko A., Tomashevich Y., Shor A., Félix R. Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS₂): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2017. - V.19. - P.2749—2759.

15. Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R. A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu_5FeS4 , and chalcopyrite, $CuFeS_2$ // J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. - 2005. - V.142. -P.85-90.

16. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Особенности извлечения хлорида скандия смесью трибутилфосфата и молекулярного йода // Журнал общей химии. 2017. - Т. 87, №12. - С. 2052-2056.

17. Кощей Е.В. Дисс... на соискание кандидата химических наук «Физико-химические параметры гидролиза ионов скандия, иттрия и лантана в присутствии ацидолигандов (SO₄²⁻, NO³⁻, Cl⁻, ClO⁴⁻). – Оренбург, 2002 г. - 183 с.

18. Кузьмин В.И., Кузьмина В.Н., Пашков Г.Л., Устюжанина Н.В., Распу-тин С.Н. Оценка возможности извлечения ценных элементов из подземных хлоридно-кальциевых рассолов сибирской платформы / Сб. Российско-индийского симпозиума «Металлургия цветных и редких металлов». – М., 2002. –С. 246-254.

19. Кузьмин В.И., Кузьмина В.Н., Устюжанина Н.В. Экстракция бромида кальция из хлоридных рассолов смесями молекулярного йода и ТБФ // Сб. материалов конференции «50 лет российской экстракции». Неделя химических технологий. – Санкт-Петербург, 2002 – С.121-125.

20. Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н., Гудкова Н.В., Кузьмин Д.В., Распутин С.Н. Оценка возможностей экстракционного извлечения солей из хлоридно-кальциевых рассолов Красноярского края // Химия в интересах устойчивого развития – 2010. - Т.18, №3. – С. 321-329.

21. Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Logutenko O.A. Silver Extraction from Hydrochloric Acid Solutions with the Disulfide of Bis(2,4,4-trimethylpentyl) Dithiophosphinic Acid // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2018. - V. 36. – Is. 2. - P. 162-174.

22. Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю., Тихонов А.Я. Экстракция серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитио-фосфиновой кислоты в смеси с алкилфенолами // Цветные металлы – 2018. - № 11. – С. 36-40.

23. Рюмин А.И., Соломатов В.В., Миронкина Н.В. Рациональная технология отмывки гидроксидов нитрования растворов платиновых металлов // Журнал СФУ.ТиТ. - 2012. - №5. - С. 454–456.

24. Вязовой О.Н., Михнев А.Д., Рюмин А.И. Изучение процесса соосаждения родия и рутения в гидроксидные осадки при нитровании хлоридных растворов // Вестю СибГАУ. - 2007. - № 2.-С.77-80.

25. Набойченко С.С. Перспективность применения автоклавных процессов в производстве меди и цинка на Урале//Цветные металлы. – 2015. – №. 11. – С. 20-24.

26. Лапшин Д.А. Автоклавные процессы в гидрометаллургии платиновых металлов // Цветные металлы. – 2014. – №. 5. – С. 39-43.

27. Белоусов О.В., Белоусова Н.В. Рюмин А.И., Борисов Р.В. Поведение концентратов платиновых металлов в автоклавных условиях // Журнал прикладной химии. – 2015. - Т.88, № 1. - С. 35-39.

28. Белоусов О.В., Белоусова Н.В. Рюмин А.И., Борисов Р.В. Обогащение платино-палладиевого концентрата в гидротермальных условиях // ЖПХ. – 2015. - Т.88, № 6. - С 984-987.

29. Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В., Рюмин А.И. Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия // Журнал прикладной химии. - 2018. - Т. 91, вып. 4. - С.479-483.

30. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов.-Л.:«Химия», 1970.- 192с.

31. Самохвалов А.А. Магнитные редкоземельные полупроводники/ Редкоземельные полупроводники : Сб.ст. – Ленинград : Наука, 1977. – С. 5-47.

32. Вулих А.И. Ионообменный синтез. - М.: Химия, 1973. – 263 с.

33. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. - Киев.: Наукова Думка, 1972. 245 с.

34. Mayo M.J., Suresh A., Porter W.D. Thermodynamics for nanosystems grain and particles-size dependent phase diagrams // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – V 5, №2. – P. 100–109.

35. Карагедов Г.К., Шацкая С.С., Ляхов Н.З. Природа механически стимулированного фазового перехода в диоксиде циркония // ХИУР. – 2006. – Т. 14, №4. – С. 369–377.

36. Garvie R.C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect // J. of Physical Chem. – 1965. – V. 69, № 4. – P. 1238–1243.

37. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M. Handbook of X_Ray Photoelectron Spectroscopy. Perking-Elmer Corp. – 1979. – 189 p.

38. Strickler D.W., Carlson W.G. Electrical conductivity in the ZrO_2 -rich region of several M_2O_3 - ZrO_2 systems//J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48. – P. 286–289.

39. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – P. 2885–2893.

40. Jeong K.S., Song J., Lim D., Lee M.S., Kim H., Cho M. Structural evolution and defect control of yttrium-doped ZrO_2 films grown by a sol–gel method // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V. 320. – P. 128–137.

41. Muchler M., Schlogl R., Erlt G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene//J.Catal. – 1992. – V. 138. – P. 413–444.

42. Yamashita T., Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials // Appl. Surf. Sci. – 2008. – V. 254. – P. 2441–2449.

43. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menéndez R. Chemicals from coal coking // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 1608-1636.

44. Snape C.E. Liquid Fuels and Chemical Feedstocks // Environmental Science and Technology. Coal in the 21st Century: Energy Needs, Chemicals and Environmental Controls. Published by the Royal Society of Chemistry. – 2018. - No. 45. - P.173-197.

45. Goldsworthy P., Eyre D. J. Value-in-use assessment for thermal and metallurgical coal // The Coal Handbook: Towards Cleaner Production. – Oxford: Woodhead, 2013. - V. 2. P. 455-496.

46. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of Hyper Coals from coals of various ranks // Fuel. - 2008. - V. 87. - P. 592-598.

47. Kuznetsov P.N.; Kuznetsova L.I. Buryukin F.A. Marakushina E.N. Frizorger V.K. Methods for the preparation of coal-tar pitch // Solid Fuel Chemistry. – 2015. – Vol. 49, Issue 4. – P. 213-225.

48. Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S. and Kuznetsova L.I. Comparative Study of the Properties of the Coal Extractive and Commercial Pitches // Energy & Fuels. – 2017. – V.31, Issue 5. - P. 5402–5410.

49. Sobkowiak M., Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-i.r.: studies of coal extracts // Fuel. - 1992. - V. 71. - P. 1105-1125.

50. С.И. Иванников, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков, С.Ю. Братская, А.А. Юдаков. Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России //ВЕСТНИК ОНЗ РАН – 2013. – Т. 5, NZ1001, doi:10. 2205/2013NZ000115.

51. Золотоносность кор выветривания Салаира / Росляков Н.А., Нестеренко Г.В., Калинин Ю.А., Васильев И.П. и др. /РАН Сиб. Отд-ние Объед. Ин-т геологии, геофизики и минералогии. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ, 1995.- 170с.

52. С.А. Шварцев, Е.М. Дутова. Гидрогеохимия и мобилизация золота в зоне гипергенеза (Кузнецкий Алатау, Россия) // Геология рудных месторождений. - 2001. - Т.43, №3. – С. 252-261.

53. Белеванцев Б. И., Колонин Г. Р., Васильева Н. Г. и др. Возможные формы нахождения и растворимость золота в рудообразующих растворах. – В кн.: Физико-химические параметры рудообразования. Новосибирск, Наука, 1981.

54. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.; Л.: АН СССР, 1955. - 332 с.

55. Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Жижаев А.М., Меркулова Е.Н., Фисенко Ю.Ю. Морфологические разновидности золота в рудном и техногенном сырье коры выветривания // Физико-технические проблемы переработки полезных ископаемых. – 2015. - №2. - С.130- 133.

56. Росляков Н. А. Геохимия золота в зоне гипергенеза, - Новосибирск: Наука, 1981.

57. Фомичев В.И., Жаутиков Т.М. Поведение формы миграции золота в поцессах рудообразования. Алматы, 2005. – 172 с.

58. Матвеева Т.Н., Ланцова Л.Б., Гапчич А.О. Испытания реагентных режимов флотации упорной золотосодержащей руды с применением растительного модификатора // Цветные металлы. – 2016. - №8. – С.20-24.

59. Тимошенко Л.И, Опарина Л.А., Самойлов В.Г., Маркосян С.М., Трофимов Б.Н. Аминометилированные лигнины как реагенты-депрессоры для флотационного обогащения вкрапленных медно-никелевых руд // Химия в интересах устойчивого развития. - 2011. - №4. - С.421-425.

60. Плаксин И.Н., Чикин Ю.М., Левинский Б.В. Депрессирующее действие гумат-ионов на флотацию магнетита катионным собирателем // Изв. Вузов, Горный журнал. - 1964. - №8. - С. 152-157.

61. Кондратьев С.А., Ростовцев В.И., Яровая О.И., Салахутдинов Н.Ф. Флотореагенты на основе скипидара и их использование при флотации медно-никелевой руды // ФТПРПИ. - 2011. - № 4. – С.117-125.

62. C. Robertson, D. Bradshaw, P. Harris. Decoupling the effects of depression and dispersion in the batch flotation of a platinum bearing ore // Proc. XXII IMPC. - 2003. -Cape Town, South Africa. – P. 920–928.

63. Способ обогащения промышленно значимых сульфидных минералов: Патент Сайтек Текнолоджи Корп. (US). №2139147, 1999г. /Д.Р. Нагарадж (US); Сэмюель С.Ванг (US); Джеймс С.Ли (US); Лино Мальокко (US).

64. Jianhua Chen, Yuqiong Li, Ye Chen. Cu–S flotation separation via the combina-tion of sodium humate and lime in a low pH medium // Minerals Engineering.–2011, №24.–P.58–63.

65. Lorenzo Reyes-Bozo, Pablo Higueras, Alex Godoy-Farndez, Francisco Sobarzo, Cesar Saez-Navarrete, Jorge Vasquez-Bestagno, Ronaldo Herrera-Urbina. Assessment of the floatability of chalcopyrite, molybdenite and pyrite using biosolids and their main components as collectors for greening the froth floatation of copper sulphide ores // Minerals Engineering. – 2014. - №64. – P. 38-43.

66. Rui-zeng LIU, Wen-ging QIN, Fen JIAO, Xing-jie WANG, Bin PEI, Yong-jun YANG, Chun-hua LAI. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. - 2016. - № 26. – P. 265-271.

67. Голоюда Л.И., Анциферова С.А., Носова З.Б. Вытяжки гуминовых кислот – перспективные реагенты-модификаторы при обогащении плавиково-шпатовых руд // Цветные металлы. – 1989. - №1. – С.123-124.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсои энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.4</u> Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы

<u>Проект V.46.4.2</u> Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства

№ гос.рег. АААА-А17-117021310219-4 № системы НИР и ГЗ 0356-2017-0026 № ИКРБС АААА-Б19-219021990037-1

Научный руководитель проекта: д.х.н. Н.В. Чесноков

Цели работ по проекту в 2018 году: оптимизация процесса выделения из активированной коры осины экстрактивных веществ и идентификация их состава; разработка способов получения органоминеральных удобрений с повышенной водостойкостью на основе подложки из коры осины, содержащих азот, фосфор и калий, и изучение их свойств; создание фундаментальных основ процесса комплексной переработки коры осины с получением сорбционных материалов, органоминеральных удобрений, биологически активных веществ; исследование строения и свойств сорбционных материалов, полученных из органосольвентных лигнинов хвойной и лиственной древесины; исследование методов синтеза новых биодеградируемых сополимеров на основе фурановых соединений.

Введение

Среди лиственных пород древесины, произрастающих в России, второе место по запасам после березы занимает осина, ресурсы которой превышают 1.6 млрд. м³ [1]. При переработке древесины осины отходы коры достигают 15 %.

Кора осины является ценным сырьем для получения липидного концентрата, т.н. осинового жира. Ценность осинового жира определяется наличием в нем ненасыщенных жирных кислот – линолевой и линоленовой, обладающих Fвитаминной активностью [2–4]. В работах [5–7] показано важное значение линолевой и линоленовой кислот, для предупреждения и лечения многих заболеваний, в том числе ревматоидного артрита, диабета, рака, ишемической болезни сердца. Многие средства ухода за кожей также содержат линолевую и линоленовую кислоты. Известно [8–11], что в экстрактивных веществах коры осины содержатся непредельные жирные кислоты, обладающие активностью витамина F, стерины, витамин E, фосфатиды, хлорофилл и бета-каротин (провитамин A). Опытные образцы концентрата (осинового жира) успешно испытаны в медицине и парфюмерии в качестве наружного лечебного средства при некоторых кожных заболеваниях и как жировая основа для мазей и кремов. Особый интерес представляет возможность использования его в животноводстве и звероводстве в качестве биоактивной добавки.

Перспективным направлением утилизации отходов растительной биомассы является получение удобрений, способных к медленному, контролируемому выделению питательных элементов в почву. Такие удобрения характеризуются пролонгированным действием и, как следствие, являются более эффективными по сравнению с традиционными водорастворимыми удобрениями. Известно, что медленное выделение питательных элементов в почву повышает их биодоступность для растений [12,13]. Применение удобрений пролонгированного действия позволяет снизить техногенную нагрузку в агропромышленном комплексе и избежать загрязнения почвы и грунтовых вод избытком минеральных удобрений [14].

В литературе описан способ получения водостойких азотсодержащих удобрений, основанный на пропитке древесных опилок водным раствором нитрата аммония [15]. Получаемые материалы характеризуются медленным вымыванием азота – через 768 часов из них удаляется от 42 до 56 % азота, в зависимости от природы древесных опилок. Однако получение таких удобрений является сложным технологическим процессом, поскольку требует применения вакуума. Одним из способов повышения водостойкости органоминеральных удобрений является перевод активного компонента в малорастворимую форму, который был реализован при получении карбамидсодержащего удобрения и включал пропитку подложки из коры осины водным раствором мочевины и последующее осаждение нитрата мочевины [16]. Превращение мочевины на поверхности подложки в нитратную форму позволяет уменьшить вымывание азота из получаемого удобрения в среднем в 2 раза. Однако удобрение содержит в своем составе кислоту, что ограничивает возможность его применения на кислых и слабокислых почвах.

Известен способ получения фосфорнокалийных удобрений с повышенной устойчивостью к вымыванию фосфатов и калия водой на основе пористых подложек из древесной коры. Однако подход, использованный для повышения водостойкости, эффективен при использовании в качестве фосфорнокалийной соли только K_2 HPO₄. Из удобрений, содержащих KH₂PO₄, через 15 мин вымывается не менее 80,9 % фосфатов и не менее 79,8 % калия [17]. В работе [18] для закрепления фосфора на поверхности пористого носителя (цеолита) предложено переводить гидрофосфат натрия в гидроксиаппатит за счет обработки раствором хлорида кальция. Недостатком является присутствие фосфора в удобрении в форме ионов PO_4^{3-} , которые достаточно плохо усваиваются растениями. Поэтому разработка новых способов получения водостойких удобрений, содержащих различные минеральные компоненты, на основе коры осины имеет важное значение.

Соответствие параметров пористой структуры сорбентов размерам молекул извлекаемых веществ является решающим фактором эффективного проведения сорбционных процессов [19-22]. Известно, что от характера распределения пор по размерам зависит электрохимическое поведение активированных углей, предназначенных для получения электродных материалов. Необходимым условием достижения высокой электрической емкости является наличие в структуре активированных углей мезопор диаметром до 5,2 нм [23].

Перспективным направлением применение пористых материалов являются процессы гемо- и энтеросорбции для удаления токсинов различной природы из биологических сред. Обзор литературы показал, что для гемосорбции более высокую эффективность при удалении высокомолекулярных токсинов проявляют материалы с развитой мезопористой структурой [24,25]. В области энтеросорбции предпочтение отдается созданию сорбентов, содержащих в своей структуре поры разного размера, что позволяет удалять токсины разной природы (низко- и средне молекулярные вещества, вещества белковой природы). Например, термическая переработка косточкового сырья позволила получить углеродные сорбенты, в структуре которых присутствуют микропоры размером 1,2 - 1,6 нм. Наличие таких пор в сочетании с мезо и макропорами обеспечивает возможность сорбции токсинов с крупными и разветвленными молекулами (белки, витамин В₁₂, феназон, пептиды и др.) [26].

Перспективным направлением получения сорбентов с заданными характеристиками пористой структуры являться метод химической активации. Возможность варьирования параметров пористой структуры сорбентов в процессе их получения позволяет обеспечить соответствие свойств разработанных материалов конкретным задачам сорбционной очистки. Так, в работе [27] показаны возможности получения углеродных материалов на основе лигнина древесины пихты методом термохимической активации в присутствии гидроксида калия, позволяющие регулировать размеры и объемы микро и мезопор в широких пределах.

При изучении свойств сорбентов медицинского назначения общепринятой практикой является применение маркерных веществ, моделирующих различные токсины: метиленовый синий моделирует токсины с массой до 500 Д; витамин В₁₂, моделирующий токсины массой 500–1500 Д, и желатин, который моделирует токсины белковой природы [28]. Исследования сорбции этих маркерных веществ позволили определить размеры микро и мезопор, присутствие которых в структуре обеспечивает наибольшую эффективность сорбентов [29,30]. Поскольку характер пористой структуры сорбентов, помимо условий получения, зависит и от природы исходного сырья, изучение влияния пор различного размера на сорбционные свойства вновь разработанного пористого материала является актуальной задачей.

Полиангеликалактон (ПАЛ) – непредельный полиэфир, получаемый анионной полимеризацией (1) α-ангеликалактона (5-метил-2(3Н)-фуранона, АЛ) [31,32]. Альфаангеликалактон, производное фурана, получают кислотно-каталитической конверсией углеводов. Полимеризация АЛ (1) протекает в присутствии гидроксида и бутилата натрия [31,33], октаноата олова [32]. ПАЛ с молекулярной массой до 20000 легко подвергается биодеградации в почве до статистически нетоксичных продуктов [31,33]. Поэтому олигомеры ПАЛ возможно рассматривать в качестве основы для создания биодеградируемых блоксополимеров промышленных полимеров. Ранее нами было установлено, что αангеликалактон и полиангеликалактон способны сополимеризоваться со стиролом, капролактамом, этилентерефталатом и метилметакрилатом в условиях анионной полимеризации [34,35,36].

Возможности радикальной сополимеризации стирола и полиангеликалактона в литературе не рассматриваются. Данная работа заключалась в получении блоксополимеров ПАЛ и стирола методом самоэмульгирующейся радикальной сополимеризации при инициировании 4,4`-азобис-4-оксопентановой кислотой и изучение свойств отвержденных сополимеров.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Оптимизация процесса выделения из активированной коры осины экстрактивных веществ и идентификация их состава.

С целью интенсификации извлечения из коры осины экстрактивных веществ (ЭВ) впервые использовали предварительную её механохимическую активацию. Механохимической активации подвергали кору осины, измельченную до частиц размером 2–3 мм на центробежно-планетарном активаторе типа АГО-2 при центробежном ускорении, развиваемом мелящими телами – 60g.

Для выделения экстрактивных веществ из исходной и активированной коры осины применяли обычную экстракцию одним из растворителей и последовательную экстракцию серией растворителей с возрастающей полярностью. Последовательную экстракцию еще называют фракционированием экстрактивных веществ, так как она позволяет извлекать узкие группы экстрактивных веществ.

Было установлено, что интенсивность извлечения экстрактивных веществ, извлекаемых как при обычной, так и последовательной экстракции активированной коры возрастает примерно в 2 раза.

Известно, что наиболее ценным компонентом осиновой коры являются экстрактивные вещества, извлекаемые неполярными растворителями – гексаном, бензином и петролейным эфиром. Неполярные растворители извлекают из коры осины липидный концентрат, содержащий биологически активные ненасыщенные жирные кислоты – линолевую и линоленовую, обладающие F витаминной активностью. В связи с этим представлялось актуальным изучить влияние активации коры осины на скорость извлечения из нее липидного концентрата при экстракции гексаном.

На рисунке 1 показано влияние продолжительности активации коры осины на выход из неё липидного концентрата при экстракции гексаном. Экстракция исходной и активированной коры осины проводилась методом настаивания в кипящем гексане.

Как видно из данных, приведенных на рисунке 1, с увеличением активации коры с 3 до 6 минут продолжительность экстракции уменьшается по сравнению с исходной корой с 60 минут до 25 минут. Увеличение продолжительности активации коры осины более 6 минут не приводит к существенному сокращению времени экстракции.

Концентрированием гексанового экстракта были выделены твердый и жидкий продукты с выходом 0,7 % и 8,0 %, соответственно. Температура плавления твердого компонента составляет 61 °C.



Рисунок 1 – Зависимость выхода липидов коры осины от продолжительности её активации (1 – исходная кора, активированная в течение: 2 – 3 мин, 3 – 6 мин, 4 – 9 мин)

В таблице 1 приведены данные по определению методом ГЖХ содержания жирных кислот в маслообразной фракции, выделенной из гексанового экстракта осиновой коры.

Киспота	Содержание, %			
Кислота	Свободные кислоты	Связанные кислоты		
Пальмитолеиновая	0,04	0,06		
Изопальмитиновая	0,03	0,23		
Пальмитиновая	0,59	3,10		
Стеариновая	0,05	0,46		
Олеиновая	0,16	3,10		
Линолевая	5,09	48,81		
Линоленовая	0,54	5,73		
Неомыляемые вещества	23.	,11		
Неидентифицированные	1,49	5,17		

Таблица 1 – Данные о составе маслообразной фракции гексанового экстракта

В соответствии с полученными результатами связанные и свободные жирные кислоты составляют основную массу маслообразной фракции гексанового экстракта. Линоленовая и линолевая кислоты, суммарное содержание которых в гексановом экстракте может превышать 50 %, относятся к незаменимым и обладают F-витаминной активностью. Суммарное количество линолевой и линоленовой кислот в жидком компоненте возрастает до 55 % после выделения из гексанового экстракта твердой фракции.

Твердая фракция гексанового экстракта состоит, в основном, из насыщенных кислот состава C_{16} – C_{18} , в то время как маслообразная фракция экстракта содержит, наряду с насыщенными кислотами, еще и непредельные кислоты.

Разделение смеси липидов гексанового экстракта коры осины проводили на колонке с силикагелем с использованием в качестве элюентов хлороформа, ацетона и спирта. Полученные изопропилового элюаты анализировали по методике работе [37]. приведенной Хлороформные элюаты, получаемые В при хроматографировании липидов, содержат, в основном, нейтральные липиды, а именно, углеводороды, каратиноиды и хлорофилл, эфиры стеринов, глицериды, жирные кислоты. Ацетоновые элюаты содержат гликолипиды, воски, а изопропанольные элюаты содержат основную массу фосфолипидов и лишь следы гликопептидов. Основная доля липидов коры осины приходится на нейтральные вещества. В гексановой фракции их содержится 73,6 %, гликолипидов – 10,3 % и фосфолипидов – 15,5 %.

Схема разделения липидов, выделенных из активированной коры осины при экстракции гексаном, приведена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Схема изучения липидов активированной коры осины

Методом ИК-спектроскопии проведено изучение функционально-группового состава твёрдой и жидкой фракции выделенной из гексанового экстракта активированной коры. Из сравнения ИК спектров этих фракций видно, что наиболее чистой и однородной по функционально-групповому составу является твердая фракция, полученная при экстракции коры осины гексаном.

Анализ данных ИК спектроскопии показывает, что основными компонентами твердой фракции являются насыщенные алифатические карбоновые кислоты, не содержащие электрофильных заместителей. Доказательством этого служит наличие двух полос поглощения 1730 и 1710 см⁻¹ в области валентного колебания C=O групп в широкими полосами с максимумами 2800 и 3400 см⁻¹, совокупности с карбонильной принадлежащих валентным vOH колебаниям В группе. Дополнительным подтверждением является наличие в спектре твердой фракции интенсивных полос при 1260 и 1160 см⁻¹, которые по литературным данным [38] присутствуют непременно в спектрах жирных кислот с длинной цепью. В анализируемых спектрах самыми интенсивными являются полосы поглощения 2920 и 2851 см⁻¹, принадлежащие валентным колебаниям СН₂-групп, и в области 720 см⁻¹ – маятниковое колебание метиленовой группы, причем последняя полоса поглощения появляется в спектрах соединений, содержащих длинные (CH₂)n-цепи. В спектре маслообразной фракции экстракта осиновой коры присутствуют характеристические полосы поглощения, аналогичные наблюдаемым для твердой фракции. Характер изменения интенсивностей полос поглощения свидетельствует об уменьшении длины алифатической составляющей (область валентных колебаний CH₂- и CH₃-групп), а также о наличии в составе жидких фракций значительного количества непредельных и ароматических структур.

Аналогичные результаты получены при исследовании экстрактов коры осины методом ¹Н ЯМР. Распределение интегральных интенсивностей протонов в спектрах ¹Н ЯМР твёрдой и жидкой фракции гексанового экстракта подтверждает извлечение соединений, содержащих в основном насыщенные группы. Так, в диапазоне 0–4.6 м.д. доля алифатических насыщенных фрагментов в твёрдой фракции составляет 98.2 %, а в жидкой – 93.7 %, а на долю олефиновых и ароматических фрагментов, соответственно, приходится 1.8 и 6.3 % диапазон 4.6–9.0 м.д. Отсутствие в спектре сигналов спиртов, альдегидов, сложных и простых эфиров позволяет предполагать, что в этих экстрактах преобладают кислоты, при этом твердая фракция экстракта содержит длинные насыщенные кислоты, а жидкая, кроме них, еще и непредельные кислоты.

Таким образом, совокупность данных ИК и ¹Н ЯМР спектроскопии показывает, что в твердых продуктах, выделенных из гексанового экстракта, основными компонентами являются алифатические предельные, а в жидкой фракции непредельные карбоновые кислоты, имеющие длинные углеводородные цепи.

Раздел 2. Исследование строения и свойств органоминеральных азот-фосфор-калий содержащих удобрений пролонгированного действия, полученных на основе коры осины.

Ответственный исполнитель к.х.н. Е.В. Веприкова

Разработаны способы получения органо-минеральных удобрений на основе коры осины, содержащих различные минеральные компоненты и обладающих пролонгированным действием. Способы основаны на пропитке пористой подложки из коры осины растворами водорастворимых удобрений при определенных условиях, позволяющих повысить водостойкость получаемых материалов. Пористую подложку получали обработкой коры осины (фракция 0,5–2,0 мм) 1% водным раствором NaOH в течение 1 ч при температуре 90 °C и перемешивании. Значение гидромодуля было равно 10–15. Промывку подложки проводили по аналогии с методикой [17]. Было установлено, что подложка из коры осины имеет макропористую текстуру с преимущественным содержанием пор размером от 2.96 до 45.37 мкм. Так же на стенках отдельных крупных пор присутствуют более мелкие поры размером от 454 нм до 1,11 мкм, соединяющие между собой соседние, более крупные элементы. Такая текстура подложки способствует равномерному распределению минеральных компонентов, наносимых из водных растворов.

Получение азотсодержащего органо-минерального удобрения включает последовательную пропитку подложки из коры осины растворами мочевины и сульфата калия в присутствии микроэлементов (рис. 3). Объемы пропиточных растворов соответствовали влагоемкости подложки Высушивание между пропитками и готового удобрения проводили при 100 °C.



Рисунок 3 – Схема получения азотсодержашего органо-минерального удобрения

Было установлено, что нанесение на карбамид содержащую подложку сульфата калия приводит к уменьшению вымывания азота. Увеличение содержания калийной соли в удобрении до 1 моль на моль мочевины приводит к уменьшению вымывания азота до 39,1 %, что в 1,8 раз меньше по сравнению с образцом, не содержащим сульфата калия (вымывание азота из него составляло 71,2 %). Дальнейшее увеличение содержания этого компонента в удобрении мало влияет на вымывание азота.

Разработанное по предложенной схеме удобрение имело следующий состав, масс. %: 3,75 азота, 10,72 калия, 4,48 серы, по 0,1 % меди и цинка, остальное – подложка из коры осины. Такое удобрение по вымыванию азота мало уступает удобрению, содержащему нитрат мочевины – из этого удобрения в течение 24 ч вымывается 38,2 % азота [17]. Но, в отличие от него, в состав разработанного удобрения не входит азотная кислота, что расширяет возможность применения на различных типах почв.

Изучение текстуры удобрения показало, что в процессе сушки часть нанесенных на подложку солей, выносится фронтом испарения на внешнюю поверхность частиц, располагаясь по краям крупных пор и полостей. А часть минеральных компонентов остается в более мелких порах подложки (рис. 4). Вследствие этого процессы внутренней диффузии могут затруднять вымывание водой минеральных компонентов из удобрения.



Рисунок 4 – РЭМ изображения поверхности азотсодержащего органо-минерального удобрения на основе подложки из коры осины (мольное соотношение мочевины и K₂SO₄ 1:1). Увеличение в 500 раз (1) и 5000 раз (2).

В результате обработки водой азотсодержащего удобрения на основе подложки из коры осины водой в течение 12 суток установлена его способностью к медленному вымыванию активных компонентов (табл. 2). После обработки водой в течение этого времени в удобрении остается 43,2 % азота, 36,7 % калия, 32,6 % меди и 33,8 % цинка (% от их исходного количества), что свидетельствует об эффекте его пролонгированного действия.

удобрения на осп	юве подложки из коры осины
Компонент	Вымывание минеральных компонентов водой, масс. %*

Таблица 2 – Вымывание азота, калия, меди и цинка из органо-минерального

Компонент	Вымывание минеральных компонентов водой, масс. %*							
	1 сутки	2 суток	4суток	8 суток	12 суток			
Ν	$39,1 \pm 0,2$	$43,3 \pm 0,2$	$47,5 \pm 0,3$	$52,7 \pm 0,3$	$56,8\pm0,4$			
K_2O	$49,6 \pm 0,3$	$54,2\pm0,3$	$57,6 \pm 0,4$	$60,2 \pm 0,3$	$63,3\pm0,4$			
Cu ²⁺	$48,2\pm0,4$	$55,4 \pm 0,3$	$60,2 \pm 0,4$	$64,3 \pm 0,4$	$67,\!4\pm0,\!5$			
$Zn^{2=}$	$49,3\pm0,2$	$56{,}5\pm0{,}4$	$59,7\pm0,3$	63,6±0,3	$66,2\pm0,4$			

* от исходного содержания

В результате экспериментов по проращиванию семян овса сорта «Мегион» в присутствии азотсодержащего органоминерального удобрения установлено его ростостимулирующее действие по сравнению с контрольным опытом (водой) - длина ростка увеличилась в 1,46 раз, а длина корней – 1,42 раза. Всхожесть семян в присутствии удобрения составила 100 %, как и в контроле.

Разработан способ получения фосфорных органо-минеральных удобрений с повышенной устойчивостью к вымыванию минеральных компонентов водой,

основанный на пропитке подложки из коры осины водным раствором KH_2PO_4 и осаждении на ее поверхности малорастворимых фосфатов кальция за счет нанесения на фосфорсодержащую подложку $CaCl_2$ или $Ca(NO_3)_2$ (рис. 5).



Рисунок 5 – Схема получения фосфорного органо-минерального удобрения на основе коры осины

Определены условия, позволяющие получать удобрения с максимальной устойчивостью к вымыванию водой минеральных компонентов: количество наносимого на подложку КH₂PO₄ - 8,80 - 30,81 масс. %; продолжительность изотермической выдержки пропитанной подложки - 1ч; последующая пропитка при мольном соотношении Р:Са, равном раствором соли кальция 1:2.0: изотермическая выдержка удобрения перед сушкой в течение 24ч; сушка при 100°С. Предложенный способ позволяет уменьшить вымывание водой фосфатов в 3 раза, а калия – в 2,5 раза. На основе подложки из коры осины, содержащей 22,05 масс. % КН₂РО₄, при соблюдении вышеуказанных условий были получены удобрения, содержащие микроэлементы (масс. %) – 1.0 Mg²⁺, 0.1 Cu²⁺, 0.1 Zn²⁺ и 0.1 Fe³⁺. По содержанию микроэлементов получаемые удобрения приближены к промышленным гранулированным удобрениям, выпускаемым ЗАО «Фертика» (Россия). Удобрение, полученные с использованием CaCl₂ содержало, масс. %: 4,69 К₂O, 7,08 Р₂O₅, 11,09 CaO, 14,04 Cl. Удобрение, полученное с использованием Ca(NO₃)₂ содержало, масс.%: 5,14 К₂О, 7,75 Р₂О₅, 12,13 СаО, 6,06 N. Остальное количество приходилось на подложку из коры осины.

Введение в состав удобрений микроэлементов не приводит к изменению вымывания водой фосфатов, но увеличивает вымывание калия в течение 1 и 4 суток (табл. 3).

Таблица	3 –	Вымывание	минеральных	компонентов	водой	ИЗ	органо-минеральных
удобрени	ий на	основе коры	осины				

Микроэлементы,	Вымын	зание фосфа %*	тов, Р ₂ О ₅ ,	Вымывание калия, К ₂ О, %*					
Macc. 70	1 сут	4 сут	10 сут	1 сут	4 сут	10 сут			
Удобрения, полученные с использованием CaCl ₂									
Нет	27,5	30,7	34,5	33,8	36,6	40,4			
1,0 Mg ²⁺ , 0,1 Cu ²⁺ , 0,1 Zn ²⁺ , 0,1 Fe ³⁺ .	27,4	30,9	34,7	37,8	38,8	41,0			
УД	цобрения,	полученны	е с использо	ванием Са($NO_3)_2$				
Нет	27,6	30,8	34,5	33,7	36,8	40,6			
1,0 Mg ²⁺ , 0,1 Cu ²⁺ , 0,1 Zn ²⁺ , 0,1 Fe ³⁺ .	27,8	30,7	34,8	37,9	38,7	40,9			

* % от исходного количества

Затем вымывание калия выравнивается и через 10 суток в удобрениях остается примерно одинаковое количество этого компонента – не менее 59 масс. %. При этом остаточное содержание фосфатов в удобрениях составляет не менее 65,2 масс. %. Природа соли кальция, используемой для получения удобрений, практически не влияет на вымывание фосфатов и калия. Однако применение нитрата кальция предпочтительно, поскольку позволяет вводить в удобрение азот. Установлено, что разработанные удобрения характеризуются способностью к медленному вымыванию в течение длительного времени не только фосфатов и калия, но и микроэлементов (табл. 3). Через 10 суток в удобрениях остается не менее 36,6 % магния, 34,5 % меди, 34,6 % цинка и 37,6 железа (% от исходного количества). Это свидетельствует об эффекте пролонгированного действия удобрений на основе коры осины. Ростостимулирующее действие фосфорных органо-минеральных удобрений было подтверждено в эксперименте по выращиванию листовой горчицы сорта «Веснушка» (рис. 6, период выращивания горчицы 40 дней). В присутствии удобрений было достигнуто увеличение сухой фитомассы растений в 1,3-1,8 раза по сравнению с контрольным опытом.

Было установлено, что применение $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ для получения удобрений согласно разработанному способу и при оптимальных условиях позволяет существенно повысить их водостойкость по сравнению с образцами на основе KH_2PO_4 (сравниваемые удобрения имели одинаковое исходное количество фосфора – 2–7 масс. % и были получены с использованием $CaCl_2$). Например, из удобрений, полученных с использованием $K_2HPO_4 \times 3H_2O$, в течение суток водой удаляется в 4–5 раз меньше фосфатов и в 1,2 раза меньше калия. В результате вегетационных экспериментов по проращиванию семян овса сорта «Мегион» установлено, что в присутствии удобрения на основе гидрофосфата калия, содержащего 7 масс. % фосфора, наблюдается 100 % всхожесть семян, как и в контрольном опыте (вода).

При этом было достигнуто увеличение длины ростка на 13 %, а длины корней – на 12% по сравнению с контрольным опытом.



Рисунок 6 – Результаты выращивания листовой горчины сорта «Веснушка»: 1 в присутствии удобрения на основе коры осины, полученного с использованием Ca(NO₃)₂; 2 – в присутствии удобрения, полученного с использованием CaCl₂; 3 – контроль (почва без удобрений)

Раздел 3. Создание фундаментальных основ процесса комплексной переработки коры осины с получением сорбционных материалов, органоминеральных удобрений, биологически активных веществ. Ответственные исполнители д.х.н. С.А. Кузнецова, к.х.н. Ю.Н. Маляр

На основе оптимизированных процессов экстракционного выделения биологически активных веществ из коры осины и переработки проэкстрагированной коры в энетросорбенты и органоминеральные удобрения предложена схема комплексной переработки коры осины, позволяющая получать различные продукты с востребованными свойствами (рис. 7).

С целью интенсификации извлечения из коры осины экстрактивных веществ (ЭВ) впервые использовали предварительную её механохимическую активацию на центробежно-планетарном активаторе типа АГО-2 при ускорении, развиваемом мелящими телами – 60g.

Было установлено позитивное влияние активирующей обработки коры осины на интенсивность извлечения из нее экстрактивных веществ. С увеличением продолжительности активации коры с 3 до 6 минут время исчерпывающей экстракции липидов гексаном уменьшается, по сравнению с исходной корой, с 60 минут до 25 минут.



Рисунок 7 – Схема комплексной переработки коры осины

Для изучения сорбционной емкости твердых остатков коры осины после экстракции гексаном (ТОЭ) были выбраны маркерные вещества с разной молекулярной массой, традиционно применяемые для оценки свойств энтеросорбентов: метиленовый синий, моделирующий токсины с молекулярной массой до 500 атомных единиц массы (креатинин, барбитураты, фосфорорганические соединения и др.) и желатин, моделирующий токсины белковой природы.

Данные табл. 4 показывают, что использование дробной экстракции обеспечивает большую сорбционную емкость получаемых ТОЭ по сравнению с экстрагированием коры осины индивидуальными растворителями. Наиболее эффективными оказались процессы, предусматривающие использование 15% водноспиртового раствора щелочи. Очевидно, такая обработка в большей степени способствует развитию пористой структуры ТОЭ, что подтверждают значения суммарного объема пор (табл. 4).

Ofnorm		Confirme	Confirma	V	DDD
Ооразец	Бид экстракции для	Сороция	Сороция	$\mathbf{v}_{\Sigma},$	вгв,
	получения 109	MC, MF/F	желатина,	СМ /Г	Macc.
	_		ΜΓ/Γ		%
ТОЭ-1	Гексан	67,7	30,8	1,54	6,2
ТОЭ-2	Эфир	57,2	29,9	1,50	6,8
ТОЭ-3	Этилацетат	42,2	30,1	1,44	6,8
ТОЭ-4	Ацетон	57,9	29,7	1,52	7,1
ТОЭ-5	Этанол	60,7	29,5	1,54	6,7
ТОЭ-б	Вода (метод настаивания,	49,5	29,6	1,45	6,4
	гидромодуль 15, при				
	кипячении в течение 5 ч)				
ТОЭ-7	Дробная экстракция	103,3	35,7	1,98	3,4
	органическими				
	растворителямии, обработка				
	кипячением в 15% водно-				
	спиртовом растворе щелочи				
ТОЭ-8	Дробная экстракция	72,1	34,4	1,83	4,4
	органическими				
	растворителями и водой				
ТОЭ-9	Кипячение в 15 % водно-	97,6	35,2	1,87	3,7
	спиртовом растворе щелочи				
ТОЭ-10	Дробная экстракция	71,8	32,3	1,85	3,5
	органическими				
	растворителями: гексаном,				
	диэтиловый эфир,				
	этилацетат, ацетон,				
	изопропанол				
ТОЭ-11	Обработка водой	34,3	29,4	1,42	5,8
Поли	фепан (ЗАО Сайнтек, С	58,3	28,6	1,56	4,2
Γ	Іетербург, Россия), *	,	, ,	,	<i>,</i>

Таблица 4 – Сорбционная активность твердых остатков экстракции (ТОЭ) коры осины по метиленовому синему (МС) и желатину

Примечание. V₂ - суммарный объем пор, BPB – содержание водорастворимых веществ, * образец сравнения – промышленно выпускаемый энтеросорбент на основе гидролизного лигнина.

Возможность применения ТОЭ в качестве энтеросорбентов определяется не только их способностью сорбировать МС и желатин. Критическим параметром является содержание остаточных ВРВ в исследуемых ТОЭ, которое не должно превышать 5 % (уровень, который считается допустимым для сорбентов медицинского назначения). Полученные данные показывают, что по содержанию этих веществ требуемому уровню соответствуют ТОЭ-7, ТОЭ-8, ТОЭ-9 и ТОЭ-10. Эти образцы по сорбции МС превосходят образец сравнения в 1,2 – 1,8 раза, а желатина – не более, чем в 1,25 раза.

На основе остатков после экстракции ТОЭ-7 и ТОЭ-9 в результате их пропитки водным раствором хлорида калия были получены органоминеральные удобрения пролонгированного действия. Выбор этих образцов в качестве подложек для нанесения минерального компонента был основан на значениях их суммарного объема пор, которые свидетельствуют об их высокой влагоемкости. Это является важным фактором, поскольку величина влагоемкости определяет объем раствора хлористого калия, применяемого для пропитки подложек, и максимальное количество наносимой соли, а так же позитивно влияет на устойчивость получаемых удобрений к вымыванию минерального компонента водой. Кроме того, применение щелочи для получения образцов ТОЭ-7 и ТОЭ-9 обеспечивает удаление комплекса полифенольных веществ, которые могут угнетать развитие растений.

Из представленных в таблице 5 данных следует, что разработанные удобрения обладают способностью к медленному вымыванию KCl в течение длительного времени.

Таблица 5 – Остаточное содержание KCl в органо-минеральных удобрениях на основе остатков экстрагирования (ТОЭ) коры осины после их обработки водой

Οбразец ΤΟЭ*	Исходное солержание	Остаточное содержание КСІ после обработки водой, масс. %**				
	калия, масс. %	24 ч	48 ч	96 ч		
ТОЭ-7	2,5 5,0 7,5 10,0	$25,2 \pm 0,1 \\33,9 \pm 0,2 \\34,1 \pm 0,3 \\19,8 \pm 0,1$	$23,2 \pm 0,1 \\31,8 \pm 0,2 \\32,2 \pm 0,2 \\17,7 \pm 0,1$	$20,7 \pm 0,1 \\ 30,4 \pm 0,2 \\ 30,9 \pm 0,3 \\ 15,8 \pm 0,1$		
ТОЭ-9	2,5 5,0 7,5 10,0	$25,9 \pm 0,1 \\33,4 \pm 0,2 \\33,9 \pm 0,2 \\19,5 \pm 0,1$	$23,1 \pm 0,2 \\31,8 \pm 0,2 \\32,1 \pm 0,2 \\17,6 \pm 0,1$	$20,2 \pm 0,1 \\ 30,2 \pm 0,2 \\ 30,7 \pm 0,3 \\ 15,1 \pm 0,1$		

Примечание. * обозначение приведено в соответствии с табл. 1, ** от исходного содержания калия

Причем характер вымывания соли водой мало зависит от природы подложки и количества нанесенного калия. Наибольшей устойчивостью к вымыванию характеризуются удобрения, содержащие 5,0 – 7,5 мас % калия. После обработки органо-минеральных удобрений водой при комнатной температуре в течение 96 ч в них остается не менее 30,2 % калия (% от исходного количества). Это, в сочетании с медленным вымыванием хлорида калия, свидетельствует об эффекте пролонгированного действия удобрений на основе остатков экстракции коры осины.

В результате экспериментов по проращиванию семян яровой мягкой пшеницы сорта «Новосибирская 15» в присутствие удобрений на основе остатков экстракции коры осины ТОЭ-7 и ТОЭ-9, содержащих 7,5 масс. % калия, было выявлено их ростостимулирующее действие – длины ростка и корней увеличилась в 1,4 раза по сравнению с контрольным опытом (табл. 6).

Таблица 6 – Результаты вегетационных экспериментов с применением калийсодержащих органических удобрения на основе остатков экстракции (ТОЭ) коры осины

Вариант	Длина ростка,	Коэффициент	Длина корней,	Коэффициент
опыта	мм, X±Sx	вариации, %	мм, X±Sx	вариации, %
Вода – контроль	59 ± 3	42	71 ± 2	45
Удобрения на	82 ± 2	15	101 ± 3	29
основе ТОЭ-7*				
Удобрения на	81 ± 2	16	99 ± 4	27
основе ТОЭ-9*				

Примечание.* - обозначение в соответствии с табл. 2; X – среднее значение; Sx - стандартная ошибка среднего.

Изучены сорбционные и терапевтические свойства препаратов для профилактики и лечения эшерехиоза животных, полученных из коры осины. Установлено, что все препараты имеют хорошие сорбционные свойства в отношении желатина и метиленового синего (табл. 7). Лучшими сорбционными свойствами обладает образец, полученный путем экстракции коры осины гексаном и обработки щелочью.

Таблица 7 – Сорбционная активность препаратов из коры осины

	Препарат	Сорбционная активность			
No	Название	по метиленовому синему, мг/г,	по желатину, мг/г,		
1	Сорбент из коры осины	154,7± 5,2	$168,8\pm 5,2$		
2	Исходная кора осины фр.	76,3±3,1	$133,2\pm 4,3$		
	< 0,5 мм				
3	Кора осины фр. < 0,5 мм с	63,2±2,2	110,9±2,8		
	нанесенным АГ				

Установлено, что все полученные препараты можно использовать для лечения и профилактики эшерихиоза животных (табл. 8).

Таблиі	ца	8	—	Результа	ты	ПО	лечению	препаратами	ИЗ	коры	осины	острого
экспер	име	ент	аль	ьного эшер	рихи	юза у	у мышей					

Опытные группы	Доза,	Продолжительность	Тяжесть течения	Сохранность,
линейных мышей	г (мл) / кг	лечения, сут.	заболевания	%
1 группа	0,1	4	средняя	40
Сорбент из коры	0,15	3	средняя	60
осины	0,2	3	средняя	60
2 группа	0,1	2	средняя	60
Исходная кора осины	0,15	1	низкая	80
фр. < 0,5 мм	0,2	1	низкая	80
3 группа	0,1	3	средняя	60
Кора осины фр. < 0,5	0,15	2	низкая	80
мм с нанесенным АГ	0,2	1	низкая	80
4 группа	0,1	1	низкая	100
F вит. комплекс или	0,15	1	низкая	100
«осиновый жир»	0,2	1	низкая	100
5 группа Контроль		5	тяжелая	0

Этап 4. Исследование строения и свойств сорбционных материалов, полученных из органосольвентных лигнинов хвойной и лиственной древесины. Ответственные исполнители к.х.н. Н.М. Миков, к.х.н. О.Ю.Фетисова, к.т.н. А.В.Рудковский

Методами неизотермического термогравиметрического анализа, ИК-Фурьеспектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии изучен функциональный состав и термохимические свойства лигнинов, выделенных экстракцией этанолом древесины пихты и осины.

Изучена взаимосвязь между интенсивностью потери массы и степенью термического разложения этаноллигнинов пихты и осины в инертной (аргон) и окислительной (воздух) средах. Установлено, что в инертной среде максимум скорости убыли массы на основной стадии термического разложения этаноллигнина осины сдвинут на 22,4 °C в сторону меньших температур по сравнению с этаноллигнином пихты (рис. 8).



Рисунок 8 – Дериватограммы (ТГ/ДТГ) этаноллигнинов осины (1, 3) и пихты (2, 4), полученные при нагревании образцов в аргоне

Это свидетельствует о меньшей термической устойчивости сирингильных структур лиственного лигнина по сравнению с гваяцильными структурами хвойного лигнина.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено последовательное снижение содержания алифатических, алкил-эфирных и спиртовых группировок при карбонизации лигнинов в атмосфере аргона, начиная с температуры 240 °C (рис. 9). Продукты термического разложения лигнинов при температуре 380–400 °C сохраняют структуру и характер замещения ароматического кольца, присущего исходным лигнинам.



Рисунок 9 – ИК спектры этаноллигнина осины: кривая 1 – исходный; кривая 2 –ЭЛО-240, кривая 3 –ЭЛО-380; кривая 4 –ЭЛО-600

Методом СЭМ обнаружено образование на поверхности этанолигнинов углеродных частиц при температурах терморазложения около 600 °C (рис. 10). Вследствие большей термической устойчивости гваяцильных структур этаноллигнина пихты выход углеродного остатка при его терморазложении при 800 °C (36,9 %) выше, чем углеродного остатка из лигнина осины (33,9 %).







Рисунок 10 – СЭМ изображения образцов этаноллигнина осины после термообработки при 240° С (а) и этаноллигнина пихты после термообработки при 400° С (б). Увеличение 250 раз

При изучении методом СЭМ морфологии поверхности образцов лигнинов на основных этапах термического разложения обнаружено появление дефектных полостей в структуре материала, начиная с температуры 240 °C, и усиление процесса его карбонизации по мере повышения температуры пиролиза до 600 °C.

Сопоставление термохимических свойств в среде аргона древесины осины и выделенных из нее МКЦ и этаноллигнина позволило установить температуры, соответствующие максимальным скоростям их термораспада (табл. 9). Показано, что

этаноллигнин является более термически устойчивым (377,6 °C) по сравнению с древесиной (363,4 °C) и МКЦ (333,7 °C). Обнаружено, что основные стадии преимущественного разложения вещества, сопровождающиеся 50%-ной убылью массы, для обоих изученных видов этаноллигнина в атмосфере воздуха более протяженные, чем в аргоне, что, возможно, связано с формированием в окислительной среде более стабильных фрагментов разложения на первичной стадии пиролиза.

Таблица 9 – Сравнение параметров терморазложения этаноллигнинов осины и пихты в среде воздуха и аргона

Образец	Основной			ЛТГ	Суммарная
	диапазон	ДТГ _{макс}		дп, 0/ улти ⁻¹	убыль
	убыли массы		иптервале, 70	/0^шип	вещества, %
ЭЛО, воздух	242-462	396	45,15	-2,05	49,92
ЭЛО, аргон	242-425	377,6	45,33	-2,64	49,98
ЭЛП, воздух	252-495	402	45,25	-1,90	50,01
ЭЛП, аргон	242-455	400	44,6	-2,17	49,96

Изучено влияние пористой структуры углеродных сорбентов, полученных щелочной термоактивацией этаноллигнина древесины пихты, на сорбцию метиленового синего и витамина B₁₂.

Сырьем для получения углеродных энтеросорбентов служил лигнин, выделенный из древесины пихты. Сорбенты были получены путем термохимической активации в присутствии КОН. Условия получения сорбентов и их обозначения приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Условия получения углеродных энтеросорбентов из лигнина древесины пихты

Образец энтеросорбента	Условия получения
ЭЛ-1	Скорость нагрева 1°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-2	Скорость нагрева 5°/мин, конечная температура 800°С. выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-3	Скорость нагрева 10°/мин, конечная температура 800°С, аргон
ЭЛ-4	Скорость нагрева 20°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-5	Скорость нагрева 40°/мин, конечная температура 800°С, выдержка при 800°С 1 ч.
ЭЛ-6	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 350 – 30 мин, выдержка при 800°С - 1 ч.
ЭЛ-7	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 450° – 30 мин, выдержка 800°С -1 ч.
Эл-8	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 550° – 30 мин, выдержка при 800°С - 1 ч.
ЭЛ-9	Скорость нагрева 10°/мин, выдержка при 650° – 30 мин, выдержка при 800°С - 1 ч.

Результаты определения объема пор разного размера в углеродных энтеросорбентах из лигнина древесины пихты приведены в таблице 11.

Таблица 11 –	Влияние	размера	и объема	а пор	на	сорбционные	свойства	углеродных
энтеросорбен	тов из лиг	нина дре	весины п	ихты (ЭЛ	()		

Образе	Объем пор различной ширины, см ³ /г							А ^{мах} , мг/г	
ц	0,49 –	0,83 -	1,06 –	1,43-	1,69 –	2,00 -	2,32 -		
	0,80н	1,03н	1,38н	1,63н	1,95н	2,24н	3,61н	MC	B ₁₂
	Μ	М	Μ	Μ	М	Μ	Μ		
ЭЛ-1	0,46	0,02	0,17	0,12	0,17	0	0	496,79	25,15
ЭЛ-2	0,45	0	0,24	0,19	0,27	0,07	0,14	1067,06	52,74
ЭЛ-3	0,40	0	0,23	0,17	0,21	0,15	0	1079,11	65,18
ЭЛ-4	0,39	0	0,22	0,14	0,25	0	0,53	934,55	141,97
ЭЛ-5	0,32	0	0,23	0,14	0,27	0	0,82	1075,29	188,18
ЭЛ-6	0,37	0	0,25	0,17	0,18	0,21	0,01	927,09	52,29
ЭЛ-7	0,37	0,01	0,17	0,10	0,11	0,07	0	673,87	44,49
ЭЛ-8	0,35	0,01	0,17	0,10	0,07	0	0	384,69	22,86
ЭЛ-9	0,35	0,01	0,20	0,14	0,17	0,04	0	647,71	32,36
УА-Н*	0,11	0,0	0,05	0,01	0	0	0,01	256,96	61,36

* Образец сравнения - УА–Н (уголь активированный, г. Новосибирск); А^{мах} – максимальная сорбция маркеров; МС – метиленовый синий, В₁₂ – витамин В₁₂.

Различия в пористой структуре полученных сорбентов обуславливают различия в их сорбционной активности в отношении витамина В₁₂ и MC (табл. 11).

Известно, что молекула витамина B_{12} имеет следующие размеры – 1,41 x 1,83 x 1,14 нм [39]. Поэтому, к доступным для ее адсорбции можно отнести поры диаметром более 1,41нм. При этом для эффективной сорбции сорбент должен иметь также транспортные поры диаметром от 2,4 до 3,2 нм [30]. В структуре сорбентов ЭЛ – 1 и ЭЛ – 8 на долю пор, доступных для молекул B_{12} (поры шириной от 1,43 до 1,95 нм), приходится 30,9 и 24,3 % от общего объема. Однако, максимальная ширина пор в этих сорбентах не превышает 1,95 нм. В связи с этим, они демонстрируют наименьшую сорбционную емкость по витамину B_{12} в сравнении с другими сорбентами.

Появление в структуре энтеросорбентов более крупных пор (от 2,00 до 2,24 нм) приводит к увеличению сорбции витамина B_{12} . В зависимости от условий получения сорбентов на долю этих пор приходится от 4,4 до 18,6 %. Можно предположить, что присутствующие мезопоры способствуют транспорту молекул B_{12} к более мелким сорбирующим порам. Сравнение свойств сорбентов из лигнина указывает на тенденцию увеличения сорбции маркерного вещества по мере увеличения в них объема пор указанного размера.

Для сорбентов ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 выявлены различия в распределении мезопор вышеуказанного размера (рис. 11).



Рисунок 11 – Распределение мезопор по размерам для энтеросорбентов из лигнина ЭЛ – 4 (1) и ЭЛ – 5 (2)

Структура сорбента ЭЛ – 5 характеризуется не только большим объемом мезопор, но присутствием пор с максимальной шириной 3,26 нм. Средняя ширина мезопор для сорбентов ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5 составляет 2,76 и 3,01 нм, соответственно. Таким образом, увеличение ширины мезопор и их объема в структуре сорбента приводит к увеличению сорбции витамина B₁₂.

Приведенные в таблице 11 данные показывают, что сорбенты ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5по своей сорбционной емкости превосходят образец сравнения – активированный угольУА-Н в 2,3 и 3,1 раза. Сравнение их структурных характеристик и значений сорбции витамина В₁₂позволяет предположить, что определяющее значение для более эффективной сорбции имеет количество мезопор с размером до 3,61нм, а присутствие пор более 3,61нм не является необходимым условием.

Доступными для метиленового синего (МС), имеющего размер молекул 0,47x0,84x1,60 нм [30], можно считать поры шириной более 0,84 нм. Установлено, что по своей сорбционной емкости в отношении МС полученные из лигнина сорбенты превосходят образец сравнения УА-Н. Данный факт может быть обусловлен менее развитой пористой структурой УА-Н (табл. 11).

Появление в структуре углеродных сорбентов из лигнина мезопор шириной 2,00 – 2,24 нм приводит к существенному увеличению сорбции МС. Вероятно, мезопоры, помимо сорбции, выполняют транспортную функцию, что позитивно влияет на сорбционную активность сорбентов. Но, как показывают данные таблицы 11, появление пор шириной 2,32 – 3,61 нм в сорбентах ЭЛ – 4 и ЭЛ – 5и существенное повышение их объема (в 1,5 раза)не приводит к значительному увеличению сорбции МС, в отличие от сорбции витамина B₁₂.

Увеличение объема микропор шириной 1,06 – 1,95 в сорбентах ЭЛ – 8 и ЭЛ – 9 от 0,34 до 0,51 см³/г сопровождается увеличением их емкости по МС в 1,7 раза. Высокими значениями сорбции МС (более 927,09 мг/г) характеризуются сорбенты ЭЛ

-2, Эл -3, ЭЛ -4, ЭЛ -5 и ЭЛ -6, содержащие в своей структуре от 0,60 до 0,70 см³/г пор такого размера.

Изучение взаимосвязи сорбционной емкости сорбентов из лигнина по витамину B₁₂ от объема микро- и мезопор, доступных для его молекул, показывает, что она описывается линейной зависимостью (рис. 12).



Рисунок 12 – Зависимость сорбции витамина B₁₂(1) и метиленового синего (2) от объема пор энтеросорбентов из лигнина: 1 – от объема пор шириной 1,69 – 3,61нм; 2 – от объема пор шириной 1,06 – 3,61нм.

При этом наибольшее значение коэффициента аппроксимации было получено, когда в качестве доступных были выбраны поры шириной от 1,69 до 3,61 нм. С учетом влияния на сорбцию витамина В₁₂микропор размером 1,43–1,63 нм была также получена линейная зависимость, но с меньшим коэффициентом аппроксимации. Сорбция данного маркера линейным образом зависит и от объема мезопор, присутствующих в структуре сорбентов из лигнина.

Сложный характер полученных зависимостей позволяет предположить, что сорбция МС может зависеть не только от параметров пористой структуры сорбентов. Определенное влияние на сорбцию может оказывать и химическое состояние поверхности сорбентов, определяемое условиями их получения. Следует учитывать, что МС является типичным катионным красителем и его взаимодействие с заряженными центрами на поверхности сорбента будет приводить к увеличению сорбции или затруднять ее [40].

Для углеродных сорбентов ЭЛ – 5 и ЭЛ – 8, существенно различающихся характером пористой структуры, была изучена сорбция витамина B_{12} и МС в широком интервале их концентраций. Изотерму сорбции витамина B_{12} , полученную для ЭЛ - 5, отличает наличие крутого подъема в области низких равновесных концентраций до 5,88 мг/г (рис. 13).



Рисунок 13 – Изотермы сорбции витамина В₁₂ для углеродных энтеросорбентов из лигнина ЭЛ – 5 (1) и ЭЛ – 8 (2): точки – экспериментальные значения; линии – результаты расчета по уравнениям Фрейндлиха (1) и Ленгмюра (2).

Для ЭЛ – 5 сорбция исследуемого маркера достоверно аппроксимируется уравнением Фрейндлиха (R^2 =0,966) (рис. 13, кривая 1). Изотерма сорбции B_{12} сорбентом ЭЛ – 8 с высокой степенью аппроксимации описывается уравнением Ленгмюра (R^2 =0,987) (рис. 13, кривая 2). Для этого сорбента экспериментальное значение $A_{max}(22,86 \text{ мг/r})$ близко к расчетному значению предельной сорбции $A_{\infty}(27,07 \text{ мг/r})$, что указывает на высокую степень заполнения адсорбционного слоя.

Характер изотерм сорбции МС на этих сорбентов существенно различается (рис. 14 а, б). Так, изотерма для ЭЛ – 5 с высокой степенью аппроксимации описывается уравнением Фрейндлиха ($R^2=0,989$). В процессе сорбции МС сорбентом ЭЛ – 8 в области равновесных концентрациях маркера от 476 до 596 мг/л достигается его максимальная сорбция (439,48 мг/г). Дальнейшее увеличение равновесной концентрации МС до 1099,76 мг/л сопровождается уменьшением сорбции до 384,69 мг/г (рис. 14 б).



Рисунок 14 – Изотермы сорбции метиленового синего (МС)для углеродных энтеросорбентов из лигнина ЭЛ – 5 (а) и ЭЛ – 8 (б): точки – экспериментальные значения; линия на рис. 5-а – результаты расчета по уравнению Фрейндлиха

Раздел 5. Исследование методов синтеза новых биодеградируемых сополимеров на основе фурановых соединений. Ответственные исполнители д.х.н., Тарабанько В.Е., к.х.н. Н.В.Тарабанько, к.х.н. М.А. Смирнова

На рисунке 15 представлены данные по кинетике расходования стирола в процессе сополимеризации эмульсий ПАЛ-стирол в полулогарифмических координатах. Полученные зависимости при заданных концентрациях ПАЛ линейны и, следовательно, процесс полимеризации можно описать кинетическим уравнением первого порядка по концентрации стирола. Значения наблюдаемых констант скорости возрастают пропорционально увеличению начальной концентрации стирола в пределах точности эксперимента (рис. 16).



Рисунок 15 – Оценка наблюдаемых констант скорости сополимеризации эмульсий ПАЛ-стирол



Рисунок 16 – Зависимость наблюдаемых констант скорости сополимеризации эмульсий от начальной концентрации стирола

Такое поведение системы может быть описано простейшим кинетическим уравнением (2)

 $W = k_p [R^{\cdot}] [St],$

(2)

где k_p – константа скорости продолжения цепи, [R[·]] – концентрация радикала, на котором растет цепь и [St] – текущая концентрация мономера (стирола) в системе. Это уравнение описывает результаты, представленные на рисунках 14 и 15 в предположении постоянства квазистационарной [R[·]] во времени:

 $[\mathbf{R}^{\cdot}] = \operatorname{const}(t) * [\mathbf{S}t]_0.$

(3)

Полученные результаты (рис. 1,2) и их описание (уравнения (2), (3)) указывают на то, что развитие цепи протекает в основном путем взаимодействия активного центра с молекулами стирола, а скорость взаимодействия радикала растущей цепи R[•] с молекулами ПАЛ относительно мала.

Молекулярная масса сополимеров возрастает в процессе полимеризации с 6-9 тыс. до 400-1200 тыс. и возрастает при увеличении доли стирола в сополимере (рис. 17). Молекулярная масса ПАЛ в начальный момент полимеризации в полтора-два раза меньше по сравнению с показателем синтезированного полимера. Вероятно, такое падение обусловлено щелочным гидролизом полиэфира в процессе приготовления эмульсии.

Систематическое снижение молекулярной массы сополимеров при увеличении доли ПАЛ указывает на обрыв цепей полимеризации относительно малоактивными олефиновыми фрагментами полиангеликалактона.



Рисунок 17 – Изменение средневесовой молекулярной массы микрогелей в процессе сополимеризации

Определенная информация о цепной структуре сополимеров стирол : ПАЛ = 75 : 25 получена методом ЯМР. Водно-щелочной гидролизат такого сополимера (23-25 масс. % от исходного сополимера) содержит в основном левулиновую кислоту, а также небольшой сигнал протонов фенильной группы стирола. Естественно предположить, что в водную фазу фрагменты стирола перешли в виде гидрофильных

соединений, т.е. в результате сополимеризации с двойными связями эфирных звеньев 4-гидроксипента-3-еновой кислоты. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов фенильной группы и левулиновой кислоты соответствует их мольному соотношению в гидролизате 1 : 75. Это означает, что около одного процента двойных связей полиангеликалактона прореагировали со стиролом:



Физико-механические характеристики отвержденных микрогелей представлены в таблице 12, и они показывают, что полученные материалы по прочностным показателям превосходят требования ГОСТ 28250-89 к ударопрочному полистиролу.

Таблица 12 – Физико-механические характеристики блок-сополимеров ПАЛ-стирол

Стирол,	$M_{W,} \times 10^4$	σ _p , MΠa (±4)	ε, % (±7%)	σ _т , ΜΠa (±4)
масс.%				
5	50	28	120	20
10	65	29	120	21
20	70	32	100	25
30	100	35	60	28
40	130	38	24	30
Полистирол, ГОСТ 28250-		22,5-24,5	≥35	-
89				

 σ_{p} - разрушающее напряжение, σ_{T} - предел текучести, ϵ - относительное удлинение.

Биодеградация полученных сополимеров чистыми культурами грибов

Совместно с Институтом леса ФИЦ КНЦ СО РАН изучен процесс биодеградации блок-сополимера стирол-ПАЛ (75 : 25) индивидуальными штаммами грибов.

Деградация индивидуальными штаммами во многих случаях идет медленнее по сравнению с природными колониями разнообразных микроорганизмов. По этой причине для сокращения продолжительности исследования выбран сополимер со сравнительно высоким содержанием ангеликалактона, 25 %. В течение 3 месяцев инкубирования в культурах образцы сополимеров обросли мицелием грибов и не потеряли своей формы. В полостях, образовавшихся на поверхности пленки, отмечены скопления темного мицелия *Leptographium sp.* и *T. harzianum*. Максимальная потеря веса образцами, наблюдаемая в эксперименте (табл. 13), превышала 30 % (культура темноокрашенного гриба *Leptographium sp.*).

Таблица 13 – Потеря веса (%) образцов блок-сополимера полистирол-полиангеликалактон (75:25), выдержанных в жидких культурах грибов в течение 3 мес.

Banyaut offita	Культуры грибов					
	A. pul.	T. harz.	Ophiost. sp.	Lept. sp.		
Без добавления Твин 60	14,6	24,9	26,0	34,3		
С добавлением Твин 60	4,4	-	37,1	25,5		

Добавление Твина к среде культивирования грибов, вероятно, действует избирательно. В культуре *Ophiostoma sp.* потеря веса в колбе со следами Твин 60 увеличилась по сравнению с вариантом без Твина, но в культуре *Leptographium sp.* на среде с Твином деструкция замедлилась.

На рисунке 18 представлены микрофотографии исходного и биодеградированного образцов сополимера, содержавшего 25% ПАЛ.



Рисунок 18 – Микрофотографии исходного сополимера полистиролполиангеликалактон (**a**), гидролизованного водным раствором NaOH (**б**) и биодеградированного (*Leptographium* sp.) образцов (**в**).

Исходный полимер представляет собой двухфазную систему, включающую сферические глобулы размером 5–40 микрометров (рис. 18, **a**). Такие глобулы растворяются при обработке образца водной щелочью (рис. 18, **б**) и, следовательно, представляют собой гомополимер ангеликалактона с небольшой примесью полистирола (см. данные ЯМР выше). Таким образом, полученный сополимер является в основном смесью двух гомополимеров, в которой полиангеликалактон сформирован в форме глобул, а полистирол заполняет пространство между ними.

Представленные изображения показывают, что биодеструкция блоксополимера носит более глубокий и неоднородный характер по сравнению с гидролизом раствором NaOH (рис. 18, **a**, **б**). Глобулы полиангеликалактона полностью разрушаются. Кроме того, отчетливо видны следы биодеструкции матрицы полистирола, в первую очередь ее растрескивание. Следует отметить, что при содержании ПАЛ в полимере 25 % потеря его массы в процессе биодеградации превышает это значение и достигает 31-37 %. Совокупность этих результатов показывает, что биодеградации штаммом *Lept. sp.* частично подвергается и полистирол или его сополимер с АЛ.

Таким образом, результаты исследования биодеградации полученного сополимера индивидуальными штаммами показывают, что этот процесс позволяет решить важную задачу механического разрушения полимеров, но не решает проблемы его полной утилизации.

Заключение

Впервые предложено использовать механохимическую активацию коры осины с целью интенсификации процесса извлечения из неё экстрактивных веществ. Установлено, что предварительная обработка коры осины в центробежнопланетарном активаторе АГО-2 в течение 6 минут более чем в 2 раза сокращает процесс извлечения липидов. Методом колоночной хроматографии проведено разделение гексанового экстракта коры осины на нейтральные липиды, гликолипиды и фосфолипиды. С использованием газо-жидкостной хроматографии, ИК и ¹Н ЯМР спектроскопии получены данные о количественном и качественном составе гексанового экстракта.

Впервые разработаны способы получения азотсодержащего и фосфорного органо-минеральных удобрений на основе коры осины с повышенной устойчивостью к вымыванию минеральных компонентов водой. Определены условия, позволяющие уменьшить вымывание азота из азотсодержащего органоминерального удобрения в 1,8 раза, фосфатов и калия из фосфорных органо-минеральных удобрений не менее, чем в 3 и 2,5 раза, соответственно. Показана возможность введения в удобрения различных микроэлементов (Mg, Cu, Zn, Fe) без потери их водостойкости. Показано, что разработанные на основе коры осины органо-минеральные удобрения характеризуются способностью к медленному вымыванию минеральных компонентов водой в течение длительного времени, что определяет эффект их пролонгированного действия. В результате вегетационных тестов, проведенных с использованием удобрений разработанных на основе коры осины, установлено ИХ ростостимулирующее действие.

Предложена схема комплексной переработки коры осины в F-витаминный концентрат (осиновый жир), фенольные вещества, энтеросорбенты и органоминеральные удобрения.

Выявлены особенности термодеструкции этаноллигнинов пихты и осины в инертной (аргон) и окислительной (воздух) средах. Максимумы скорости разложения лигнинов пихты и осины в инертной среде достигаются при 400 °C и 377,6 °C, соответственно. В воздушной среде термодеструкция лигнина осины сопровождается появлением двух максимумов при 275 °C и 355 °C, а лигнина пихты – одного максимума при 402 °C. Проведено сравнение термохимических свойств древесины осины и выделенных из нее этаноллигнина и целлюлозы. Показано, что температуры, соответствующие наибольшим скоростям терморазложения древесины осины,

213

целлюлозы и лигнина в инертной среде, равны 363,4 °C, 333,7 °C и 377,6 °C, соответственно. Во всех температурных интервалах терморазложение лигнина осины, как в инертной, так и в воздушной среде протекало с более высокими скоростями убыли массы, чем лигнина пихты.

Изучено влияние размера и объема пор, присутствующих в структуре углеродных энтеросорбентов из лигнина древесины пихты, на сорбцию метиленового синего и витамина B_{12} . Выявлено различное влияние микропор и мезопор на сорбционную емкость сорбентов в зависимости от природы маркерного вещества. Показано, что к увеличению сорбции витамина B_{12} приводит появление в структуре сорбентов мезопор. Наибольшую сорбцию данного маркера (не менее 141,97 мг/г) демонстрируют сорбенты, содержащие мезопоры шириной 2,32–3,61нм. Установлено, что сорбционная емкость по метиленовому синему изученных энтеросорбентов, определяется содержанием в их структуре микропор шириной 1,06–1,95 нм, причем для достижения высокой сорбции данного маркера в структуре сорбента также должны присутствовать мезопоры шириной 2,00–2,24 нм. Показано, что углеродные энтеросорбенты, полученные из лигнина древесины пихты, превосходят образец промышленного медицинского активированного угля по сорбционной емкости в отношении метиленового синего в 1,5–4,2 и витамина B_{12} в 2,3–3,1 раза.

Изучена эмульсионной радикальной кинетика сополимеризации полиангеликалактона и стирола, инициированная 4,4`-азобис-4-оксопентановой кислотой. Процесс имеет первый порядок по концентрации стирола и протекает при 340 К в течение 3 час. Отверждение полученных микрогелей трифторидом бора при 423 прочностными К дает блок-сополимеры разветвленной структуры с показателями, превосходящими требования ГОСТ 28250-89 к ударопрочному полистиролу. Полученные материалы поддаются биодеградации индивидуальными штаммами грибов Leptographium sp., T. harzianum. и дугих, а также сообществами грибов серой лесной почвы.

Список использованной литературы

1. Джалилов Х.Н. Проблемы сырьевой базы целлюлозно-бумажной промышленности. М.: Лесная промышленность, 1964. 258 с.

2. Бычкова Н.К., Краснов Е.А., Новожеева Т.П. Фармакологические и клинические свойства экстракта коры осины. Томск: Печатная мануфактура, 2013. 98 с.

3. Дейнеко И.П., Фаустова Н.М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины // Химия растительного сырья.- 2015.-№ 1.- С. 51–62.

4. Eriksson C., Månsson P.E., Sjödin K., Schlyter F. Antifeedants and feeding stimulants in bark extracts of ten woody non-host species of the pine weevil, Hylobius abietis // Journal of Chemical Ecology.- 2008.- Vol. 34.- N 10.- P. 1290–1297.

5. Kulov R. Health effects of gamma linolenic acid, conjugated linoleic acid and herbal preparations // Can. Chem. News.- 1997.- N 10.- P. 12–16.

6. Фаустова Н.М., Фаустова М.Е., Дейнеко И.П. Антибактериальная активность экстрактивных веществ коры осины в отношении некоторых пневмотропных микроорганизмов // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии.- 2006.- № 3.- С. 3–7.

7. Турецкова В.Ф., Лобанова И.Ю., Рассыпнова С.С., Талыкова М.Н. Осина обыкновенная как перспективный источник получения препаратов противоязвенного и противовоспалительного действия // Бюллетень сибирской медицины.- 2011.- Т. 10.- № 5.- С. 106–111.

8. Эрнст Л.К., Богомолов В.В., Веселовский Г.В. Использование кормовых добавок из древесной коры в рационах жвачных животных (рекомендация). Л.: Отделение НЗ ВАСХНИЛ, 1988. 36 с.

9. Стопский В.С., Ключкин В.В., Андреев Н.В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. М.: Колос, 1992. 285 с.

10. Некрасова В.Б. Витаминный концентрат из осиновой коры // Лесохимия и подсочка.- 1982.- № 6.- С. 10–12.

11. Долгодворова С.Я., Бурлакова Р.Ф., Перышкина Г.И., Черняева Г.Н. Содержание липидов в древесине и коре осины // Химия древесины.- 1988.- № 4.- С. 95–98.

12. Chang Tian, Xuan Zhou, Quang Liu, Jian-wei Peng, Wen-ming Wang, Zhan-hua Zhang, Yong Yang, hai-xing Song, Chan-yun Quan. Effects of a controlled-release fertilizer on yield, nutrient uptake and fertilizer usage efficience in early ripening rapeseed (Brassica napus L.) // Journal of Zhejiang University – SCIENCE B (Biomedicine&Biotechnology).- 2016.- Vol. 17.- N 10.- P. 775–786.

13. Azeem B., Kushaari K. Z., Man Z. B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer // Journal Control. Release.- 2014.- Vol. 181.- P. 11–21.

14. Trenkel M.E. Slow- and Controlled – release and stabilized Fertilizers: An option for Ebhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Second edition. Paris: IFA, 2010. 160 p.

15. Sheikh Ali Ahmed, Jong In Kim, Kyung Mi Park, Su Kyoung Chun. Ammonium nitrate-impregnated woodchips: a slow-release fertilizer for plants // J. Wood Science.- 2011.- Vol. 57.- P. 295–301.

16. Веприкова Е.В., Королькова И.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение карбамидсодержащего биокомпозитного удобрения с повышенной водостойкостью на основе коры осины // Журнал сибирского федерального университета. Химия.- 2017.- Т.10.- № 4.- С. 502–514.

17. Веприкова Е.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Получение биокомпозитных фосфор-калийных удобрений пролонгированного действия на основе коры лиственницы //Химия растительного сырья.-2017.- № 3.- С. 201–209.

18. Patent CN 106748192 (A). Wu Guangwei. Tea planting fertilizer adsorbing organic fermentation product and preparating method thereof. Publ. Date 31.05.2017.

19. Карпов С.И., Roessner F., Селеменев В.Ф., Гульбин С.С., Беланова Н.А., Бородина Е.В., Корабельникова Е.О., Крижановская О.О., Недосекина И.В. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (Обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы.- 2013.- Т. 13.- N 2.-С. 125–140.

20. MukhinV.M., BurakovA.Ye., BurakovaI.V. Active carbonas nanoporous material for solving environmental problems // Advanced materials and technologies.- 2017.- N 2.- P. 50–56.

21. Tarkovslaya I.A. Kulik N.V., Rosokha S.V., Stavitskaya S.S., Tikhonova L.P. Effect of the porous structure parameters of carbon materials on the sorption of platinum chloride complexes // Theoretical and experimental Chemistry.- 1999.-Vol. 35.- N 4.- P. 225–230.

22. Киселева Е.А., Раздъяконова Г.И., Неделькин В.И. Влияние размера микропор углеродной поверхности на сорбцию эластомеров // Каучукирезина.- 2010.- № 4.- С. 42–43.

23. Жен Х.Я., Ю А.М., Ма К.А.. Влияние характеристик пор на электрохимическую емкость активированныхуглей // Электрохимия.- 2012.- Т. 48.- N 12.- С. 1294–1302.

24. Kaznacheeva N.M., Surinova S.I., Valueva S.P., Él'tsefon B.S., Golovina G.S. Role of the porous structure of the hemosorbent in the sorption of large molecules // Pharmaceutical Chemistry Journal.- 1987.- Vol. 21.- N 2.- C. 149–152.

25. Пьянова Л.Г., Лихолобов В.А., Долгих Т.И., Соколова Т.Ф., Долгих В.Т., Лузянина Л.С., Филиппов С.И., Глущенко А.В., Ершов А.В. Изучениесорбции цитокинов на поверхности модифицированного углеродного сорбента // Эфферентная терапия. - 2010. - Т.16. -№ 1. -С. 16–19.

26. Патент 2377179 РФ. Мухин В.М., Жуков Д.С., Зубова И.Д., Чебыкин В.В., Чумаков Д.С., Соловьев С.М., Курганов Р.П. Углеродный адсорбент, способ получения и установка для его осуществления. Опубл. 27.12.2009.

27. Иванов И.П., Микова Н.М., Лутошкин М.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение строения и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных термощелочной активацией лигнинов древесины пихты // Журнал сибирского федерального университета. Химия.- 2017.-Т.- 10.- № 3.- С 390–400.

28. Reshetnikov V.I. Evaluation of the adsorption capacity of enterosorbents and related medicinal preparations // Pharmaceutical Chemistry Journal.- 2003.- Vol. 37.- N 5.- P. 246–251.

29. Фарберова Е.А., Олонцев В.Ф., Тингаева Е.А. Исследование условий получения активных углей медицинского назначения из косточек плодов // Бутлеровские сообщения.- 2016.-Т. 47.- № 8.-С. 73–79.

30. Морозова А.А., Лыга Л.К., Ермоленко И.Н. О роли микро- и мезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ маркеров из водных сред // Журнал прикладной химии.- 1989.- № 12.- С. 2777–2781.

31. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Соколенко В.А., Черняк М.Ю. Исследование полимеризации α-ангеликалактона // Химия растительного сырья.- 2006.- № 2.- С. 37-41.

32. Chen T., Qin Z., Qi Y., Deng T., Ge X., Wang J., Hou X. Degradable polymers from ring-opening polymerization of α -angelica lactone, a five-membered unsaturated lactone // Polymer Chemistry.- 2011.- Vol. 2.- N 5.- P. 1190–1194.

33. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Tarabanko N.V. Thermodynamics of α-angelicalactone polymerization // Cogent Chemistry.- 2018.- N 4.- 1443689.

34. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л. Новые биоразлагаемые полимеры на основе αангеликалактона // Химия в интересах устойчивого развития.- 2010.- Т. 18.- № 3.- С. 395-403.

35. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L. New Environmentally Benign Polymers Produced by Copolymerization with α -Angelicalactone // Macromolecular Symposia.- 2015.- Vol. 354.- N. 1.- P. 367–373.

36. Пат. 2482134. РФ. Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Ильин А.А. Биодеградируемые сополимеры на основе стирола и полиангеликалактона. 20.05.2013. Бюл. № 14.

37. Kates M. Techniques of lipidology: isolation, analysis, and identification of lipids. Canada, Ottawa: NewportSomerville, 2010. 422 p.

38. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1980. 300 p.

39. Yao Chen. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules@mesoMOFs. URL: Http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199 (22.05.2018).

40. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: пер. с англ. /под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсои энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.4</u> Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы

<u>Проект V.46.4.3</u> Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды

№ гос.рег. АААА-А17-117021310218-7 № ИСГЗ ФАНО 0356-2017-0028 № ИКРБС АААА-Б19-219021990041-8

Научный руководитель проекта: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Целью исследований по проекту в 2018 году являлось изучение кинетических закономерностей процессов пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворенных и твердых катализаторов, определение оптимальных режимов ee фракционирования на основные компоненты _ целлюлозу, гемицеллюлозы и растворимый лигнин, изучение состава и строения твердых и растворимых продуктов пероксидного фракционирования древесины лиственницы с использованием физико-химических методов анализа, поиск оптимальных условий протекания реакции гидролиза арабиногалактана древесины лиственницы в присутствии растворенных катализаторов (H₂SO₄, HCl) и твердых кислотных катализаторов (Amberlyst-15, SBA-15, Сибунит-4), содержащих –SO₃H группы, изучение влияния катализатора Ru/C и температуры процесса конверсии древесины лиственницы в среде до- и суперкритического этанола на состав и выход образующихся продуктов, изучение процессов гидрирования древесины лиственницы в среде водорода и водородо-донорного растворителя – муравьиной кислоте в среде суперкритического этанола в присутствии катализатора Ru/C, установление состава и выхода образующихся продуктов.

Введение

В настоящее время актуальной задачей является создание экологически безопасных комплексной переработки методов основных компонентов возобновляемой древесной биомассы в востребованные химические продукты. химической переработки древесины Перспективные методы основаны на использовании катализаторов, «зеленых» реагентов и растворителей.

При разработке новых более эффективных и экологически безопасных процессов получения целлюлозы все шире применяют разнообразные органические растворители: этанол [1], метанол [2], уксусную и муравьиную кислоты [3,4], этаноламин [5], глицерин [6], этиленгликоль [7]. Использование органических растворителей позволяет эффективно разделять биомассу на химически активный, не содержащий серу лигнин, и высококачественную целлюлозу. Достоинством также является не сложная схема регенерации растворителя и возвращение его в процесс. В качестве катализаторов данных процессов используют неорганические (соляная, серная, фосфорная) и органические (щавелевая, ацетилсалициловая, салициловая) кислоты, основания и соли [8].

Проведение органосольвентных процессов в присутствии таких окислителей как кислород, пероксид водорода, озон позволяет интенсифицировать процесс делигнификации. Одним из перспективных направлений является переработка биомассы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода» с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов. В качестве катализаторов лучше всего себя зарекомендовали соединения, имеющие в своем составе металл переменной валентности (W^{VI}, Mo^{VI}, V^V, Cu^{II}, Fe^{III}, Mn^{II,III}, Co^{II}, Zr^{IV}, Ti^{IV}). Данные элементы могут входить в состав как кислот, солей, оксидов, так и в состав полиоксометаллатов (ПОМ) [9-11]. Эффективность данных систем объясняется, с одной стороны, способностью соединений переходных металлов, реагируя с пероксидом водорода, образовывать пероксокомплексы, которые являются более сильными окислителями, чем сам пероксид [11]. С другой, способностью соединений металлов переходной валентности генерировать активные радикалы •ОН и •ООН, которые, в свою очередь, участвуют в процессах окислительной деструкции лигнина, осуществляя глубокую делигнификацию древесины [12].

Древесина лиственницы сибирской содержит до 15% масс. водорастворимого полисахарида арабиногалактана [13]. Макромолекула арабиногалактана состоит из основной цепи, содержащей звенья галактозы, и боковых цепей, содержащих звенья арабинозы и галактозы [14]. Арабиногалактан лиственницы является биологически активным веществом, обладающим широким спектром иммунобиологической активности: гастро- и гепатопротекторным, иммуномодулирующим, мембранотропным, антимутагенным и т.д. [15, 16].

Актуальной задачей является изучение процессов гидролиза арабиногалактана для получения растворов моносахаров. Мономеры D-галактоза и L-арабиноза в настоящее время используют как питательную среду для поддержания жизнеспособности нервных клеток, в качестве контрастно-диагностического средства при проведении ультразвуковых исследований, в лекарственных препаратах, проявляющих цитотоксические и противовоспалительные свойства [17, 18]. Арабинозу применяют как полупродукт в синтезе витамина B2 и противовирусных препаратов [19].

Разрабатываются подходы к комплексной переработке лигноцеллюлозной биомассы, основанные на ее предварительном каталитическом разделении на основные компоненты [20-22]. В этих процессах биомасса подвергается

термическому воздействию при температурах 160–250 °С в воде, в органических растворителях или в их смесях с водой в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих Ni, Cu, металлы платиновой группы, нанесенные на различные носители. Фракционирование может осуществляться в инертной среде [23-25], под давлением водорода [20,26,27], в среде водородо-донорного растворителя [26-28].

В ходе фракционирования нативный лигнин и гемицеллюлозы подвергаются деполимеризации с получением мономерных соединений, димеров и олигомеров. Получаемые низкомолекулярные вещества, потенциально перспективные для использования их в качестве сырья для получения востребованных продуктов, могут быть легко выделены из реакционной смеси. Целлюлозный остаток сохраняет свою структуру и может быть переработан ферментативным гидролизом [23,28,29] или другими химическими методами [26,27,30].

Эффективная деполимеризация биомассы достигается термической конверсией в низших алифатических спиртах, находящихся в суперкритическом состоянии [31].

В процессе термического превращения биомассы алифатические спирты экстрагируют нестабильные продукты термической фрагментации древесины, а так же алкилируют их, предотвращая вторичные реакции образования высокомолекулярных веществ [32]. Кроме того, спирты могут являться источником водорода, что позволяет в присутствии катализаторов осуществлять гидрогенолиз и гидрирование ароматических фрагментов макромолекул нативного лигнина [33].

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Кинетическое исследование «зеленых» процессов пероксидного фракционирования древесины лиственницы в водно-органических средах в присутствии растворенных и твердых катализаторов. Ответственные исполнители д.х.н. Левданский В.А., к.т.н. И.Г. Судакова, к.х.н. А.И. Чудина

В качестве исходного сырья использовали опилки (фракция 2,0–5,0 мм) древесины лиственницы сибирской (*Larix Sibirica*) средней стволовой части. Содержание основных компонентов древесины лиственницы (% от массы абсолютно сухой древесины): целлюлоза – 41,2; лигнин – 28,1; гемицеллюлозы – 26,4; экстрактивные вещества – 2,0; зола – 1,0.

Условия проведения процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины (температура, продолжительность, состав реакционной смеси) были выбраны с учетом ранее полученных результатов [34].

Активность растворенных катализаторов (CuSO₄, ZnSO₄, MnSO₄, FeSO₄, (NH₄)₆Mo₇O₂₄,) твердых (TiO₂ и цеолитных KH-30 и C-FeZSM-5) в процессах пероксидной делигнификации древесины лиственницы, в среде разбавленной CH₃COOH оценивали по содержанию остаточного лигнина в получаемых целлюлозных продуктах.

Результаты экспериментов по влиянию природы катализаторов на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы, представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние природы катализатора на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы (температура 90 °C, концентрация H₂O₂ – 6 масс.%, CH₃COOH – 30 масс.%, гидромодуль 15, продолжительность 4ч)

	Выход		Состав целлюлозного продукта, масс.%			
N⁰	Катализатор	целлюлозного продукта, масс.%	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	
1	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	51,5	92,5	0,5	6,7	
2	MnSO ₄	54,8	88,9	3,9	6,9	
3	TiO ₂	65,6	84,1	9,5	5,9	
4	ZnSO ₄	62,3	87,4	9,7	5,6	
5	C-FeZSM-5	72,6	71,5	20,1	8,1	
6	KH-30	75,0	69,3	24,2	6,2	
7	FeSO ₄	66,3	73,3	21,0	5,4	
8	CuSO ₄	66,5	73,3	24,3	2,1	

Основной задачей при выборе катализаторов для процесса пероксидной делигнификации древесины является возможность контролировать процесс распада пероксида водорода с оптимальной скоростью.

Оптимальная скорость разложения пероксида водорода применительно к изучаемому процессу была установлена путем одновременного мониторинга скорости делигнификации древесины и скорости разложения пероксида водорода. Результаты представлены на рисунке 1 и в таблице 2.



Рисунок 1 – Динамика изменения концентрации пероксида водорода (а) и содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте (б) в процессе пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии различных катализаторов при температуре 90 °C

Таблица 2 – Константы скорости разложения пероксида водорода в присутствии различных катализаторов (температура 90°С, концентрация $H_2O_2 - 6$ масс.%, $CH_3COOH - 30$ масс.%, гидромодуль 15, продолжительность 4ч)

Катализатор	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}$
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	4,2
$MnSO_4$	3,8
${ m TiO_2}$	2,4
$ZnSO_4$	2,1

Из данных, представленных на рисунке 1 следует, что скорости делигнификации присутствии древесины В катализаторов $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ И MnSO₄сопоставимы со скоростью разложения пероксида водорода. Минимальная скорость разложения пероксида водорода наблюдается в присутствии катализатора $ZnSO_4 - 2,1.10^{-5}c^{-1}$, при этом образуется целлюлозный продукт с содержанием остаточного лигнина 9,3 масс.%. Диоксид титана и сульфат цинка также проявили приемлемые каталитические свойства. Эффективность исследуемых катализаторов в процессе пероксидной делигнификации древесины лиственницы увеличивается в ряду ZnSO₄<TiO₂<MnSO₄<(NH₄)₆Mo₇O₂₄.

Изучена кинетика пероксиднойделигнификации древесины лиственницы в присутствии наиболее эффективных катализаторов $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и MnSO₄ в интервале температур 70–100 °C (рис. 2). При температуре 100 °C наиболее высокая скорость делигнификации древесины лиственницы достигается в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (из древесины удаляется 95% лигнина в течение 1часа). В присутствии катализатора MnSO₄ из древесины удаляется до 65 % лигнина в течение 1 часа.



Рисунок 2 – Кинетические кривые процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (a) и MnSO₄ (б)

Установлено, что исследуемые процессы делигнификации древесины лиственницы удовлетворительно описываются уравнением реакции первого порядка. Рассчитанные константы скорости и энергии активации представлены в таблице 3.

Применение катализаторов приводит к снижению энергии активации со 106 до 83 кДж/моль при использовании катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и до 88 кДж/моль в присутствии катализатора MnSO₄.

Таблица	3 -	- Константы	скорости	И	энергии	активации	процессов	пероксидной
делигниф	эика	ции древесин	ы лиственн	łИЦ	ы			

	Катализатор (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄		Катализатор MnSO4		Без катализатора		
гемпература, °С	$k \times 10^{-4}, c^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	$k \times 10^{-4}$, c ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль	$k \times 10^{-4},$ c ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль	
70	0,12		0,18		0,10		
80	0,32	83	0,27	00	0,17	106	
90	1,92	85	1,28	00	0,45	100	
100	4,31		2,93		2,05		

Изучено влияние условий проведения процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы при температуре 100 °C в присутствии растворимых катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ на выход и состав целлюлозных продуктов (табл. 4–6).

Таблица 4 – Влияние концентрации H₂O₂ на выход и состав целлюлозных продуктов пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов. (CH₃COOH– 30 масс. %; температура – 100 °C; время – 4 ч.; ГМ = 15)

Покоротони	Концентрация H ₂ O ₂ масс.%							
Показатели	2	4	5	6				
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$								
Выход продукта,	47,0	44,8	41,7	41,3				
масс.%*								
Состав продукта,								
масс.%**:								
целлюлоза	87,5	92,5	93,7	93,7				
лигнин	5,2	0,6	0,2	0,3				
гемицеллюлозы	6,3	5,9	5,1	5,0				
		MnSO ₄						
Выход продукта,	53,4	45,3	44,3	43,3				
масс.%*								
Состав продукта,								
масс.%**:								
целлюлоза	77,3	88,7	91,2	92,2				
лигнин	14,9	4,4	2,1	1,2				
гемицеллюлозы	6,8	5,9	5,7	5,6				

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Таблица 5 – Влияние концентрации CH₃COOH на выход и состав целлюлозных продуктов пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов. (H₂O₂–6 масс. %; температура – 100 °C; время – 4 ч.; ГМ = 15)

Памаралани	Концентрация CH ₃ COOH масс.%								
показатели	15	20	25	30					
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄								
Выход продукта,	43,9	43,5	42,2	41,3					
масс.%*									
Состав продукта,									
масс.%**:									
целлюлоза	92,0	92,2	92,9	93,7					
ЛИГНИН	1,1	1,0	0,8	0,3					
гемицеллюлозы	5,9	5,8	5,3	5,0					
		MnSO ₄							
Выход продукта,	49,3	44,3	43,2	43,3					
масс.%*									
Состав продукта,									
масс.%**:									
целлюлоза	83,5	91,2	92,3	92,2					
ЛИГНИН	9,6	2,1	1,2	1,2					
гемицеллюлозы	5,9	5,7	5,5	5,6					

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Таблица 6 – Влияние гидромодуля процесса на выход и состав целлюлозных продуктов пероксидного фракционирования древесины лиственницы в присутствии катализаторов. (H₂O₂ – 6 масс. %; CH₃COOH– 30 масс.%; температура – 100 °C; время – 4 ч).

Поморототи	ГМ							
показатели	10	15	20					
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$								
Выход продукта,	44,9	43,9	41,4					
масс.%*								
Состав продукта,								
масс.%**:								
целлюлоза	92,7	93,7	93,7					
лигнин	1,2	0,3	0,1					
гемицеллюлозы	5,7	5,0	5,2					
	Mns	SO_4						
Выход продукта,	46,1	43,3	42,3					
масс.%*								
Состав продукта,								
масс.%**:								
целлюлоза	89,5	92,2	92,6					
ЛИГНИН	3,2	1,2	0,7					
гемицеллюлозы	6,3	5,6	5,7					

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

В присутствии катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄ при концентрации H₂O₂ 5 масс.% в реакционном растворе наблюдается выход целлюлозного продукта с максимальным содержанием целлюлозы (93,7 масс.%) и низким содержанием остаточного лигнина (0,2 масс.%). Для получения целлюлозного продукта с минимальным содержанием остаточного лигнина при проведении процесса делигнификации с использованием катализатора MnSO₄ требуется повышение концентрация H₂O₂ в реакционной смеси до 6 масс.%.

Для достижения высокого содержания целлюлозы в целлюлозном продукте, при пероксидной делигнификации древесины лиственницы, концентрация уксусной кислоты в реакционном растворе должна составлять не менее 25 масс. % (табл. 5).

Установлено, что выход и состав целлюлозного продукта можно регулировать путем вариации гидромодуля процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы (табл. 6).

С ростом величины гидромодуля от 10 до 20 происходит снижение выхода целлюлозного продукта при одновременном возрастании содержания в нем целлюлозы и снижения количества остаточного лигнина.

На основании экспериментальных данных были определены оптимальные условия получения качественных целлюлозных продуктов в процессах каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии растворенных катализаторов.

Математическую оптимизацию процессов пероксидной делигнификации древесины лиственницы проводили с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE* (*Design of Experiment*) [35].

переменных B качестве независимых использовали два фактора: концентрацию H_2O_2 в реакционном растворе (X₁) и гидромодуль процесса делигнификации $(X_2).$ Фиксированные параметры: температура 100 °C. продолжительность процесса 4 часа, концентрация СН₃СООН 25 масс.%. В качестве выходных параметров были выбраны следующие: У₁ - выход целлюлозного продукта, масс.%; Y₂ - содержание целлюлозы в продукте, масс.%; Y₃- содержание лигнина в продукте, масс.%. Оптимизацию проводили с использованием обобщенного параметра (*Wa*), который рассчитывали по следующему уравнению:

$$Wa = \frac{\sum_{j=1}^{p} \delta j dj}{\sum_{j=1}^{p} \delta j}$$

где δ – вес выходного параметра 0 ≤δj≤ 1; dj - частная функция полезности, которая была рассчитана согласно уравнению:

$$dj = \frac{\phi_{o}(x) - y_{j}^{(-)}}{y_{j}^{(+)} - y_{j}^{(-)}},$$

где $\phi_0(x)$ – отклик выходного параметра в точке X; $y_j^{(+)}$. $y_j^{(-)}$ - лучшие и худшие значения выходных параметров, в пределах исследуемой области.

Результаты реализации матрицы планирования эксперимента приведены в таблице 7.

N⁰	V	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄			MnSO ₄					
опыта	Λ_l	Λ2	<i>Y</i> ₁	<i>Y</i> ₂	<i>Y</i> ₃	Wa	Y_1	<i>Y</i> ₂	<i>Y</i> ₃	Wa
1	2	10	52,3	78,8	13,5	0,0412	56,7	72,4	19,6	0,0198
2	4	10	44,6	92,4	0,2	0,8058	49,7	82,8	9,9	0,4982
3	6	10	41,9	92,7	0,1	0,9248	46,1	89,5	3,2	0,7817
4	2	15	47,0	87,5	5,2	0,5340	53,4	77,3	14,9	0,2469
5	4	15	44,8	93,0	0,1	0,8086	45,3	90,7	4,4	0,8076
6	6	15	41,3	94,0	0,02	0,9714	45,0	91,0	2,6	0,8437
7	2	20	46,0	89,5	2,7	0,6528	51,9	79,4	13,4	0,3406
8	4	20	44,7	92,0	1,1	0,7794	44,4	91,4	1,8	0,8785
9	6	20	41,4	92,4	0,05	0,9420	42,3	92,6	0,7	0,9765
Y ⁽⁻⁾			53	79	14		57	72	20	
Y ⁽⁺⁾			41	95	0		42	93	0	
δ			1	0,5	0,5		1	0,5	0,5	

Таблица 7 – Матрица планирования экспериментов пероксидной делигнификации древесины лиственницы и результаты ее реализации

Зависимости обобщенного параметра оптимизации (*Wa*) от переменных факторов процессов пероксидной делигнификации древесины лиственницы, в присутствии растворенных катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ хорошо аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

Катализатор – $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$:

 $Wa = -2,082 + 0,5976 \cdot X_1 + 0,1759 \cdot X_2 - 0,0301 \cdot X_1^2 - 0,0147 \cdot X_1 \cdot X_2$

Катализатор – MnSO₄:

 $Wa = -2,352 + 0,6048 \cdot X_1 + 0,1877 \cdot X_2 - 0,0440 \cdot X_1^2$

На удовлетворительные прогностические свойства полученных уравнений регрессии указывают достаточно высокие значения коэффициента детерминации – 95,3 % для катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и 99,0 % при пероксидной делигнификации с катализатором MnSO₄.

На рисунке 3 представлены графические отображения зависимости выходного параметра W_a от переменных факторов X_1 и X_2 в виде поверхностей отклика при пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворенных катализаторов.



Рисунок 3 – Поверхности отклика, иллюстрирующие зависимость обобщенного параметра оптимизации (*Wa*) от концентрации H₂O₂ в делигнифицирующем растворе и величины гидромодуля в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (**A**) и MnSO₄ (**Б**).

Рассчитанные оптимальные условия процессов получения качественных целлюлозных продуктов пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в присутствии изучаемых катализаторов хорошо соотносятся с экспериментальными данными (табл. 8).

Таблица 8 Оптимальный состав реакцио	нной среды при пероксидной
делигнификации древесины лиственниц	ы (темп. – 100 °C, продолжительность – 4 ч)

	Экспериментальные	Расчётные данные		
Показатели	$(\mathrm{NH}_4)_6\mathrm{Mo}_7\mathrm{O}_{24}$	MnSO ₄	$(NH_4)_6Mo_7O_2$	MnSO
			4	4
Концентрация СН ₃ СООН, масс.%	25,0	25,0	25,0	25,0
Концентрация Н ₂ О ₂ , масс.%	5,0	6,0	4,8	5,8
ГМ процесса	15	15	15,4	15,2

При оптимальных параметрах процессов пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворенных молибденовых и марганцевых катализаторов получены целлюлозные продукты с высоким содержанием целлюлозы (93,0 и 91,9 масс.%) и низким содержанием остаточного лигнина (0,3 и 1,2 масс.%) для (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ соответственно.

Раздел 2. Установление состава и строения продуктов каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы с использованием физикохимических методов исследования. Ответственные исполнители к.х.н. Гарынцева Н.В., к.х.н. Н.М.Иванченко, Г.П.Скворцова

С использованием методов ИКС, РФА,РЭМ, ГХ, ГХ-МС и ГПХ изучен состав и строение жидких, газообразных и твердых продуктов процесса делигнификации древесины лиственницы в среде «вода – уксусная кислота - пероксид водорода» в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄.

ИК-спектры образцов целлюлозных продуктов, полученных в оптимальных условиях пероксидной делигнификацией древесины лиственницы при 100 °С в

присутствии катализаторов $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и MnSO₄, мало различаются, что указывает на их аналогичное строение (рис. 4).



Рисунок 4 – ИК спектры образцов целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, валентные колебания -- ОН характерные для целлюлозы: групп, связанные водородными связями при 3400см⁻¹; валентные колебаний –СН групп при 2900см⁻¹; -СН деформационные колебания при 1430 см⁻¹; С-О-С асимметричные колебания при 1163см⁻¹; колебания глюкозного кольца (асимметричные) в области 1110см⁻¹; колебания β-гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе при 895см⁻¹.

Полоса поглощения в области 1700–1740 см⁻¹ соответствует ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз. Эта полоса поглощения наблюдается в спектрах обоих образцов целлюлозного продукта и указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе делигнификации. В ИК–спектрах целлюлозных продуктов (рис.4), отсутствуют полосы поглощения, характерные для фенилпропановых единиц лигнина (1605 – 1593, 1515–1495 и 1470–1460 см⁻¹). Это свидетельствует о протекании глубокой окислительной деструкции лигнина в условиях пероксидной делигнификации древесины лиственницы.

На рисунке 5 представлены РЭМ изображения образцов целлюлозных продуктов, полученных в присутствии катализаторов.



Рисунок 5 – РЭМ изображения образцов целлюлозных продуктов, полученных в присутствии катализаторов: 1 – (NH₄)₆Mo₇O₂₄; 2 – MnSO₄

Целлюлозные продукты древесины лиственницы, полученные пероксидной делигнификацией с использованием молибденовых и марганцевых катализаторов, мало отличаются друг от друга и представляют собой рыхлые короткие волокна со множеством изломов и надрывов. Хорошо видно, что происходит раскрытие пор в целлюлозном продукте за счет удаления продуктов окислительной деполимеризации лигнина. Размер частиц варьируется в пределах 30 – 300 мкм.

Дифрактограммы образцов целлюлозных продуктов, полученных из древесины лиственницы в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ аналогичны (рис. 6).





На них наблюдаются максимумы в области углов 20: 14-16°, 22,6°, 34-35°, относящиеся к отражению от плоскостей: 110, 101-; 002; кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [36].

Индексы кристалличности (ИК), размер кристаллитов (L₀₀₂) и степень полимеризации (СП) образцов целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в оптимальных условиях в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Индекс кристалличности (ИК), размер кристаллитов (L₀₀₂) и степень полимеризации (СП) образцов целлюлозных продуктов, полученных при оптимальных условиях

Катализаторы	ИК	L _{002,} HM	СП
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	0,82	3,1	815
MnSO ₄	0,80	3,0	700

Таким образом, в результате выполненного исследования, показана возможность получения целлюлозы с надмолекулярной структурой и функциональным составом характерным для микрокристаллической целлюлозы путем пероксидной делигнификации в мягких условиях (температура 100 °C,

атмосферное давление) древесины лиственницы в присутствии растворенных катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄.

Гемицеллюлозы (ГЦ), перешедшие в раствор при пероксидной делигнификации древесины лиственницы осаждали из кубового остатка, обрабатывая его этанолом (96 масс.%). Выход ГЦ, полученных при оптимальных условиях процесса, составил 62,1 и 70,0 масс.% (от содержания гемицеллюлоз в исходной древесине) для катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ соответственно.

ИК-спектры образцов гемицеллюлоз, полученных при пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ представлены на рисунке 7.

Делигнификация древесины лиственницы в водном растворе уксусной кислоты приводит к ацетилированию гемицеллюлоз, что отражается наличием в спектрах полос поглощения при 1740 (С=О), 1375 (-С-СН₃) и –С-О- при 1248 см⁻¹, соответствующих ацетильной группе [37].



Рисунок 7 – ИК-спектр гемицеллюлоз, полученных при пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (**1**) и MnSO₄ (**2**)

Методом растровой электронной микроскопии проведено исследование образцов гемицеллюлоз, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы (рис. 8).





Рисунок 8 – РЭМ изображения образцов гемицеллюлоз, полученных при пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов: 1 – (NH₄)₆Mo₇O₂₄; 2 – MnSO₄

Гемицеллюлозы, полученные в присутствии катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄ состоят из агрегированных частиц различной формы и размера (рис.8-1). Преобладают частицы глобулярной формы с диаметром до 30 мкм. Также присутствуют агломераты частиц, размер которых достигает 100 мкм. Образцы гемицеллюлоз, полученные в присутствии катализатора MnSO₄ имеют несколько отличную морфологию (рис.8-2). Он является более плотным, и состоит из различных по форме частиц с преобладающими размерами 10–20 мкм.

Средневесовую (Мw), среднечисловую (Мn) молекулярную массу и коэффициент полидисперсности (Đ_m) образцов полученных гемицеллюлоз определяли методом гельпроникающей хроматографии (табл.10).

Таблица 10 – Молекулярные массы образцов гемицеллюлоз, полученных пероксидной делигнификацией древесины лиственницы в присутствии катализаторов при 100 °C

Катализаторы	Mn(g/mol)	Mw(g/mol)	Đ _m
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	19311	22576	1,169
$MnSO_4$	18218	22542	1,237

Гемицеллюлозы, перешедшие в раствор при пероксидной делигнификации древесины лиственницы, имеют близкие значения молекулярной массы, что указывает на малое влияние природы катализатора на степень их гидролиза. Основным фактором, влияющим на молекулярно-массовое распределение полученных гемицеллюлоз, по-видимому, являются условия проведения процесса пероксидной делигнификации древесины.

Состав жидких продуктов, образующихся в процессе окислительной деполимеризации лигнина, изучали методом ГХ-МС (табл. 11).

Таблица 11 – Содержание основных компонентов гексанового экстракта жидких продуктов (дериватизированных этилформиатом) делигнификации древесины лиственницы при 100 °C

	Относительное содержание,%			
Наименование соединений	Катализатор			
	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	MnSO ₄		
Этиловый эфир гидроксиуксусной кислоты	13,03	-		
Этиловый эфир уксусной кислоты	48,50	22,41		
Этиловый эфир молочной кислоты	-	7,34		
Этиллевулинат	2,96	1,20		
Этиловый эфир янтарной кислоты	3,85	7,44		
Этиловый эфир глутаровой кислоты	2,12	5,95		
Диэтиловый эфир фумаровой кислоты	5,96	11,99		
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	4,32	13,41		
Этилванилин	2,64	7,85		
Этиловый эфир 4-гидроксибензойная кислота	2,61	2,77		
Не идентифицировано	14,01	19,64		

Основными соединениями в составе растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов являются уксусная кислота, одно- и двухосновные карбоновые и ароматические кислоты Выход жидких продуктов составил около 20 масс. % от навески древесины.

Состав газовой фазы проанализирован с использованием метода газовой хроматографии (табл.12).

Таблица 12 – Состав газовой фазы продуктов процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализаторов

Компонентный состав газовой - смеси	Содержание, масс.%			
	Катализаторы			
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	MnSO ₄		
СО	следы	0,17		
CO_2	20,9	13,4		
CH ₄	0,04	0,16		

Значительное выделение CO_2 при проведении процесса пероксидной делигнификации в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ свидетельствует о глубоком процессе окисления лигнина, сопровождающегося раскрытием фенольного кольца и декарбоксилированием полученных продуктов деполимеризации.

В результате проделанной работы установлено, что путем пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворенных катализаторов $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и MnSO₄ возможно получение с высоким выходом целлюлозы (выход до 94 % от содержания целлюлозы в древесине; содержание остаточного лигнина менее 1 %) и гемицеллюлоз (выход до 70 % от содержания гемицеллюлоз в исходной древесине).

Раздел 3. Изучение закономерностей кислотно-каталитического гидролиза арабиногалактана лиственницы и подбор катализаторов, обеспечивающих максимальный выход C5 и C6 моносахаридов. Ответственные исполнители к.х.н. Яценкова О.В., к.т.н. И.П. Иванов, к.х.н. А.В.Левданский

В качестве исходного сырья использовали арабиногалактан древесины лиственницы сибирской – препарат «Фибролар С» производства ООО «Химия древесины» (Иркутск, Россия). Элементный состав арабиногалактана (углерод 44,4 %, водород 6,7 %, кислород 48,9 %) определяли на анализаторе Flash EA-1112 (Thermo Quest Italia).

Информация о строении и размерах частиц арабиногалактана получена с использованием растрового электронного микроскопа «ТМ-1000 HITACHI» (Япония) с ускоряющим напряжением 15 kV и с увеличением от 100 до 10 000 крат с разрешением

30 нм. Электронно-микроскопический снимок образца арабиногалактана «Фибролар С» приведен на рисунке 9.

В качестве растворенных катализаторов гидролиза АГ использовали 0,1 M серную кислоту и 0,1 M соляную кислоту. В качестве твердых кислотных

катализаторов гидролиза АГ использовали макропористую ионообменную смолу на основе сополимера стирола и дивинилбензола Amberlyst-15 (*Acros organics*), и содержащие SO₃H– группы SBA-15 и Сибунит-4.



Рисунок 9 – Электронно-микроскопический снимок образца арабиногалактана («Фибролар С»)

Кислотное модифицирование углеродного мезопористого материала Сибунит-4 проводили, обрабатывая его сначала водным раствором азотной кислоты («хч», ГОСТ 4461-77, Россия), а затем дополнительно дымящейся серной кислотой («хч», ТУ 2612-005-56853252-2003, Россия) по методике [38].

Кислотное модифицирование мезопористого SBA-15 включало прививку 3– меркаптопропилтриметоксисилана ($C_6H_{16}O_3SSi$ Aldrich, Cat.: 175617) с последующим окислением меркаптогрупп до групп –SO₃H с использованием 30%–ного пероксида водорода (ГОСТ 177–88, Россия) [39-41].

В результате прививки функциональных групп для всех образцов катализаторов наблюдается закономерное уменьшение площадей удельной поверхности (табл. 13).

таолица 15 – текстур	ные характерие	пики катализат	оров и соде	ержание кисл	ютных
Трупп					

Катацизатор	$S_{} M^2/\Gamma$	S _{meso} мезопор,	$V_{nop}(SP)$	D _{пор} (BJH),	Скисл.,
Катализатор	SBET, M /1	M^2/Γ	, см ³ /г	HM	ммоль/г
Исходный Сибунит-4	349	333	0,45	5,1	0,05
Сибунит-4,	222	201	0.42	5.0	0.17
обработанный HNO ₃	333	291	0,42	5,0	0,17
Сибунит-4,					
обработанный	258	191	0,39	6,1	0,13
HNO ₃ +H ₂ SO ₄					
Исходный SBA-15	595	420	0,77	6,2	_
SO ₃ H-SBA-15	495	363	0,59	4,7	0,41
Amberlyst-15 [42]	45	_	0,31	40,0	4,70

Гидролиз АГ в присутствии растворенных кислотных катализаторов 0,1М H₂SO₄ или 0,1 M HCl проводили в стеклянном реакторе при атмосферном давлении и температуре 90–100 °C. Гидролиз арабиногалактана в присутствии твердых кислотных катализаторов проводили в водной среде при температуре 100–150 °C во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой.

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах АГ исследовали с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром – 0,32 мм. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [43] с образованием триметилсилильных производных.

Концентрации моносахаров описывали дифференциальными уравнениями [44]:

$$\frac{dC_{A}}{d\tau} = k_{A} \cdot C_{A} \qquad (1); \qquad \frac{dC_{\Gamma}}{d\tau} = k_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} \qquad (2)$$

где C_A и C_{Γ} – текущая концентрации арабинозных и галактозных звеньев в гидролизате, k_A и k_{Γ} – константы скорости образования арабинозы и галактозы в реакции гидролиза АГ.

На рисунке 10 приведена газовая хроматограмма гидролизата, полученного гидролизом арабиногалактана при 100 °C в присутствии катализатора 0,1М H₂SO₄. Хроматограмма включает пики содержащихся в пробе гидролизата таутомеров арабинозы и галактозы.



Рисунок 10 – Хроматограмма гидролизата, полученного гидролизом арабиногалактана из древесины лиственницы при температуре 100 °С и продолжительности 360 минут (катализатор 0,1М H₂SO₄, сорбит – внутренний стандарт)

Начальная концентрация АГ во всех экспериментах составляла 5 г/л. Установлено, что при температуре процесса гидролиза арабиногалактана 90 °С и продолжительности 420 минут в присутствии катализаторов 0,1М HCl и 0,1М H₂SO₄ суммарное содержание галактозы и арабинозы в гидролизатах не превышает 2,2 г/л. При повышении температуры процесса от 100 до 130 °С увеличивается концентрация галактозы в гидролизатах в присутствии как сернокислотного, так и

233

солянокислотного катализаторов (рис. 11 и 12). Гидролизаты, полученные при 130 °C и продолжительности процесса 90 минут содержат 4,4 г/л галактозы и 0,6 г/л арабинозы, что соответствует полному гидролизу АГ.



Рисунок 11 – Влияние температуры и продолжительности гидролиза арабиногалактана в присутствии катализатора 0,1М H₂SO₄ на содержание моносахаров в гидролизате



Рисунок 12 – Влияние температуры и продолжительности процесса гидролиза арабиногалактана в присутствии катализатора 0,1М HCl на содержание моносахаров в гидролизате

Установлено, что присутствии твердых кислотных катализаторов В гидролизаты арабиногалактана, полученные при температуре 100 °С, содержат больше арабинозы, чем галактозы. Вероятно, при этой температуре в присутствии содержащих SO₃H– группы, твердых катализаторов, превалируют реакции селективного гидролиза боковых цепей АГ, состоящих преимущественно из звеньев арабинозы [45]. Повышение температуры процесса до 130 °C способствует протеканию реакции гидролиза основной цепи макромолекулы АГ, приводящей к увеличению содержания галактозы в гидролизатах. Увеличение температуры гидролиза АГ до 150 °С в присутствии катализаторов Amberlyst-15 и SBA-15 приводит к повышению содержания галактозы и арабинозы в гидролизате до 4,3 г/л и 0,6 г/л при продолжительности процесса 240 минут, что свидетельствует полному гидролизу арабиногалактана (рис. 13).



Рисунок 13 – Влияние природы твердых кислотных катализаторов, температуры и продолжительности процесса гидролиза арабиногалактана на содержание моносахаров в гидролизатах

Рассчитанные значения констант скоростей образования моносахаров в процессе гидролиза арабиногалактана в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов приведены в таблице 14.

Из полученных данных следует, что константы скорости увеличиваются в ряду катализаторов: Сибунит-4 (150 °C) < SBA-15 (150 °C) < Amberlyst-15 (150 °C) < 0,1M H₂SO₄ (130 °C) < 0,1M HCl (130 °C). Значения энергии активации реакции образования арабинозы (65–91 кДж/моль) ниже, чем галактозы (112–140 кДж/моль). Вероятно, пониженная каталитическая активность Сибунита-4 в гидролизе арабиногалактана объясняется невысоким содержанием кислотных групп в его составе, по сравнению с SBA-15 и Amberlyst-15 (табл. 14).

Таблица 14 — Константы скорости и энергия активации образования моносахаров в процессе гидролиза арабиногалактана при различных температурах в присутствии катализаторов

Температура	Константа скорс	ости образования	Энергия а	ктивации,	
гидролиза, °С	моносахаров $10^{-5} c^{-1}$		кДж/	моль	
	арабиноза	галактоза	арабиноза	галактоза	
	ката	ализатор 0,1М H ₂	SO ₄		
90	7,2	1,5			
100	16,2	7,5	65	112	
130	60,2	60,3			
	ка	гализатор 0,1 М Н	ICl		
90	4,7	1,2			
100	11,2	2,2	81	124	
130	67,3	70,0			
катализатор Amberlyst-15					
100	0,5	0,06			
130	5,0	1,0	91	134	
150	16,0	9,7			
	катализатор	модифицировани	ный SBA-15		
100	0,4	0,06			
130	3,7	0,5	87	134	
150	11,0	10,0			
катализатор модифицированный Сибунит-4					
100	0,3	0,02			
130	3,0	0,8	90	140	
150	9,2	4,1			

Оптимизацию условий процесса каталитического гидролиза арабиногалактана проводили с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блоки DOE и Nonlinear Regression [46].

Подбор оптимальных условий гидролиза АГ в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов предполагал определение значений параметров процесса, обеспечивающих максимальную конверсию арабиногалактана. В качестве независимых переменных использовали факторы: X_1 – температура гидролиза (90–130 и 100–150), °C; X_2 – продолжительность гидролиза (60–420), мин. Результат процесса гидролиза характеризовали выходным параметром Y – степень конверсии арабиногалактана, %.

Дисперсионный анализ выявил высокую значимость фактора X_1 на достоверность модели процесса гидролиза арабиногалактана в присутствии катализатора 0,1М H₂SO₄ и существенный вклад в суммарную дисперсию выходного параметра *Y* трех источников дисперсии X_1 , X_2 , X_1^2 в присутствии катализатора SBA-15 (табл. 15).

	в присутствии катализатора		в присутствии катализатора		
Источники	0,1M H ₂ SO ₄		SBA-15		
дисперсии	Эффективность F	Уровень	Эффективность F	Уровень	
		значимости Р		значимости Р	
X_{I}	35,91	0,0093	130,09	0,0014	
X_2	5,06	0,1099	11,95	0,0407	
X_l^2	1,44	0,3156	22,68	0,0176	
$X_1 X_2$	0,37	0,5854	9,20	0,0561	
X_{2}^{2}	0,32	0,6123	1,23	0,3477	
R^2 , %	94		98		

Таблица 15 – Результаты дисперсионного анализа выходного параметра У

Зависимость *Y* от *X*₁ и *X*₂ аппроксимирована неполными квадратичными уравнениями регрессии:

 $Y = -553,008+9,1481 \cdot X_{1}+0,0791667 \cdot X_{2}-0,0329573 \cdot X_{1}^{2} \quad (3)$

в присутствии катализатора SBA-15

 $Y = 602,264 - 10,3113 \cdot X_1 - 0,41375 \cdot X_2 + 0,0433332 \cdot X_1^2 + 0,00406666 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (4)$

На удовлетворительные прогностические свойства уравнений указывают достаточно высокие значения коэффициента детерминации 94 и 98 % в присутствии катализаторов 0,1M H₂SO₄ и SBA-15 соответственно. Поверхность отклика, соответствующая уравнению (3), изображена на рисунке 14.



Рисунок 14 – Поверхность отклика выходного параметра *Y*: зависимость степени конверсии арабиногалактана от температуры (*X*₁, °C) и продолжительности (*X*₂, мин) гидролиза в присутствии катализатора 0,1М H₂SO₄

Увеличение температуры гидролиза приводит к закономерному повышению степени конверсии арабиногалактана в присутствии катализатора 0,1М H₂SO₄.

Поверхность отклика, соответствующая уравнению (4), изображена на рисунке 15. В присутствии катализатора SBA-15 к резкому увеличению степени конверсии арабиногалактана приводит увеличение как температуры, так и продолжительности гидролиза АГ.



Рисунок 15 – Поверхность отклика выходного параметра *Y*: зависимость степени конверсии арабиногалактана от температуры (*X*₁, °C) и продолжительности (*X*₂, мин) гидролиза в присутствии катализатора SBA-15

Оптимум, установленный для реакций, проводимых с растворенным катализатором $0,1M H_2SO_4$, лежит внутри изученного факторного пространства, а для реакций, проводимых с катализатором SBA-15, прилегает к изученному факторному пространству.

Раздел 4. Изучение процессов термокаталитической конверсии древесины лиственницы в среде суперкритических спиртов, состава и строения образующихся продуктов. Ответственный исполнитель к.х.н. Береговцова Н.Г.

Исследовано влияние температуры в интервале 180-250 °C и катализатора 3% Ru/C на конверсию древесины лиственницы и ее основных компонентов и выход образующихся продуктов в среде сверхкритического этанола. С ростом температуры некаталитическая конверсия древесины лиственницы увеличивается в 1,8 раза и достигает 47 масс.% при 250 °C. При этой температуре давление в реакторе составило 6,5 МПа, что превышает значения критических параметров для этанола (6,3 МПа, 240 °C). Наиболее интенсивному превращению подвергаются гемицеллюлозы, их конверсия достигает 87,9 масс.% при температуре реакции 250 °C (рис. 16). Устойчивым компонентом древесины в исследованном интервале температур является целлюлоза. При температуре 250 °C ее конверсия достигает 21,8 масс.%. Конверсия лигнина при повышении температуры от 180 до 250 °C изменяется незначительно от 34,0 до 39,2 масс.%.





Основным продуктом превращения древесины лиственницы является твердый остаток во всем интервале исследуемых температур (рис. 17). При повышении температуры процесса до 250 °C выход жидких продуктов, экстрагируемых этанолом, возрастает в 2,8 раза, а выход водорастворимых продуктов уменьшается в 8 раз по сравнению с выходом этих продуктов при температуре 180 °C.



Рисунок 17 – Влияние температуры на выход продуктов термопревращения древесины лиственницы в сверхкритическом этаноле (масс.%).

В присутствии катализатора 3% Ru/C увеличивается конверсия древесины лиственницы, а также выход жидких и газообразных продуктов при одновременном снижении выхода твердого остатка (табл. 16).

Таблица 16 – Влияние катализатора на конверсию древесины лиственницы и выход продуктов ее термопревращения в сверхкритическом этаноле при 250 °C

Vелория	Конверсия, масс.%	Выход продуктов, масс.%				
у СЛОВИЯ		жидкие	водорастворимые	L 331 1	твердый	
термопревращения		продукты	продукты	газы	остаток	
без катализатора	47,0	42,2	3,5	1,3	53,0	
катализатор	62,0	52,2	3,4	6,4	38,0	
3%Ru/C						

Исследовано влияние температуры в интервале 180–250 °С и катализатора 3% Ru/C на состав образующихся жидких и водорастворимых продуктов. По данным ГХ-МС жидкие этанолрастворимые продукты термоконверсии древесины лиственницы, полученные при 180 °C состоят, в основном из производных фенолов, среди которых преобладают (2E)-3-(4-гидрокси-2-метоксифенил)-2-пропеналь – 28,8 отн.% и 4-((1E)-3-гидрокси-1-пропенил)-2-метокси-фенол – 23,1 отн.%. В составе жидких продуктов, образующихся при 250 °С присутствуют мономерные метоксифенолы с суммарным содержанием 36,8 отн.% и димерные производные фенолов – 15,6 отн.%. Среди них преобладают 2-метокси-4-(1-пропенил)фенол – 13,8 отн.%, 4-этил-2-метоксифенол – 5,4 отн.%, 2-метоксифенол – 4,3 отн.%.

Кроме этих соединений, жидкие продукты термоконверсии древесины лиственницы содержат вещества, образующиеся в результате превращения карбогидратов: производные фурфурола с общим содержанием 7,0 отн.% и этиловые эфиры гидрокси- и оксикислот - 22,2 отн.%. В их число входят: 1-метилбутиловый эфир бутановой кислоты – 9,6 отн.%, этиловый эфир 2-гидроксипропановой кислоты – 3,4 отн.%, 3-фуранметанол – 5,2 отн.%, фурфурол – 2,6 отн.%, 5-гидроксиметил фурфурол – 2,6 отн.%. Очевидно, что этиловые эфиры образуются при этерификации этанолом соответствующих кислот, являющихся продуктами деполимеризации полисахаридов древесины лиственницы.

Применение катализатора 3% Ru/C приводит к увеличению в 2 раза суммарного содержания метоксифенолов – до 74,1 отн.% (табл. 17).

Таблица 17 – Влияние катализатора 3% Ru/C на групповой состав жидких продуктов термопревращения древесины лиственницы в сверхкритическом этаноле

Соединение	б/кт	Ru/C
производные фурфурола	12,3	9,9
мономерные метоксифенолы	36,8	74,1
димеры метоксифенолов	15,6	3,2
метиловые эфиры окси- и гидроксикислот	22,2	10,5
спирты и кетоны	6,5	3,9
неидентифицированные продукты превращения карбогидратов	6,6	0,6
Н.И.	3,1	0,9

Основными соединениями в жидких продуктах, полученных в присутствии катализатора являются 2-метокси-4-пропилфенол – 14,7 отн.% и 2-метокси-4-(1-

пропенил)фенол – 36,4 отн.% (рис. 18). Их суммарное содержание составляет 51,1 отн.%.



Рисунок 18 – Фрагменты хроматограмм жидких продуктов термопревращения древесины лиственницы в сверхкритическом этаноле при температуре 250 °C: 1) без катализатора; 2) в присутствии 3% Ru/C

Наиболее высокий выход моносахаров обнаружен в составе водорастворимых веществ, образующихся при температуре процесса 180 °C: галактозы – 4,7 масс.%, маннозы – 2,5 масс.% и глюкозы – 1,3 масс.%. Увеличение температуры до 250°C приводит к резкому снижению их выхода (рис. 19).



Рисунок 19 – Влияние температуры на выход водорастворимых продуктов (масс.%) термопревращения древесины лиственницы в сверхкритическом этаноле при температуре 180°С

Этап 5. Изучение процессов каталитической конверсии древесины лиственницы в среде водорода и водородо-донорных растворителей, установление состава и строения образующихся продуктов. Ответственные исполнители д.х.н. О.П. Таран, к.х.н. В.И. Шарыпов, к.х.н. С.В. Барышников, к.х.н. А.С. Казаченко

Исследовано влияние катализатора 3% Ru на окисленном углеродном носителе Сибунит в процессе гидрирования водородом и водорододонорным растворителем 0,065 м муравьиной кислотой (МК) на конверсию древесины лиственницы и ее основных компонентов в среде суперкритического этанола при 250 °C.

В некаталитических экспериментах гидрирование древесины лиственницы муравьиной кислотой протекает более эффективно, чем водородом (рис. 20). Ее конверсия составила 61,3 масс.% в гидрировании водородом и 75,2 масс.% в гидрировании МК. В процессе гидрирования водородом конверсия древесины увеличивается с 61,3 масс.% без катализатора до 68,2 масс.% с 3% Ru/C. Одновременно выросла конверсия целлюлозы в 1,6 раза до 69,1 масс.% и лигнина с 43,5 масс.% без катализатора в водороде до 48,3 масс.% с катализатором. В процессе гидрирования муравьиной кислотой катализатор не оказывает существенного влияния на конверсию древесины и ее компонентов – целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз (рис. 20). В выбранных условиях использование катализатора 3% Ru/C и способа гидрирования не оказывают существенного влияния на конверсию гемицеллюлоз, которая менялась в пределах 92,9 масс.% - 96,0 масс.%.



Рисунок 20 – Влияние катализатора 3% Ru/C и на конверсию древесины лиственницы и ее основных компонентов (%масс.) в процессе гидрирования водородом и водородно-донорным растворителем муравьиной кислотой в сверхкритическом этаноле при 250 °C

Основным продуктом гидрирования древесины лиственницы являются жидкие этанолрастворимые вещества. В отсутствие катализатора их выход составил 53,7 масс.% в процессе гидрирования водородом и 57,7 масс.% в процессе гидрировании древесины в МК выход газообразных (12,3 масс.%) и водорастворимых (5,2 масс.%) был выше в 2,5 раза выше, чем в гидрировании газообразным водородом (рис. 21).





В процессе гидрирования водородом выход жидких продуктов увеличивается с 53,7 масс.% в отсутствии катализатора до 58,7 масс.% в его присутствии, а выход газообразных продуктов с 5,2 масс.% до 7,5 масс.%, соответственно.

При гидрировании муравьиной кислотой выход жидких продуктов снижается в присутствии катализатора с 57,7 до 40,5 масс.%, а газообразных продуктов увеличивается в 2,7 раза (до 33,5 масс.%). По данным газовой хроматографии основным компонентом газообразных продуктов является СО, его содержание достигает 58,3 масс.% в экспериментах по гидрированию МК в присутствии катализатора.

По данным ГХ-МС в составе жидких продуктов гидрирования древесины лиственницы преобладают мономерные метоксифенолы 2-метокси-4-(1-пропенил) фенол, 4-этил-2-метоксифенол (табл. 18).

Вещества	б/кт, Н ₂	Ru/C, H2	б/кт, МК	Ru/C, MK
кетоны	8,2	3,7	2,9	4,4
производные фурфурола	17,7	5,3	19,3	12,8
мономерные метоксифенолы	51,0	73,1	45,7	63,8
этиловые эфиры гидрокси- и оксикислот	14,5	9,8	20,5	11,1
алифатические спирты	1,1	> 0,5	2,8	2,5
продукты превращения карбогидратов	> 0,5	> 0,5	4,8	0,9
Не идентифицированные	5,5	8,1	2,5	4,2

Таблица 18 – Влияние катализатора 3%Ru/C на групповой состав жидких продуктов термопревращения древесины лиственницы в суперкритическом этаноле

В этой группе веществ наиболее высокое содержание установлено для 2метокси-4-пропилфенола,. Кроме фенолов в составе жидких продуктов присутствуют производные фурфурола и эфиры гидрокси- и оксикислот. Среди них преобладают следующие соединения: 3-фуранметанол; дифурфуриловый эфир, этиловый эфир гидроксипропановой кислоты, этиловый эфир 4-оксипентановой кислоты.

Рутениевый катализатор увеличивает суммарный выход метоксифенолов с 51,0 до 73,1 отн.% в гидрировании водородом и с 45,7 до 63,8 отн.% в гидрировании МК. В процессе каталитического гидрирования древесины водородом происходит резкое увеличение содержания 2-метокси-4-(1-пропенил) фенола (с 1,0 отн.% до 32,5 отн.%) по сравнению с некаталитическим процессом. При гидрировании древесины МК катализатор увеличивает содержание 2-метокси-4-(1-пропенил)фенола с 12,0 до 33,4 отн.% и 2-метокси-4-пропилфенола с 0,8 до 16,0 отн.% (рис. 22, 23).



Рисунок 22 – Фрагменты ГХ-МС хроматограмм жидких продуктов гидрирования древесины лиственницы водородо-донорным растворителем - муравьиной кислотой в сверхкритическом этаноле при 250 °C: 1) без катализатора; 2) с катализатором 3% Ru/C



Рисунок 23 – Влияние катализатора на относительное содержание 2-метокси-4-пропилфенола и 2-метокси-4-(1-пропенил)фенола в жидких продуктах гидрирования древесины лиственницы водородом и муравьиной кислотой (МК) в сверхкритическом этаноле при 250 °C

В составе водорастворимых веществ, образующихся при гидрировании древесины лиственницы в водороде, присутствуют моносахариды: ксилоза, манноза, глюкоза, суммарное содержание которых составляет 1,8 масс.% (табл. 20).

Заключение

Сопоставлена эффективность действия растворенных $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$) и твердых (TiO₂, цеолитыС-FeZSM-5 и KH-30) катализаторов в процессе пероксидной делигнификации древесины лиственницы в среде уксусная кислота- вода при температуре 90 °C. Установлено, что наиболее высокой эффективностью обладают растворенные катализаторы $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и $MnSO_4$.

Изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы без использования катализатора и в присутствии растворенных катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и MnSO₄ в интервале температур 70–100 °C. Установлено, что исследуемые процессы удовлетворительно описываются уравнением реакции первого порядка. Катализаторы снижают энергию активации со 106 до 83–88 кДж/моль по сравнению с некаталитическим процессом.

Определены оптимальные условия проведения процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализаторов (NH₄)₆Mo₇O₂₄) и MnSO₄, обеспечивающие максимальный выход целлюлозного продукта с низким содержанием лигнина: температура – 100 °C, продолжительность – 4 ч., ГМ 15; CH₃COOH – 25 масс. %; H₂O₂ – 5 масс.% (катализатор (NH₄)₆Mo₇O₂₄) и H₂O₂ – 6 масс.% (MnSO₄).

Согласно данным ИК- спектроскопии и рентгено-фазового анализа полученные из древесины лиственницы целлюлозные продукты имеют структуру аналогичную структуре микрокристаллической целлюлозы.

Растворимые продукты, образующиеся при пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии растворенных катализаторов, представлены гемицеллюлозами, одно- и двухосновными карбоновыми кислотами (уксусной, молочной, янтарной, глутаровой, фумаровой), левулиновой кислотой, ванилином, гидроксибензойной кислотой.

Изучено влияние условий кислотно-каталитического гидролиза арабиногалактана лиственницы в присутствии растворенных минеральных кислот (0,1 M H_2SO_4 и 0,1 M HCl), а также твердых кислотных катализаторов (Amberlyst-15, SBA-15 и Сибунит-4) на скорость образования арабинозы и галактозы.

Установлено, что константы скорости образования моносахаров увеличиваются в следующем ряду катализаторов: Сибунит-4 (150°С) < SBA-15 (150°С) < Amberlyst 15 (150°С) < 0,1M H₂SO₄ (130°С) < 0,1M HCl (130°С). Значения энергии активации реакции образования арабинозы (65–91 кДж/моль) ниже, чем галактозы (112–140 кДж/моль).

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры оптимизация процесса гидролиза АГ в присутствии катализаторов 0,1М H₂SO₄ и SBA-15, при которых достигается 100% конверсия арабиногалактана в арабинозу и галактозу. Для твердого кислотного катализатора SBA-15 оптимальные параметры процесса гидролиза АГ, при которых достигается 100 % степень конверсии арабиногалактана, составляют 150 °C и 270 минут.

Максимальная конверсия (около 75 масс.%) древесины лиственницы достигнута в процессе гидрирования муравьиной кислотой в среде сверхкритического этанола при 250 °С. По данным хромато-масс-спектрометрии растворимые в этаноле продукты представлены в основном метоксифенолами, этиловыми эфирами гидрокси- и оксикислот и производными фурфурола. В этих условиях рутениевый катализатор не оказывает заметного влияния на выход жидких продуктов из древесины, но увеличивает суммарный выход метоксифенолов с 51,0 до 73,1 отн.% в гидрировании водородом и с 45,7 до 63,8 отн.% в гидрировании муравьиной кислотой. В процессе гидрирования древесины водородом катализатор увеличивает содержание 4-пропилгваякола с 1,0 до 32,5 отн.%, а при использовании в качестве гидрирующего агента муравьиной кислоты катализатор увеличивает содержание 2-метокси-4-(1-пропенил)фенол с 12,0 до 33,4 отн.% и 2-метокси-4-пропилфенол с 0,8 до 16,0 отн.%.

Использованная литература

1. Brosse N., El Hage R., Sannigrahi P., Ragauska, A. Dilute sulphuric acid and ethanol organosol pretreatment of Miscanthus _ giganteus // Cellul. Chem. Technol.- 2010.- V. 44.- N 1-3.- P. 71-78.

2. Oliet M., Garcia J., Rodriguez F., Gilarrranz M. Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping: comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents // Chem. Eng. J. - 2002.- V. 87.- N2.- P.157-162.

3. Pan X., Sano Y. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process // Bioresour. Technol.- 2005.- V. 96.-N 11.- P.1256-1263.

4. Abad S., Santos V., Parajó J. Formic acid-peroxyformic acid pulping of aspen wood: an optimization study // Holzforschung.- 2000.-V. 54.-N 5.- P.544-552.

5. Jimenez L, Rodriguez A, Serrano L, Moral A Organosolv ethanolamine pulping of olive wood: Influence of the process variables on the strength properties // Biochem Eng J.- 2008.-V. 39.-N 2.- P.230-235.

6. Sun F.F., Wang L., Hong J., Ren J., Du F., Hu J., Zhang Z., Zhou B. The impact of glycerol organosolv pretreatment on the chemistry and enzymatic hydrolyzability of wheat straw // Bioresour. Technol.- 2015.-V.-187.- P. 354-361.

7. Gonzalez Alriols M, Tejado A, Blanco M, Mondragon I, Labidi J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process // Chem Eng J.- 2009.-V. 148.-N 1.- P.106-114.

8. Zhang K., Pei Zh., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review // Bioresource Technology.- 2016.- V. 199.- P. 21-33.

9. Collinson S.R., Thielemans W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin // Coordination Chemistry Reviews.- 2010.-V. 254.- P. 1854–1870.

10. Ramadoss G., Muthukumar K. Mechanistic study on ultrasound assisted pretreatment of sugarcane bagasse using metal salt with hydrogen peroxide for bioethanol production // Ultrasonics Sonochemistry.-2016.- V. 28.- P. 207-217.

11. Suchy M., Argyropoulos D.S. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review // Oxidative Delignification Chemistry: fundamentals and catalysis. ACS symposium series - 2001.- P. 2-43.

12. Ma R., Xu Y., Zhang X. Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production // ChemSusChem.- 2015.- V. 8.- P.24-51.

13. Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. Арабиногалактан лиственницы – свойства и перспективы использования (обзор) // Химия растительного сырья.- 2003.- №1.- С.27-27.

14. Бабкин В.А., Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Федорова Т.Е., Левчук А.А. Исследование физико–химических свойств арабиногалактана различных видов лиственницы // Химия растительного сырья.- 2015.- №2.-С. 29-35.

15. Dion C., Chappuis E., Ripoll Ch. Does larch arabinogalactan enhance immune function? A review of mechanistic and clinical trials // Nutrition & Metabolism.- 2016.- N 13.- P. 28.

16. Riede L., Grube B., Gruenwald J. Larch arabinogalactan effects on reducing incidence of upper respiratory infections // Current Medical Research and Opinion.- 2013.- V. 29.- P. 251-258.

17. Lanzer P., Lipton M. Diagnostics of vascular diseases. Principles and Technology. Springer. 1997, 361 p.

18. Schlief R., Alhassan A., Wiggins J., Schumann W., Niendorf H.-P. Safety of the galactose–based ultrasound contrast agent Levovist // Academic radiology.- 2002.- V. 9.- N 1.- P. 240–242.

19. Helanto M., Kiviharju K., Granström T., Leisola M., Nyyssölä A. Biotechnological production of Lribose from L-arabinose // Appl Microbiol Biotechnol.- 2009.- V. 83.- P. 77-83.

20. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // Chemical Society Reviews.- 2018.- V. 47.- N 3.- P. 852-908.

21. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N.E., Chelbina Y.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis // Wood Chemistry and Technology.- 2017.- V.- 37.- P. 43-51.

22. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Yakovlev V.A. Green catalytic valorization of hardwood biomass into valuable chemicals with the use of solid catalysts // Wood Sci. Technol.- 2017.- V. 51.- P. 1189-1208.

23. Galkin M. V., Smit A. T., Subbotina E., Artemenko K. A., Bergquist J., Huijgen W. J. J., Samec J. S. M. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass // ChemSusChem.- 2016.- V. 9.- N 23.- P. 3280-3287.

24. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process // Energy & Environmental Science.-2013.- V. 6.- N 3.- P. 994-1007.

25. Galkin M. V.,Samec J. S. M. Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis // ChemSusChem.- 2014.- V. 7.- N 8.- P. 2154-2158.

26. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Driessen T., Koelewijn S. F., Renders T., De Meester B., Huijgen W. J. J., Dehaen W., Courtin C. M., Lagrain B., Boerjan W., Sels B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps // Energy & Environmental Science.- 2015.- V. 8.- N 6.- P. 1748-1763.

27. Luo H., Klein I., Jiang Y., Zhu H., Liu B., I. Kenttamaa H., Abu-Omar M., Total Utilization of Miscanthus Biomass, Lignin and Carbohydrates, Using Earth Abundant Nickel Catalyst // ACS Sustainable Chem. Eng.- 2016.- V. 4.-N 4.-P. 2316–2322.

28. Ferrini P.,Rinaldi R. Catalytic Biorefining of Plant Biomass to Non-Pyrolytic Lignin Bio-Oil and Carbohydrates through Hydrogen Transfer Reactions // Angewandte Chemie International Edition.- 2014.- V. 53.- N 33.- P. 8634-8639.

29. Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Hewetson B., Hurt M., Kim J. I., Choudhari H., Saha B., Meilan R., Mosier N., Ribeiro F., Delgass W. N., Chapple C., Kenttämaa H. I., Agrawal R., Abu-Omar M. M. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass // Green Chemistry.- 2015.- V. 17.- N 3, P. 1492-1499.

30. Renders T., Schutyser W., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Vangeel T., Courtin C., Sels B. Influence of Acidic (H_3PO_4) and Alkaline (NaOH) Additives on the Catalytic Reductive Fractionation of Lignocellulose // ACS Catalysis.- 2016.- V.6.- N 3.- P. 2055-2066.

31. Tekin K., Hao N., Karagöz S., Jonas Ragauskas A. Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose // Chem.Sus.Chem.- 2018.- V.11.- 20.- P. 3559-3575.

32. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Чесноков Н.В., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Лавренов А.В., Восмериков А.В., Агабеков В.Е. Конверсия лигнина в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых кислотных катализаторов // Кинетика и катализ. - 2015. - V. 56.- № 4.- Р. 434-441.

33. Macala G. S., Matson T. D., Johnson C. L., Lewis R. S., Iretskii A. V., Ford P. C. Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol over a Solid Base Catalyst: A Model for Lignin Depolymerization // ChemSusChem.- 2009.- V. 2.- N 3.- P. 215-217.

34. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Гарынцева Н.В., Ратабоул Ф., Дьякович Л. Оптимизация одностадийных процессов получения микрокристаллической целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины в присутствии катализатора TiO₂. // Катализ в промышленности.- 2018.- Т.18.- №3.- С. 80-88.

35. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics.– Красноярск: СибГТУ-Кларетианум.- 2003, 246 с.

36. Park S, Baker J.O, Himmel M.E, Parilla P.A, Jonson D.K Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance // Biotechnol Biofuels.- 2010.- V. 3.- 10 p.
37. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов.- Минск: Наука и техника, 1972.-

456 c.

38. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // Chem. Commun.- 2010.- V. 46.- P. 6935-6937.

39. Козлова С.А., Парфенов В.А., Кирик С.Д. Сорбционные свойства мезопористых силикатов, функционализированных тиольными группами. Журнал СФУ. Техника и технологии.- 2015. Т.8.- № 4.- С. 494-506.

40. Song S.-W., Hidajat K., Kawi S., Functionalized SBA-15 Materials as carriers for controlled drug delivery: influence of surface properties on matrix-drug interactions // Langmuir.- 2005.- V. 21.- N 21.- P. 9568-9575.

41. Melero J. A., Grieken R., Morales G. Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials // Chem. Rev.- 2006.- V.106.- P. 3790-3812.

42. Liu F., Meng X., Zhang Y., Ren L., Nawaz F., Xiao F.-Sh. Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes // Journal of Catalysis.- 2010.- V. 271.- P. 52-58.

43. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses // J. Chromatogr. B.- 2011.- V. 879.- P. 1226-1240.

44. Kusema B.T., Xu Ch., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Yu. Kinetics of acid hydrolysis of arabinogalactans // Int. Journal of Chem. Reactor Engineering.- 2010.- V. 8.- P. 1-18.

45. Kusema B.T., Hilmann G., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Yu. Selective hydrolysis of arabinogalactan into arabinose and galactose over heterogeneous catalysts // Catal Lett.- 2011.- V. 141.- P. 408-412.

46. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск: СибГТУ.- 2014, 293С.

КОМПЛЕКСНАЯ ПРОГРАММА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СО РАН II.1

<u>Проект № 64</u> Формы нахождения благородных металлов в сульфидных рудах разного генезиса: минералого-геохимические исследования, эксперимент, приложение к технологиям извлечения

<u>Блок 3.</u> Образование и характеристики наночастиц халькогенидов благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd) в водных средах

Руководитель блока: д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Двойные сульфиды и селениды золота и серебра, в т.ч. наноразмерные, привлекают много внимания как минералы и природные источники благородных металлов (БМ) [1-14], а также за счет своей высокой ионной проводимости, настраиваемым оптическим характеристикам, термоэлектрическим и прочим свойствам [15-19]. Халькогениды золота, в частности его селенид, изучены намного хуже, несмотря на то, что водные растворы халькогенидных комплексов играют критически важную роль в качестве форм переноса золота в гидротермальных флюидах и рассолах (например, см. [20-25] и ссылки в них), а сростки фаз AuSe, Au(Se,S) и Au(Te,Se,S) с самородным золотом были найдены в высокосульфидных эпитермальных месторождениях, сформированных осаждением из кислых флюидов [14]. Объемный сульфид золота Au₂S метастабилен [2,5,26,27]. Селенид золота, который является единственным термодинамически стабильным соединением в бинарной системе Au-Se [3,11,28-37], имеет две кристаллографических модификации: α -AuSe и β -AuSe, которые относятся к моноклинной пространственной группе C2/m с различными параметрами решетки. В обеих структурах половина атомов золота находится в плоскоквадратной координации с четырьмя атомами селена, при этом другая половина линейно координирована. Rabenau и Schulz [31], а затем и другие авторы [34,35] предположили, что золото, локализованное в сайтах первого типа это Au³⁺, тогда как Au⁺ располагается в линейном окружении, причем каждый атом Se связан с одним катионом Au⁺ и с двумя Au³⁺. С другой стороны, с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения [36] и теоретических вычислений [37] найдено, что Au 5d-зона полностью заполнена, и, следовательно, представлена только одновалентными атомами Au⁺.

Известно [38], что прямое взаимодействие водных растворов комплексов золота с селенид-ионами приводит к осаждению селенидов золота неизвестного состава. Получение наноразмерных материалов, содержащих селенид золота, было описано в ряде публикаций [17, 39-45]. Nath с соавторами синтезировали «наносплавы AuSe» путем спекания элементного золота и наночастиц селена в мицеллярном растворе, обычно при избытке наночастиц золота. Prokeš и др. использовали смешанные дисперсии наночастиц золота и элементного селена, или порошок селена, суспендированный в растворах HAuCl₄, в различных пропорциях, в качестве прекурсоров для лазерной абляции, и обнаружили в газовой фазе, применяя масс-спектрометрию, многочисленные кластеры Au_mSe_n, в которых т и п имели значения (1,1) или (2,1). Масhogo с сотр. [42] недавно сообщили о получении

наноструктур AuSe, смешанных с металлическим нанозолотом и не до конца прореагировавшим по реакции с HAuCl₄•3H₂O элементным селеном в олеиламине. В нескольких работах по синтезу гибридных наноструктур было найдено, что золото обычно осаждается на поверхности наночастиц селенида золота в элементной форме [43-45]. В частности, Cueva с сотр. [45], анализируя данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, пришли к заключению, что оболочки, осажденные на поверхность наночастиц CdSe, состоят в основном из AuSe или AuSeCl, которые нестабильны и трансформируются под действием электронного пучка в колонне электронного микроскопа в частицы Au^0 . просвечивающего В некоторых исследованиях по адсорбции селена [46,47] и алкилселенидов [48,49] на золоте не были обнаружены фазы AuSe и, например, продемонстрировано, что алкилселениды замещают алкилсульфиды за счет более прочной связи Au-Se.

Состав продуктов реакции сульфид-ионов с тетрахлороаурат-ионами зависит от начального молярного отношения реагентов [50-55]. Металлические наночастицы золота (AuNPs), появляющиеся при молярных отношениях $Na_2S/HAuCl_4$ от 0,5 до 1,5, проявляют помимо основной, с максимумом при 520-530 нм, дополнительную полосу локализованного поверхностного плазмонного резонанса в ближней ИК-области, которую приписывали либо структурам типа «ядро-оболочка» Au₂S@Au [50], либо агрегатам AuNPs [54], или, что наиболее вероятно, продольной моде плазмонного резонанса анизотропных AuNPs [55]. Сульфид золота является основным конечным продуктом при молярных отношениях $Na_2S/HAuCl_4$ более 2, однако, его формирование кинетически заторможено, вероятно, за счет медленной нуклеации и роста кристаллов метастабильной фазы Au₂S [55-58]. Мы пришли к заключению, что данная реакция протекает по неклассическому маршруту, и включает в себя ряд промежуточных продуктов («кластеры» размером 10-40 нм и субмикронные капли, состоящие из «плотной жидкости», возникающей благодаря спинодальному распаду пересыщенных растров), существование которых доказано с использованием данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) в жидкости, динамического рассеяния света (DLS) и других методов [57,58]. Вытекающий отсюда с учетом более прочной связи Au-Se и термодинамической стабильности AuSe вопрос: имеет ли отношение подобный механизм к селенидным растворам?

<u>Целью НИР</u> было изучение взаимодействия водных растворов тетрахлороаурата (III) водорода с селеноводородом, и его смесей с сероводородом, с особым акцентом на средах с молярным отношением халькоген/Au 3, когда реакция протекает, как можно ожидать, с участием жидких интермедиатов. Для того чтобы исследовать морфологию, состав и природу химической связи в селенидах и сульфоселенидах золота, осажденных из растворов, мы применяли РФЭС, ПЭМ, электронную и рентгеновскую дифракцию. Результаты исследования важны для понимания фундаментальных основ нуклеации, переноса и осаждения БМ в природе, а также для получения материалов на основе наноразмерных халькогенидов.

Научные исследования по проекту проводились с привлечением современных спектроскопических, микроскопических и других методов исследования поверхности и межфазных границ (РФЭС, ПЭМ, в т.ч. и высокого разрешения, DLS, измерения ЭКП, рентгеновскаядифрактометрия).

Основная часть

1. Объекты и методы исследования

1.1. Объекты

Объектами исследований являются системы Au-S и Au-Se, а также смешанные системы с варьируемым отношением [S]+[Se]/[Au], процессы восстановления Au(III), преднуклеацционные интермедиаты и продукты реакций в данных системах.

1.2 Методика эксперимента

Рабочие растворы золота с концентрацией 0,3 мМ непосредственно перед началом реакции готовили из 0,1 М раствора HAuCl₄ (содержание 98%, Красноярский завод цветных металлов и золота) путем разбавления деионизованной водой. Селеноводород и сероводород получали путем гидролиза, соответственно, Al₂Se₃ и приготовленных спеканием элементного селена или, соответственно, Al_2S_3 , элементной серы с алюминиевой пудрой в кварцевом тигле. Газообразные водорода деионизованной халькогениды поглощали водой, предварительно обезгаженной продуванием аргона (с чистотой 5,5) в течение 30 минут; насыщенные растворы изолировали и хранили при 5 °С иногда в течение нескольких дней до применения. Растворы восстановителей разбавляли дегазированной водой до желаемой концентрации, которую подтверждали титрованием с элементным йодом и крахмалом в качестве индикатора. В обычной процедуре, требуемый объем (0,075-0,75 мл) примерно 50 мМ H₂Se или H₂S, либо их смеси быстро прибавляли к энергично перемешиваемому в течение 2 минут 0,3 мМ раствору HAuCl₄, и затем оставляли при комнатной температуре. В ряде экспериментов для стабилизации коллоидов после смешивания указанных выше реагентов прибавляли 1мМ раствор цетилтриметиламмония бромида. По истечении определенных временных интервалов для анализа отбирали аликвоты растворов.

Спектры поглощения реакционных растворов, помещенных в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 2 мм, в УФ- и видимой области в диапазоне 200-1600 нм с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 3600 (Shimadzu, Киото, Япония). Гидродинамические диаметры (оцениваемые по средней анализа куммулянтов) и электрокинетические потенциалы (ЭКП) коллоидных продуктов определены с использованием спектрометра ZetasizerNano ZS (Malvern, Кембридж, Великобритания) с углом рассеяния 173° в капиллярной полистирольной (с Pd-электродами) или поликарбонатной кювете.

ПЭМ, энергодисперсионный зондовый микроанализ и электронная дифракция с выбранных участков (SAED) выполнены на приборе JEOL JEM 2100 (JEOL, Токио, Япония), работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для подготовки образцов наносили каплю реакционного раствора на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода; затем образец высушивали при комнатной температуре на воздухе. Для РФЭС-исследования каплю реакционного раствора высушивали на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Обычно спектры получали без промывки и после промывки образцов водой; результаты были, в основном, одинаковые, поэтому в настоящем отчете представлены данные по промытым образцам. Спектры РФЭС получены на спектрометре SPECS (SPECS, Берлин, Германия), оснащенном многоканальным анализатором PHOIBOS 150 MCD-

9 с углом выхода электронов 90° с возбуждением спектра монохроматическим изучением К α -линии Al (1486.6 эВ) рентгеновской трубки, работающей с мощностью 200 Вт. Полосу пропускания энергоанализатора устанавливали равной 10 эВ для узких сканов, и 20 эВ для обзорных спектров. 1s-линию углерода с максимумом при 284,45 эВ использовали в качестве опорной. Дублеты Au 4f_{7/2,5/2}, Se 3d_{5/2,3/2}, S 2p_{3/2,1/2} моделировали с использованием программы CasaXPS (версии 2.3.16, CasaSoftware, Тейнмут, Великобритания) после вычитания фона по Ширли, для подгонки применяли функции Гаусса-Лоренца, при этом спин-орбитальное расщепление принимали равным, соответственно, 3,67 эВ, 0,88 эВ и 1,19 эВ, а отношения компонент мультиплета, соответственно, 0,75, 0,667 и 0,5.

Рентгеновскую дифракцию от осадков, выпавших из растворов, промытых водой и осажденных на кремниевые подложки, получали с помощью дифрактометра XPERT-PRO (PANAnalytical, Алмео, Нидерланды) с использованием Cu K_{α}-излучения (30 мА, 40 кВ). Спектры комбинационного рассеяния (КР) в геометрии обратного рассеяния записаны на спектрометре HoribaJobin-Yvon T640000 (Horiba, Киото, Япония), оснащенном системой детектирования с переносом заряда, работающей в режиме дисперсионного вычитания. В качестве источника возбуждающего спектр света применяли лазер Spectra-PhysicsStabilite 2017, работающий на длине волны 514,5 нм и мощностью на образце 1 мВт.

2 Результаты и обсуждение

2.1 Данные спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой области

На рисунке 1 показаны спектры поглощения в УФ и видимой области растворов с различными начальными молярными отношениями H_2 Se/HAuCl₄, а также H_2 S/HAuCl₄ через 1 час после смешивания растворов реагентов. С увеличением доли H_2 Se максимумы поглощения тетрахлороаурат-ионов при 228 нм и 315 нм исчезали, и появлялась полоса поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц золота с максимумом при 530 нм, однако, в отличие от реакции HAuCl₄ с сульфидом натрия [50-57], дополнительной полосы плазмонного поглощения в ближней ИКобласти обнаружено не было.



Рисунок 1 -Оптические спектры поглощения реакционных растворов в УФ и видимой области, измеренные через 1 час после начала реакции при различных молярных отношениях

(1) H₂Se к HAuCl₄and (2) H₂S к HAuCl₄, которые показаны в легенде к графикам. (3) E_{g} непрямозонных оптических переходов, определенных из графиков в координатах (α hv)^{1/2} – hv в зависимости от молярного отношения H₂Se (H₂S) кHAuCl₄
По мере приближения молярного отношения H₂Se/HAuCl₄ к 2, полоса плазмонного резонанса исчезала, и спектры лишь слабо изменялись при достижении данного отношения 3 и выше. Влияние относительной концентрации сероводорода было похожим, однако поглощение во всем волновом диапазоне было ниже, чем в селенидных системах. Ранее мы установили, что спектры поглощения (α) растворов с высокими начальными молярными отношениями Na₂S/HAuCl₄ линеаризуются при построении графика в координатах $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ (где hv – энергия фотонов); такое оптическое поведение характерно для аморфных полупроводников с непрямозонным оптическим переходом. Ширина запрещенной зоны, равная 1,43 эВ, определенная из спектров поглощения в УФ и видимой области, приписана нами кластерным формампредшественникам Au₂S, находящимся в «плотных каплях» пересыщенного раствора, хотя точная природа этого разупорядоченного материала достоверно не известна. H_2Se и H_2S к HAuCl₄ на ширину запрещенной зоны (E_g) Влияние отношений показано на рисунке 1. Значение E_g возрастало, соответственно для H_2Se и H_2S , до 1,07 эВ и 2,0 эВ по мере того, как начальное молярное отношение халькоген/золото увеличивалось от 2,0 до 3,5, а затем медленно уменьшалось. Величины Eg были в разумном согласии со значениями 0,6 эВ и 0,7 эВ ранее опубликованными для объемных селенидов золота (соответственно, для α- и β-AuSe) [37], и со значениями от 1,3 эВ до 2,6 эВ для Au₂S [50-57]. Следовательно, данный параметр имеет физический смысл, определяемый природой связи Au-Se и Au-S, и может быть использован для мониторинга реакций.



Рисунок 2 - (1) Спектры поглощения в УФ и видимой области смешанных сульфоселенидных реакционных растворов с полным молярным отношением хальконенидов водорода к HAuCl₄ 3, и (2) значения Eg, определенные из оптических спектров поглощения в зависимости от отношения H₂Se/H₂S через 1 час после начала реакции

На рисунке 2 представлены спектры реакционных смесей с молярным отношением ($H_2Se + H_2S$)/HAuCl₄ = 3. Данные показывают, что поглощение росло, а величина Еg уменьшалась при увеличении доли H_2Se , а график зависимости E_g от

 $H_2Se/(H_2Se + H_2S)$ асимметричен за счет более сильной связи Au-Se по сравнению со связью Au-S.



Рисунок 3 - (1) Спектры поглощения в УФ и видимой области реакционных растворов с молярными отношениями H₂Se/HAuCl₄ = 3 и H₂S/HAuCl₄ = 3, и (2) соответствующие значения ширины запрещенной зоны непрямозонных оптических переходов, вычисленные по спектральным данным, как функция времени реакции

Образовавшиеся растворы были устойчивы на протяжении, по крайней мере, нескольких часов, в зависимости от состава, причем поглощение увеличивалось, а E_g медленно уменьшалась со временем реакции (рисунок 3).

2.2 Динамическое рассеяние света и электрокинетический потенциал

Результаты измерения динамического рассеяния света (DLS) И электрокинетического потенциала (ЭКП) (рисунок 4) показали образование наноразмерных рассеивателей со средним гидродинамическим диаметром 20-40 нм и отрицательным поверхностным зарядом через 1 час после начала реакции при отношении H_2Se (H_2S) к HAuCl₄ ниже 2. Приведенные выше спектры в УФ и видимой области, а также ранее полученные результаты [50-57], подразумевают, что эти значения отвечают наночастицам золота, хотя представляется, что реакция протекает не до конца, и остается некоторая доля Au⁺. Как гидродинамический диаметр, так и ЭКП (-50 мВ - -40 мВ) умеренно варьировали с изменением молярного отношения H₂Se/HAuCl₄. Напротив, гидродинамический диаметр постепенно уменьшался с ростом концентрации сероводорода, и резко возрастал от 20 нм до примерно 300 нм по мере того, как отношение

 $H_2S/HAuCl_4$ достигало 3; соответственно, величина ЭКИ изменялась от -40 мВ до -10 мВ, а затем до -55 мВ.



Рисунок 4 - Гидродинамические диаметры (Z_{avg}) и ЭКП коллоидных рассеивателей при разных отношениях H₂Se и H₂S к HAuCl₄, полученные через 1 час после смешивания реагентов

Такое поведение можно объяснить с учетом более низкой стабильностью интермедиатов со связью Au-S и более высокой скоростью реакции, приводящей к Au^0 . И в селенидной, и в сульфидной среде с отношением халькогенид/золото 3 и выше значения ЭКП приближались к -50 мВ, что может рассматриваться в качестве признака присутствия «плотных» жидких интермедиатов.





На рисунке 5 показано изменение среднего гидродинамического диаметра во времени, полученного анализом куммулянтов, начиная с момента прибавления H_2Se или H_2S к водному раствору HAuCl₄ при молярном отношении 3 к 1. Гидродинамический диаметр медленно увеличивался в течение 6-8 часов, и рос довольно быстро после этого (крупные рассеиватели, наблюдаемые в первые минуты после смешивания и затем исчезающие, вероятно, возникали как следствие локального пересыщения сразу после смешивания реагентов). Подобное поведение недавно найдено в процессе взаимодействия тетрахлороаурат-ионов с сульфидом натрия в водных растворах и объяснено медленной коалесценцией жидких наноразмерных капель («кластеров») в субмикронные «плотные» капли [57,58]. Однако, в реакции с участием H_2S сульфид-содержащие химические формы быстро

вырастали до \approx 500 нм менее, чем за 2 часа. Нуклеация (внутри субмикронных капель) и выпадение в осадок обоих халькогенидов золота были не мгновенными, но происходили постепенно и плохо воспроизводились, за исключением случаев, когда применяли высокие концентрации халькогенид-ионов или добавки «инертного» электролита; это показано на рисунке 4 для случая H₂S. Некоторые сведения о нуклеации и коагуляции в растворах Na₂S + HAuCl₄ могут быть подчерпнуты из [58], однако, такие явления требуют дальнейших исследований.

Установить влияние замещения H_2S на H_2Se на свойства коллоидных продуктов затруднительно по причине весьма различных скоростей реакций. На начальных стадиях, когда, как мы полагаем, возникают более мелкие плотные жидкие интермедиаты, а субмикронные капли еще отсутствуют [55-58], имеет место плавное укрупнение рассеивателей от 20 нм до 40 нм, и увеличению ЭКП (по модулю) от -35 мВ до -50 мВ по мере увеличения относительной концентрации H_2S .

2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Продукты реакции в дальнейшем изучали с помощью ПЭМ exsitu, электронной дифракции, РФЭС, рентгеновской дифракции и спектроскопии КР. Эти методы обычно применяются для характеризациинаноразмерных продуктов, полученных методами «мокрой» химии, которые, однако, могут изменяться при иммобилизации и высушивании.

На рисунке 6 показаны представительные изображения ПЭМ структур, образовавшихся во время взаимодействия тетрахлороаурата (III) водорода с селеноводородом, сероводородом и их смесью состава 1-к-1 при начальном молярном отношении халькогеноводород/ HAuCl₄. Продукты реакции с селеноводородом представляют собой агрегаты размером около 40 нм, состоящие из анизотропных частиц двух сортов размерами 5-10 нм, более и менее контрастных, вместе с тем присутствует еще менее контрастный разупорядоченный материал.

ПЭМВР и соответствующие Фурье-преобразования изображений с менее плотными образованиями указывают на формы с межплоскостными расстояниями 3,2-3,3 Å. В то же время, электронограммы (рисунок 6(3)) демонстрируют наличие диффузных колец-отражений от элементного золота (d = 2,33 Å, 2,02 Å, 1,43 Å,и т.д., PDF 00-004-0784), которые относятся нами на счет более крупных и контрастных наночастиц. Окружности, отвечающие d = 3,29 Å, 1,72 Å, 1,31 Å, вероятно, относятся к какому-то соединению Au-Se; между тем, наиболее яркие рефлексы ни от α-AuSe (d₃₁₀ = 2,70 Å, d₀₀₃ = 2,74 Å, d₃₁₃ = 1,79 Å, PDF 00-020-0457), ни от β-AuSe (d₁₁₁ = 2,79 Å, d₀₀₂ = 4,02 Å, etc., PDF 00-020-0458) не обнаружены.



Рисунок 6 - Изображения ПЭМ и электронограммы с выбранных участков высушенных на воздухе растворов (1-3) 0,3 мМНАиСl₄ + 0,9 мМH₂Se, (4-6) 0,3 мМНАиCl₄ + 0,45 мМH₂Se + 0,45 мМH₂S; (7-9) 0,3 мМНАиСl₄ + 0,9 мМH₂S по истечении 1 часа после начала реакции.

В случае смеси H₂Se и H₂S ПЭМ показывает преимущественно изолированные наночастицы золота размером 5-6 нм с межплоскостными расстояниями (по данным ПЭМВР) \approx 2,2-2,3 Å, а также менее контрастные формы с расстояниями 3,2–3,3 Å and 3,0-3,1 Å. Элеткронограммы помимо рефлексов золота показывают наличие слабых рефлексов, отвечающих расстояниям 3,48 Å, 3,10 Å, 1,72 Å. Продукты реакции с H₂S(рисунок 6(7-9))представлены сетчатой структурой, состоящей ИЗ низкоконтрастной «проволоки» и наночастиц золота размерами ≈3 нм, количество которых ощутимо росло под действием электронного пучка; весьма похожие изображения получены при реакции с раствором Na₂S [55]. Помимо металлического золота электронограмма показывает наличие очень слабых диффузных рефлексов с d = 2,83 Å и, возможно, некоторых других, которые можно отнести сульфиду золота (T.e., d₁₁₁ = 2,89 Å, PDF 04-007-4652).

С помощью энергодисперсионного микрозондового анализа продуктов Au-Se найдено, что отношение Se/Au около 2, при этом имело место существенно неоднородное пространственное распределение элементов, так что данное отношение составляло около 1 для контрастных частиц, отнесенных на счет Au⁰, и \approx 3 для низкоконтрастного материала; также найдено небольшое количество хлора (атомное отношение Cl/Au менее 0,1). Для смеси (1:1) H₂Se и H₂S среднее отношение (Se + S)/Au приближалось к 1, и также было неоднородно распределенным в пространстве. Продукты при использовании в качестве восстановителя только H₂S имели атомное

отношение S/Au менее 1, которое со временем уменьшалось за счет быстрого разложения материала под электронным пучком и удаления серы в вакуум.

Настоящие результаты предполагают, что некоторая доля селена и особенно серы могла улетать в вакуум под действием пучка, однако, химические формы Au-Se, которые наблюдали с помощью ПЭМ/электронографии/микрозондового анализа, все же содержали избыток селена относительно селенида состава AuSe. Межплоскостное расстояние около 3,2 Å указывает на Au-Se-содержащие структуры, и этот параметр уменьшается до 3,0 Å для Au-(Se,S) и до 2,9 Å для Au-S; такие значения довольно близки к расстоянию Au-Au [11,12,30-32], но отличаются ОТ величин межплоскостных расстояний для халькогенидов золота. Такие данные описывают иммобилизованные интермедиаты, состав которых в некоторой степени искажался благодаря высыханию и улетучиванию халькогенов, плотность которых уменьшалась с замещением селена серой, как это видно из изображений ПЭМ. Кроме того, разложение халькогенидных форм золота приводило к образованию наночастиц золота, размеры которых уменьшались при переходе от систем Au-Se к системам Au-S, вероятно, по причине большей стабильности связи Au-Se, более медленной нуклеации и меньшего числа золотых зародышей.

2.4 Рентгеновская дифракция и спектроскопия комбинационного рассеяния

На дифракционных картинах (рисунок 7, слева) обнаруживаются очень широкий максимум и плечо, соответствующие межплоскостным расстояниям, приблизительно равным 2,8 Å и 1,8 Å, которые могут быть отнесены к расстояниям d_{310} и d_{313} α-AuSe (PDF 00-020-0457), или d_{111} (и d_{200}) Au₂S. В тоже время отражения от плоскостей элементного золота отсутствуют. Это означает, что объемные продукты реакций представлены разупорядоченными халькогенидами золота, тогда как наночастицы золота и аморфные халькогениды, наблюдаемые в ПЭМ, электронной дифракции и РФЭС (ниже) являются поверхностными формами, сформировавшимися *exsitu*.



Рисунок 7 - Рентгеновские дифракционные картины (слева; для сравнения показаны рефлексы Au₀, Au₂S, и α -AuSe) и спектры KP (справа) продуктов, осажденных из водных растворов (1) 0,3 мМ HAuCl₄ + 0,9 мМ H₂Se, (b) 0,3 мМHAuCl₄ + 0,45 мМ H₂Se + 0,45 мМ H₂S; (c) 0,3 мМ HAuCl₄ + 0,9 мМ H₂S по истечении 1 часа реакции и после высушивания на воздухе

Спектры КР осадка (рисунок 7, справа), полученного по реакции HAuCl₄ + $3H_2Se$, содержат набор полос валентных колебаний (174 см⁻¹, 195 см⁻¹, 205 см⁻¹, 226 см⁻¹), характерных для кристаллического AuSe, вместе с широкими полосами, которые можно приписать аморфному материалу. При использовании смеси H₂S и H₂Se полосы были уширены и немного сдвинуты, что подразумевает некоторое разупорядочение халькогенидной фазы. Полоса валентного колебания Se-Se, которая ожидалась при 290-330 см⁻¹ [59], обнаружена не была. Спектр, полученный на продуктах сероводородного восстановления HAuCl₄, демонстрировал широкую полосу вблизи 490 см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям S-S, вероятно из-за серы, адсорбированной на наночастицах золота, тогда как полоса валентных колебаний Au-S вблизи 270 см⁻¹ [55,59] отсутствовала. Это согласуется с диапазоном колебаний Au-S и S-S при низких концентрациях сульфида, когда образуются металлические частицы, и с исчезновением этих полос при молярном отношении 1 к 3 [55]. Поскольку спектры КР усиливаются поверхностью за счет тесного контакта халькогенидов с наночастицами золота, для Au₂S не наблюдалось усиления КР, поскольку контакт между Au_2S и Au^0 , в отличие от систем, содержащих H_2Se , несущественен (см. изображения ПЭМ на рисунок 6).

2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Спектры РФЭС (рисунок 8) характеризуют суммарный состав и химическое состояние атомов в поверхностных слоях примерно 2 нм толщиной, которые, однако, могли изменяться в условиях сверхвысокого вакуума и под действием рентгеновского излучения. Энергия связи основного пика Au 4f7/2 (84,14± 0,05 эВ) немного выше, чем для объемного металла (84,0 эВ); это может быть связано с эффектом конечного состояния, который присущ наночастицам размерами менее 5 нм, либо имеет место химический сдвиг, вызванный переносом электрона с атомов золота на атомы халькогена [60,61]. Второй, менее интенсивный пик при 85,4± 0,1 эВ, при увеличении доли H₂S при смешанном восстановлении уменьшался в несколько раз по интенсивности и немного сдвигался в направлении более высоких энергий связи. Также существовал небольшой сигнал при 86,4 эВ, который связан с присутствием форм Au³⁺-Cl.

Спектры 3d селена, на которые частично накладывается полоса Au 5p_{3/2}, могут быть разложены двумя дублетами при 54,9 эB (более интенсивная линия) и 54,1 ± 0,1 эB. С увеличением доли H₂S относительная интенсивность низкоэнергетической компоненты уменьшалась, и она немного смещалась к более низким энергиям связи. Для сравнения приводим спектр коммерческого порошка селена, который может быть разложен двумя дублетами с пиком $3d_{5/2}$ при 54,7 эB и пиком при 55,3 эB, которые можно отнести на счет мономерных и полимерных форм селена [59].



Рисунок 8 - Спектры РФЭС золей, приготовленных взаимодействием водных растворов HAuCl₄ (0,3 мМ) с селеноводородом и сероводородом, высушенных на ВОПГ и промытых водой: (1) $3H_2Se$, (2) $1,5H_2Se + 1,5H_2S$, (3) $3H_2S$, (4) $3H_2S$, затем H₂Se, а также спектр порошка элементного Se. На нижнем правом рисунке показана относительная концентрация Au⁺ (с энергией связи 85,4 эВ) и селенида (54,2 эВ) для этих продуктов.

Энергия связи основной полосы S $2p_{3/2}$ составляет 163 эВ (заметим, что в случае применения смеси восстановителей 2р-спектр серы перекрывается с 3р-линией селена) и может быть приписана полисульфид-анионам либо полимерной сере, сорбированной на золоте. Менее интенсивная компонента при 161,8 эВ порождена моносульфид-ионами в халькогенидных фазах золота и/или хемосорбированной атомной серой [56]; вклад моносульфида выше в системе, где присутствует примесь H₂Se. Незначительные вклады от кислородсодержащих форм серы наблюдали при 168 эВ.

Атомное отношение халькоген/Аи близко к 1 для реакции H₂Se + HAuCl₄, и немного увеличивается с ростом содержания H₂S, тогда как интенсивности более слабой компоненты Au 4f_{7/2} при 85,5 эВ и линии Se 5d при 54,2 эВ увеличиваются с повышением относительной H₂Se, и сохраняют атомное отношение около 1 при разных условиях (рисунок 8). Эти данные, которые, как кажется, находятся в избытком противоречии электронно-зондового с халькогенов по данным микроанализа и также с высокой летучестью серы по сравнению с селеном, могут быть объяснены поверхностным разложением халькогенидов золота, а также различным латеральным разрешением и глубиной анализа разных методов. Отнесение компонент Au 4f не столь прямолинейно, в частности, потому, что AuSe содержит два типа атомов золота, степени окисления которых спорны [35-45]. Пики Au $4f_{7/2}$ при 84,0-84,4 эВ, о которых сообщалось применительно к системе золотоселенид золота [39-41], золото-CdSe [44,45], адсорбционным слоям Se или алкилселенидов на золоте [45-49,59], происходят из Au⁰ на поверхности, а не фаз AuSe. Для наноструктурированного AuSe с примесью Au [42] были найдены значения энергий связи 83,7 эВ и 84,9 эВ, и 54,5 эВ для линии Se $3d_{5/2}$, и могут быть отнесены, соответственно, на счет Au⁰ и Au⁺; тем не менее, авторы предполагают смешанное валентное состояние золота, т.е. Au⁺Au³⁺Se²⁻. Энергии связи 84,2 эВ и 84,7 эВ, отнесенные Au⁺ в ряду сульфидов Au-Ag, увеличивались с уменьшением содержания серебра и за счет переноса электронной плотности с атомов Ag на атомы Au [60,61]. Эти значения должны быть выше в соединениях AuSe и AuSe_{1-x}S_x, где серебра нет, поэтому мы можем приписать компоненту при 85,4 эВ и дублет Se 5d при 54,2 эВ, соответственно, Au⁺ и Se²⁻.

Спектры валентной зоны (рисунок 8) подобны для продуктов реакции HAuCl₄ с H_2Se и с H_2S , с очень низкой плотностью состояний Au 5d вблизи уровня Ферми, что подразумевает наличие полностью заполненной 5d-зоны золота, и что золото в степени окисления +3 в фазах AuSe отсутствует.

Наибольший вклад в спектры валентной зоны и спектры Au4f вносят металлические наночастицы золота (с энергией связи 84,1 эВ), покрытые элементным селеном (энергия связи 54,8 эВ), либо смесью селена и серы, образующейся при разложении фаз AuSe(S) и частичного улетучивания халькогенов. Доля Au⁰ меньше в системе Au-Se и растет при добавлении H₂S из-за более сильной связи Au-Se по сравнению с Au-S. Это является, главным образом, поверхностным явлением, поскольку спектры поглощения в УФ и видимой области не содержат плазмонных пиков наночастиц золота в растворах при отношениях H₂Se(H₂S) to HAuCl₄ of 3 и выше, а рентгеновская дифракция не обнаруживает рефлексов от объемного золота. Стабилизирующие лиганды, в частности, цетилтриметиламмония бромид в некоторой степени подавляли разложение AuSe, но их влияние еще подлежит изучению.

2.6 Обсуждение

Реакция $H_2Se(H_2S)$ + HAuCl₄ протекает подобно реакции Na₂S + HAuCl₄ [50-58], механизм, И предполагаем аналогичный включающий себя ΜЫ В преднуклеационные плотные жидкие интермедиаты при молярных отношениях халькогеноводород/HAuCl₄ 3 и выше. Связь Au-Se более прочная, чем Au-S, поэтому можно ожидать более высокую скорость нуклеации AuSe и меньшие времена жизни жидких интермедиатов. Вместо этого, мы наблюдали гораздо менее быстрый рост наноразмерных кластеров с последующей нуклеацией халькогенидов золота внутри «плотных капель», и их коагуляцию в реакции с H₂Se по сравнению с реакцией с H₂S. Возможно, это связано с большей плотностью селенида золота (как это следует из изображений ПЭМ), более высокими концентрациями селена и более высоким значением ЭКП наноразмерных жидких кластеров на начальных стадиях; эти факторы, как оказалось, затрудняют коалесценцию кластеров в субмикронные капли. В то же время, по сравнению с системой Au-S, более прочная связь Au-Se замедляет разложение AuSe до наночастиц Au^0 . Примечательно, что реакция с H₂S, протекает быстрее, чем с Na₂S [55-58], вероятно, за счет более низкого pH, а следовательно более низкой концентрации аниона S^{2-} . Замещение селена серой также вызывает постепенное увеличение ширины запрещенной зоны, полученной анализом спектров поглощения в УФ и видимой области. Такие параметры, как межплоскостные расстояния, полученные из данных ПЭМВР и электронной дифракции, энергии связи фотоэлектронов линий Se и Au также постоянно изменялись, поэтому представляется вероятным, что сера может частично замещать селен в плотных жидких интермедиатах; этот эффект наблюдали при разном порядке смешивания реагентов.

Структура кристаллов α - и β -AuSe достоверно установлена [30-32], но их электронная структура, в частности, степень окисления золота, дискуссионна. Спектры РФЭС Au 4f-линии и спектры валентной зоны (рисунок 8) подразумевают существование только одной формы Au⁺ и Se²⁻, причем оба находятся в линейном и плоско-квадратной координации золота с селеном (см. также [42]). Эти данные согласуются с результатами кватовохимических вычислений [37] и рентгеновскими спектрами поглощения [36], но противоречат Мёссбауэрским спектрам (на ядрах ¹⁹⁷Au) [35], в которых найдены два типа атомов золота как для α -, так и для β -AuSe. Такое расхождение, вероятно, связано с тем, что эффект Мессбауэра наблюдается при температуре жидкого гелия. Спектры объемных кристаллических материалов [60,61], включая те из них, которые получены на селенидах и сульфоселенидах золота (здесь не приводятся), подтверждают настоящую интерпретацию.

С другой стороны, с помощью РФЭС, а также ПЭМ и других методов доказано образование элементного золота путем разложения поверхностных слоев разупорядоченных селенидов золота на воздухе и в вакууме, поэтому смежные фазы Au-Se также могли изменять свой состав.

Неклассический механизм постепенной нуклеации внутри плотных капель и рост кристаллов, заторможенной за счет недостатка растворенного вещества, которое накапливается в других жидких формах, делает невозможной кристаллизацию халькогенидов золота и приводит к нестабильной структуре, склонной к разложению до металлического золота. Такого рода реакции могут играть роль в разложении коллоидного золота в некоторых типах руд [62,63], несмотря на то, что гидротермальные процессы протекают при более высоких температурах и в иных масштабах времени, приводя, в частности, к кристаллизации и спеканию твердых фаз. Формирование кристаллического селенида золота, включая наночастицы, которые также представляют интерес для материаловедения, возможно при комнатной температуре, однако требует применения стабилизирующих агентов. Наночастицы не были целью настоящей работы, поэтому мы просто для демонстрации сообщаем, что цетилтриметиламмония бромид стабилизирует частицы, но не очень эффективно. Возможно, цетилтриметиламмония бромид реагирует с поверхностью плотных жидких интермедиатов, а не с «твердыми» наночастицами селенида золота, и еще необходимо подобрать условия, вероятно, момент введения стабилизирующих лигандов, для того, чтобы предотвратить образование долго живущих жидких интермедиатов.

Заключение

Состав продуктов реакции $HAuCl_4$ с H_2Se и с H_2S при комнатной температуре зависит от относительных концентраций реагентов. Коллоидные наночастицы золота с плазмонным максимумом около 530 нм образуются при молярных отношениях халькоген/Аи менее 2. При отношениях свыше 3 преднуклеационные плотные жидкие формы со средним гидродинамическим диаметром 20-40 нм и отрицательным ЭКП вырастают со временем в субмикронные капли; постепенная нуклеация и коагуляция аморфного халькогенида золота внутри капель протекает быстрее при использовании H₂S. Такие жидкие промежуточные формы могут быть охарактеризованы с помощью спектроскопии поглощения в УФ и видимой области как разупорядоченный полупроводник с шириной запрещенной зоны менее 1 эВ в среде H₂Se и около 2 эВ в случае H₂S; E₅ уменьшается с увеличением доли H₂Se. Поверхностные слои аморфного селенида золота, который образуется при высушивании, разлагаются с образованием металлических наночастиц золота, покрытых элементным селеном; в то же время, металлические частицы не найдены в объеме образца с помощью рентгеновской дифракции. По мере того, как H₂Se замещается сероводородом, продукты становятся все менее стабильными по отношению к поверхностному разложению, а размер наночастиц Au^0 уменьшается. Спектры поглощения в УФ и видимой области, РФЭС, ПЭМ и электронная дифракция показывают, что сера может частично замещать селен как в плотных жидких интермедиатах, так и в осажденных халькогенидных фазах. Спектры 4f-линий Au и спектры валентной зоны подразумевают, что фаза AuSe содержит только Au⁺ с энергией связи 85,4 эВ. Введение стабилизирующего агента (цетилтриметиламмония бромида) разложение AuSe. Настоящая реакция примером затормаживает является неклассического нуклеации и роста кристаллов механизма неорганических материалов, который подразумевает участие плотных жидких интермедиатов, которые, в свою очередь, могут быть формами переноса и осаждения золота в природе. Данный процесс также может быть использован для получения тонких гибридных пленок $AuSe_{1-x}Sx/Au^0$ с переменным содержанием Au^0 и настраиваемой шириной запрещенной зоны халькогенида золота.

Список использованных источников

1. Davidson D.F. Selenium in Some Epithermal Deposits of Antimony, Mercury and Silver and Gold // Geol. Survey Bull: Reston, VA, USA. – 1960. – V. 1112. - P. 1–16.

2. Barton, M.D. The Ag-Au-S system // Econom. Geol. - 1980. - V. 75. - P. 303-316.

3. Liu J., Liu J., Zheng M., Liu X. Au–Se paragenesis in Cambrian stratabound gold deposits, Western Qinling Mountains // China. Int. Geol. Rev. -2000. – V. 42. – P. 1037–1045.

4. Bindi L., Cipriani C. Structural and physical properties of fischesserite, a rare gold–silver selenide from the De Lamar mine, Owyhee County, Idaho, USA // Can. Mineral. – 2004. – V. 42. – P. 1733–1737.

5. Pal'yanova G.A., Kokh K.A., Seryotkin Y.V. Formation of gold and silver sulfides in the system Ag–Au– S // Russ. Geol. Geophys. - 2011. – V. 52. – P. 443–449.

6. Cocker H.A., Mauk J.L., Rabone S.D.C. The origin of Ag–Au–S–Se minerals in adularia-sericite epithermal deposits: Constraints from the Broken Hills deposit, Hauraki Goldfield, New Zealand // Miner. Depos. - 2013. – V. 48. – P. 249–266.

7. Seryotkin Y.V., Pal'yanova G.A., Savva N.E. Sulfur–selenium isomorphous substitution and morphotropic transition in the $Ag_3Au(Se,S)_2$ series // Russ. Geol. Geophys. – 2013. – V. 54. – P. 646–651.

8. Palyanova G., Karmanov N., Savva N. Sulfidation of native gold // Am. Mineral. – 2014. – V. 99. – P. 1095–1103.

9. Pal'yanova G.A., Kravtsova R.G., Zhuravkova T.V. $Ag_2(S,Se)$ solid solutions in the ores of the Rogovik gold–silver deposit (northeastern Russia) // Russ. Geol. Geophys. – 2015. – V. 56. – P. 1738–1748.

10. Bindi L., Stanley C.J., Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Pal'yanova G.A., Kokh K.A. The crystal structure of uytenbogaardtite, Ag_3AuS_2 , and its relationships with gold and silver sulfides–selenides // Mineral. Mag. – 2016. – V. 80. – P. 1031–1040.

11. Palyanova G.A., Seryotkin Y.V., Kokh K.A., Bakakin V.V. Isomorphism and solid solutions among Agand Au-selenides // J. Solid State Chem. – 2016. – V. 241. – P. 157–163.

12. Palyanova G., Seryotkin Y., Kokh K., Bakakin V.V. Sulfur-selenium isomorphous substitution in the AgAu(Se,S) series // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 664. – P. 385–391.

13. Palyanova G.A., Savva N.E., Zhuravkova T.V., Kolova E.E. Gold and silver minerals in low-sulfidation ores of the Dzhulietta deposit (northeastern Russia) // Russ. Geol. Geophys. – 2016. – V. 57. – P. 1171–1190.

14. Tolstykh N., Vymazalova A., Tuhy M., Shapovalova M. Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoivayam ore field), Kamchatka, Russia // Mineral. Mag. – 2018. – V. 82. – P. 649–674.

15. Fang C.M., de Groot R.A., Wiegers G.A. Ab initio band structure calculations of the low-temperature phases of Ag₂Se, Ag₂Te and Ag₃AuSe₂ // J. Phys. Chem. Solids. -2002. - V. 63. - P. 457-464.

16. Xiao C., Xu J., Li K., Feng J., Yang J., Xie Y. Superionic phase transition in silver chalcogenidenanocrystals realizing optimized thermoelectric performance // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 4287–4293.

17. Dalmases M., Ibacez M., Torruella P., Fernandez-Altable V., Lopez-Conesa L., Cadavid D., Piveteau I., Nachtegaal M., Llorca J., Ruiz-Gonzalez M.L., et al. Synthesis and thermoelectric properties of noble metal ternary chalcogenide systems of Ag–Au–Se in the forms of alloyed nanoparticles and colloidal nanoheterostructures // Chem. Mater. – 2016. – V. 28. – P. 7017–7028.

18. Liu M., Zeng H.C. General synthetic approach to heterostructurednanocrystals based on noble metals and I–VI, II–VI, and I–III–VI metal chalcogenides // Langmuir. – 2014. – V. 30. – P. 9838–9849.

19. Lu Y., Li B., Zheng S., Xu Y., Xue H., Pang H. Syntheses and energy storage applications of M_xS_y (M = Cu, Ag, Au) and their composites: Rechargeable batteries and supercapacitors // Adv. Funct. Mater. – 2017. – V. 27. – P. 1703949.

20. Benning L.G., Seward T.M. Hydrosulphidecomplexing of Au(I) in hydrothermal solutions from 150–400 °C and 500–1500 bar // Geochim. Cosmochim.Acta. – 1996. – V. 60. – P. 1849–1871.

21. Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N. Experimental determination of the stabilities of $Au_2S(cr)$ at 25 °C and $Au(HS)_2$ – at 25–250 °C // Geochim. Cosmochim.Acta. – 2006. – V. 70. – P. 3689–3701.

22. Pokrovski G.S., Tagirov B.R., Schott J., Hazemanne J.L., Proux O. A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling // Geochim. Cosmochim.Acta. – 2009. – V. 73. – P. 5406–5427.

23. Zezin, D.Y.; Migdisov, A.A.; Williams-Jones, A.E. The solubility of gold in H_2O-H_2S vapour at elevated temperature and pressure // Geochim. Cosmochim.Acta. – 2011. – V. 75. – P. 5140–5153.

24. Liu W., Etschmann B., Testemale D., Hazemann J.-L., Rempel K., Mbller H., Brugger J. Gold transport in hydrothermal fluids: Competition among the Cl–, Br–, HS– and $NH_{3(aq)}$ ligands // Chem. Geol. – 2014. – V. 376. – P. 11–19.

25. Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Lafuerz S., Filimonova O.N., Nickolsky M.S. Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions // Chem. Geol. –2017. – V. 471. – P. 52–64.

26. Ishikawa K., Isonaga T., Wakita S., Suzuki Y. Structure and electrical properties of Au_2S // Solid State Ion. – 1995. – V. 79. – P. 60–66.

27. Osadchii E.G., Rappo O.A. Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell // Am. Mineral. – 2004. – V. 89. – P. 1405–1410.

28. Simon G., Essene E.J. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides; I, Thermodynamic properties and calculated equilibria // Econ. Geol. – 1996. –V. 91. – P. 1183–1208.

29. Echmaeva E.A., Osadchii E.G. Determination of the thermodynamic properties of compounds in the Ag– Au–Se and Ag–Au–Te systems by the EMF method // Geol. Ore Depos. – 2009. – V. 51. – P. 247–258.

30. Rabenau A., Rau H., Rosenstein G. Phase relations in the gold-selenium system // J. Less Common Met. – 1971. – V. 24. – P. 291–299.

31. Rabenau, A.; Schulz, H. The crystal structures of α -AuSe and β -AuSe. J. Less Common Met. 1976, 48, 89–101.

32. Cretier J.E., Wiegers G.A. The crystal structure of the beta form of gold selenide, β -AuSe // Mat. Res. Bull. – 1973. – V. 8. – P. 1427–1430.

33. Feng D., Taskinen P. Thermodynamic stability of AuSe at temperature from (400 to 700) K by a solid state galvanic cell // J. Chem. Thermodyn. – 2014. – V. 71. – P. 98–102.

34. Xu X.L., Chen W.K., Wang X. Density functional study on adsorption of NO on AuSe (010) surface // Chin. J. Chem. – 2008. – V. 26. – P. 107–112.

35. Wagner F.E., Palade P., Friedl J., Filoti G., Wang N.¹⁹⁷Au Mössbauer study of gold selenide, AuSe // J. Phys. Conf. Ser. – 2010. – V. 217. P. 012039.

36. Ettema A.R.H.F., Stegink T.A., Haas C. The valence of Au in AuTe₂ and AuSe studied by X-ray absorption spectroscopy // Solid State Commun. –1994. – V. 90. – P. 211–213.

37. Lee W.R., Jung D. Electronic structure study of gold selenides // Bull. Korean Chem. Soc. – 1999. – V. 20. – P. 147–150.

38. Perry D.L. Handbook of Inorganic Compounds; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2011; ISBN 9781439814611.

39. Nath S., Ghosh S.K., Pal T. Solution phase evolution of AuSenanoalloys in Triton X-100 under UV-photoactivation // Chem. Commun. – 2004. – V. 8. (966). – P. 7.

40. Prokeš L., Kubacek P., Peca-Mŭndez E.M., Amato F., Conde J.E., Alberti M., Havel J. Laserablation synthesis of gold selenides by using a mass spectrometer as a synthesizer: Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry//Chem.-Eur.J.-2016.-V.22.-P.11261-11268.

41. Hu, B.; Cheng, R.; Liu, X.; Pan, X.; Kong, F.; Gao, W.; Xu, K.; Tang, B. A nanosensor for in vivo selenol imaging based on the formation of AuSe bonds. Biomaterials 2016, 92, 81–89.

42. Machogo L.F.E., Tetyana P., Sithole R., Gqoba S.S., Phao N., Airo M., Shumbula P.M., Moloto M.J., Moloto N. Unravelling the structural properties of mixed-valence α - and β -AuSe nanostructures using XRD, TEM and XPS // Appl. Surf. Sci. – 2018. – V. 456. – P. 973–979.

43. Neumann H., Yakushev M.V., Tomlinson R.D. Diffusion effects at the Au/p–CuInSe₂ contact studied by XPS // Cryst. Res. Technol. – 2003. – V. 38. – P. 676–683.

44. Haldar K.K., Sinha G., Lahtinen J., Patra A. Hybrid colloidal Au–CdSepentapodheterostructures synthesis and their photocatalytic properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 6266–6272.

45. de la Cueva L.,Meyns M., Bastъs N.G., RodrHguez-Fernőndez J., Otero R., Gallego J.M., Alonso C., Klinke C., Juőrez B.H. Shell or dots-precursor controlled morphology of Au–Se depositsonCdSe nanoparticles // Chem. Mater. –2016. – V. 28. – P. 2704–2714.

46. Jia J., Bendounan A., Kotresh H.M.N., Chaouchi K., Sirotti F., Sampath S., Esaulov V.A. Selenium adsorption on Au(111) and Ag(111) surfaces: Adsorbed seleniumandselenidefilms // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. – P. 9835–9842.

47. Ruano G., Tosi E., Sanchez E., Abufager P., Martiarena M.L., Grizzi O., Zampieri G. Stages of Se adsorption on Au (111): A combined XPS, LEED, TOF-DRS, and DFT study // Surf. Sci. – 2017. – V. 662. – P. 113–122.

48. Yee C.K., Ulman A., Ruiz J.D., Parikh A., White H., Rafailovich M. Alkyl selenide- and alkyl thiolate-functionalized gold nanoparticles: Chain packing and bond nature // Langmuir. – 2003. – V. 19. – P. 9450–9458.

49. Hohman J.N., Thomas J.C., Zhao Y., Auluck H., Kim M., Vijselaar W., Kommeren S., Terfort A., Weiss P.S. Exchange reactions between alkanethiolates and alkaneselenols on Au $\{111\}$ // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – P. 8110–8121.

50. Averitt R.D., Sarkar D., Halas N.J. Plasmon resonance shifts of Au-coated Au2S nanoshells: Insight into multicomponent nanoparticle growth // Phys. Rev. Lett. – 1997. – 78. – P. 4217–4220.

51. Morris T., Copeland H., Szulczewski G. Synthesis and characterization of gold sulfide nanoparticles // Langmuir. – 2002. – V. 18. – P. 535–539.

52. Majimel J., Bacinello D., Durand E., Vallee F., Treguer-Delapierre M. Synthesis of hybrid gold–gold sulfide colloidal particles // Langmuir. – 2008. – V. 24. – P. 4289–4294.

53. Kuo C.-L., Huang M.H. Hydrothermal synthesis of free-floating Au_2S nanoparticle superstructures // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 11661–11666.

54. Schwartzberg A.M., Grant C.D., van Buuren T., Zhang J.Z. Reduction of $HAuCl_4$ by Na_2S revisited: The case for Au nanoparticle aggregates and against Au_2S/Au core/shell particles // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – P. 8892–8901.

55. Mikhlin Y., Likhatski M., Karacharov A., Zaikovski V., Krylov A. Formation of gold and gold sulfide nanoparticles and mesoscale intermediate structures in the reactions of aqueous HAuCl₄ with sulfide and citrate ions // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2009. - V.11 - P. 5445–5454.

56. Mikhlin Yu., Likhatski M., Tomashevich Ye., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S. XAS and XPS examination of the Au–S nanostructures produced via the reduction of aqueous gold (III) by sulfide ions // J. Electron Spectrosc. Relat.– 2010. – V. 177. – P. 24–29.

57. Mikhlin Y., Karacharov A., Likhatski M., Podlipskaya T., Zizak I. Direct observation of liquid precrystallization intermediates during the reduction of aqueous tetrachloroaurate by sulfide ions // Phys. Chem. Chem. Phys. -2014. -V. 16. -P. 4538–4543.

58. Likhatski M., Karacharov A., Kondrasenko A., Mikhlin Y. On a role of liquid intermediates in nucleation of gold sulfide nanoparticles in aqueous media // Faraday Discuss. – 2015. – V. 179. – P. 235–245.

59. Dhayagude A.C., Maiti N., Debnath A.K., Joshi S.S., Kapoor S. Metal nanoparticle catalyzed charge rearrangement in selenourea probed by surface-enhanced Raman scattering // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 17405–17414.

60. Mikhlin Y.L., Nasluzov V.A., Romanchenko A.S., Shor A.M., Pal'yanova G.A. XPS and DFT studies of the electronic structures of AgAuS and Ag_3AuS_2 // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 617. – P. 314–321.

61. Mikhlin Y.L., Pal'yanova G.A., Tomashevich Y.V., Vishnyakova E.A., Vorobyev S.A., Kokh K.A. XPS and Ag L3-edge XANES characterization of silver- and silver-gold sulfoselenides // J. Phys. Chem. Solids. – 2018. – V. 116. – P. 292–298.

62. Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M. Natural gold nanoparticles // Ore Geol. Rev. – 2011. – V. 42. – P. 55–61.

63. Saunders J.A., Burke M. Formation and aggregation of gold (electrum) nanoparticles in epithermal ores // Minerals. – 2017. – V. 7. – P. 163. ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ

<u>Проект № 16-13-10326</u> Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов

Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов № гос. рег. АААА-А16-116051810087-2

Разработаны основы интегрированного процесса комплексной переработки (биорефайнери) древесины лиственницы, основанного на применении новых методов фракционирования древесной биомассы на биологически активные соединения дигидрокверцетин (ДГК) и арабиногалактан (АГ), микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и растворимый лигнин (РЛ).

Разработан новый «зеленый» одностадийный способ экстракции АГ и ДГК из древесины лиственницы. Этот метод обеспечивает одновременное извлечение АГ и ДГК, не загрязненными смолистыми веществами.

Осуществлена экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидного фракционирования экстрагированной древесины лиственницы на МКЦ и РЛ в присутствии твердого катализатора TiO₂.

Проведено кинетическое исследование каталитической делигнификации древесины лиственницы в интервале температур 70–100 °С. Изменение концентрации лигнина в целлюлозном продукте использовалось для расчета констант скорости процесса делигнификации. Установлено, что процесс пероксидной делигнификации лиственницы в присутствии катализатора TiO₂ описывается уравнением первого порядка.

Проведена математическая оптимизация процесса с целью поиска условий для наиболее полного удаления лигнина из древесины при сохранении достаточно высокого выхода целлюлозного продукта.

Впервые получен водорастворимый сульфатированный лигнин путем обработки этаноллигнина древесины пихты нетоксичной и коррозионно неактивной сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии основного катализатора мочевины. Разработанный метод синтеза сульфатированного лигнина является более простым и экологически менее опасным, чем известные методы его получения, использующие такие агрессивные и токсичные сульфатирующие агенты, как серная и хлорсульфоновая кислоты, олеум, серный ангидрид.

Разработаны методы синтеза новых нанопористых материалов из растворимого лигнина, образующегося в процессе пероксидной каталитической делигнификации древесины в количестве 9,0–9,5 масс. % на абс. сух. древесину. Путем совмещенной карбонизации-активации лигнина в расплаве гидроксида натрия при температуре 900 °C получены нанопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью (до 2500 м²/г). Предложено получать органические и углеродные аэрогели на основе лигнин-танин-формальдегидных композиций. Получаемые из лигнина нанопористые материалы имеют широкие потенциальные

области применения в качестве сорбентов, молекулярных сит, носителей для катализаторов, электродов, термоизоляционных материалов.

В качестве альтернативы многостадийному промышленному процессу производства микрокристаллической целлюлозы из древесного сырья, разработан одностадийный каталитический метод получения МКЦ, основанный на использовании нетоксичных реагентов (пероксид водорода, уксусная кислота) взамен опасных серу- и хлор-содержащих делигнифицирующих агентов, а также экологически безопасного катализатора TiO₂ вместо токсичной и коррозионно-активной H₂SO₄.

Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процессов получения МКЦ пероксидной каталитической делигнификацией различных видов древесины. Методами ИКС, РФА, СЭМ и твердотельного ¹³С ЯМР установлено, что образцов целлюлозы, полученных при оптимальных строение условиях каталитической пероксидной делигнификации древесины осины, березы, пихты и строению лиственницы аналогичны микрокристаллической целлюлозы. Разработанный каталитический метод позволяет получать из древесины осины, березы, пихты и лиственницы образцы МКЦ в мягких условиях, в одну стадию с высоким выходом, степенью кристалличности 0,68-0,73 и размерами кристаллитов 3,1-3,5 нм.

Установлены основные закономерности процесса термической конверсии механически активированных смесей древесины осины и высококремнеземных цеолитных катализаторов в среде сверхкритического этанола при температурах, которые соответствуют интенсивному термическому разложению лигнина. Установлено влияние природы цеолитного катализатора и условий процесса деполимеризации на конверсию древесины, выход и состав полученных жидких, газообразных и твердых продуктов.

Установлена возможность регенерации отработанного катализатора с отношением Si/Al = 30 путем его обработки воздухом при 600 °C в течение 6 часов. Конверсия и общий выход жидких продуктов в эксперименте с регенерированным катализатором составляют соответственно 80,4 и 78,2 масс.%, а для исходного катализатора – 86,1 и 83,6 масс.%.

Изучено влияние давления этанола на конверсию активированной осиновой древесины при 270 °C и на выход жидких продуктов в присутствии с отношением Si/Al = 30.

Исследован процесс гидрирования этаноллигнина лиственницы в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °C и 300 °C в присутствии сульфатированных катализаторов ZrO₂ и Pt/ZrO₂.

Разработаны рекомендации по созданию интегрированных процессов каталитической переработки древесины лиственных и хвойных пород с получением жидких углеводородов и нанопористых материалов из лигнина, а также новых функциональных полимеров из полисахаридов и лигнинов. Предложена схема «зеленой» комплексной переработки (биорефайнери) биомассы древесины лиственницы, которая интегрирует оптимизированные процессы фракционирования

269

биомассы на ДГК, АГ, МКЦ и растворимый лигнин. Полисахариды и лигнин подвергаются дальнейшей переработке с получением биологически активных сульфатов полисахаридов и лигнина, нанопористых материалов. В новых процессах переработки биомассы лиственницы используются нетоксичные и малотоксичные агенты, такие как вода, этанол, пероксид водорода, уксусная кислота и сульфаминовая кислота.

<u>Проект № 18-73-00142от 03.08.2018</u> Изучение фундаментальных основ для получения и стабилизации концентрированных гидрозолей металлов и других соединений с учетом эффектов, характерных для полимодальных (реальных) систем

№ гос. рег. AAAA-A18-118102390004-7

Руководитель: к.х.н. Воробьев С.А.

Большинство коллоидных систем как природных, так и техногенных имеют концентрацию от 1 мМ и до 10 мМ даже с применением высокомолекулярных стабилизаторов. До недавнего времени поведение таких «разбавленных» коллоидных систем хорошо описывалось теорией ДЛФО, ограничивающейся уномодальностью частиц по их физическим и химическим свойствам. Относительно недавно для бимодальных систем, содержащих частицы, сильно различающиеся размерами, были предсказаны теоретически и обнаружены экспериментально влияние «обеднения» (depletion) на стабильность дисперсий за счет энтропийного фактора, стабилизация относительно крупных и слабо заряженных частиц за счет образования «галло» из тонких и сильно заряженных наночастиц (энергетический фактор), и роль слоев адсорбированных наночастиц между разделяемыми поверхностями более крупных частиц (структурный фактор). До сих пор данные явления остаются мало известными, слабо изученными на единичных модельных системах (обычно диоксид кремния и наночастицы диоксида циркония) и практически не используются.

Более того, большинство реальных коллоидных систем принципиально являются мультимодальными с отличающимися размерами, формой, зарядом и химическим состоянием поверхности частиц. В наших исследованиях 0,5 - 1,0 М золя серебра Carey Lea прослеживается данная полимодальность по размеру, форме, заряду, составу и физическим свойствам адсорбционного слоя. Использование данного мультимодального подхода позволит более полно описывать, создавать и управлять свойствами и поведением коллоидных систем, в т.ч. с концентраций вещества дисперсной фазы на уровне нескольких моль на литр.

На первом этапе исследований в данном проекте планировалось провести детальное исследование системы Carey Lea, установить влияние реакционных условий (концентрации и отношения реагентов, порядка и скорости введения реагентов, температуры синтеза, pH, природы низкомолекулярных стабилизаторов и т.д.) на размер, концентрацию и агрегативную стабильность полученных наночастиц серебра. Изучить процесс контролируемого окисления цитратной оболочки наночастиц, в частности, растворами H_2O_2 для получения частиц различных сортов и управления их свойствами, размерами и морфологией. Методами седиментативного

анализа, вискозиметрии, DLS, UV-VIS-NIR, ПЭМ исследовать стабильность и процессы, протекающие в гидрозоле при коагуляции, пептизации, центрифугировании, разбавлении и хранении при различной температуре и времени.

В ходе проведенной работы была собрана установка с криотермостатом для условий синтеза (температура, скорости контролируемых инжекции И перемешивания). Было изучено влияние скорости перемешивания (100-1200 об/мин), скорости инжекции (1-50 мл/с), температуры синтеза (0-90 °C), концентраций AgNO₃ (0,1-0,3 M), Na₃Cit (0,6-1,8 M), FeSO₄ (0,6-0,9 M) и NH₄OH (0,9-1,5 M). Для данных систем измерены DLS спектры совместно с дзета потенциалом, записаны спектры UV-VIS и установлена коагулирующая концентрация. Показано, что с ростом скорости инжекции и перемешивания формируются наиболее тонкие и однородные частицы. При увеличении концентрации AgNO₃ происходит закономерный линейный рост размера частиц. Увеличение концентрации FeSO₄ приводит к росту размера частиц, что видимо связано с SO₄²⁻-группами приводящими к усилению коагуляции. Минимально-оптимальная концентрация Na₃Cit 1.5 М. Присутствие конкурирующего с Na₃Cit комплексообразователя и одновременно подщелачивающего агента NH₄OH имеет экстремальную зависимость и влияние лишь при концентрации Na₃Cit 0.9 М при концентрации 1.5 М влияние NH₄OH полностью нивелируются.

<u>Проект № 18-17-00135 от 26.04.2018</u> «Невидимые» низкоразмерные структуры на межфазных границах минерал – водная фаза в переработке минерального сырья и природных процессах

№ гос. рег. АААА-А18-118101990113-3

Руководитель д.х.н., проф. Михлин Ю.Л.

Исследованы межфазные границы воды и сульфидных минералов (пирит, галенит, сфалерит). высокоориентированного пирографита (ВОПГ), диоксида кремния, золота до и после обработки в растворах н-бутилового ксантогената (далее KX) и водной эмульсии диксантогена (X_2) , а также при контакте нагретой подложки и холодной воды. In situ атомно-силовая микроскопия (ACM) и оптическая микроскопия обнаруживают одновременно микронные и наноразмерные пузырьки после предварительного контактирования подложки И охлажденной воды. Предобработка растворами ксантогената и диксантогена заметно увеличивает число пузырьков на ВОПГ и галените, но на других подложках надежно обнаружить из-за неоднородности поверхности. нанопузырьки не удалось Скоростная видеосъемка показала, что время разрыва смачивающей пленки и прилипания миллиметрового пузырька воздуха составляло 20-150 мс для ВОПГ, пирита, золота, на галените и сфалерита прилипания не происходило. После обработки коллектором, например, 0,1 мМ КХ, время сокращалось до 2-3 мс на ВОПГ, пирите, галените, 40 мс на золоте и 360 мс сфалерите. Предобработка 1 мМ дибутил диксантогенатом сокращала время прилипания пузырька к сфалериту до 14 мс и диоксиду кремния (46 мс), но слабо влияла на гидрофобные поверхности. Краевые углы смачивания лежачей или падающей капли частично коррелировали со скоростью прилипания. При увеличении разности температур «холодной» воды и подложки краевой угол растет для SiO₂, сфалерита и стабилизируется или проходит через максимум для пирита и галенита при ~40°С. После обработки раствором KBX, краевой угол растет, но температурный эффект изменяется мало. Действие эмульсии диксантогена приводит к повышению краевых углов при температуре подложки 40 °С и выше. Методом кварцевого микробаланса (QCM) обнаружено значительное увеличение частоты сенсора с Au покрытием при создании поверхностных нанопузырей по методу смены растворителя (ацетон, этанол - вода). Предварительная адсорбция ксантогената и диксантогена, как и контакт сенсора и холодной воды вызывают рост резонансной частоты, что объяснено образованием поверхностных газовых структур и(или) изменением прилежащего слоя воды.

С помощью динамического рассеяния света и ACM установлено, что частицы ксантогенатов свинца PbX_2 растут от 50 до 500 нм с уменьшением длины алкильного радикала и уменьшаются с концентрацией ксантогенатов. Дзета-потенциал остается отрицательным при всех соотношениях реагентов, и частицы слабо взаимодействуют как с гидрофильными, так и гидрофобными подложками, за исключением гидрозолей с избытком ионов свинца, которые перезаряжают поверхность. Особое поведение системы с исходным отношением Pb/X около 1 при высоких pH объясняется образованием нестабильного ксантогената PbX. Состав и свойства наночастиц Cu_xS, образующихся при взаимодействии ионов Cu²⁺ и HS⁻, зависят от соотношения реагентов. Гидрофобность сульфидных минералов после обработки золями Cu_xS при росте содержания сульфида проходит через минимум при Cu²⁺/HS⁻=2 для ВОПГ и ZnS, растет для SiO₂ и PbS, и снижается для пирита.

Влажные осадки пирита, халькопирита, сфалерита, пирротина, после выщелачивания и центрифугирования охлажденные до -150 °C, исследованы методом крио-РФЭС. На поверхности появляются линии «полисульфида» с энергиями связи ниже, чем у элементной серы. При повышении температуры избыточная S постепенно улетучивается в вакууме, и растет доля моносульфидной, но не дисульфидной компоненты. Крио-РФЭС обнаруживает адсорбированные ионы окислителя (Fe³⁺, Cl⁻), а в случае неокислительного выщелачивания - растворенные катионы. Особенности поведения сульфидов, DFT+U расчеты, показали необычную устойчивость полисульфидных анионов, что, видимо, направляет выщелачивание по медленным реакциям образования и затем распада металлдефицитного слоя. XAFS Fe К-края пирротина после выщелачивания, измеренные под углом 2°, выявили уменьшение координационного числа Fe с 6 до 5-5,5 и увеличение расстояний Fe-S первой координационной сферы с 0,262 нм до 0,276 нм, что указывает на значительные искажения «дефектной» структуры на глубине ~200 нм, в отличие от пирита и халькопирита.

<u>Проект № 18-73-00150 от 07.08.2018</u> Реакции Рd/Си-катализируемого М-С сочетания в синтезе функционально-замещенных *σ-этинильных* комплексов железа, перспективных прекурсоров гетерометаллических супрамолекулярных материалов

№ гос. рег. AAAA-A18-118102390032-0

руководитель к.х.н. Верпекин В.В.

В соответствии с планом работ, изучены реакции между циклопентадиенилдикарбонилгалогенидами железа Cp(CO)₂FeI с орто- и парапиридилацетиленами в условиях сочетания Соногаширы (основание, палладиевый и медный катализаторы). Установлено, что реакции приводят к селективному образованию 2- и 4-пиридилэтинильных комплексов железа. Найдено, что максимальные выходы целевых комплексов достигаются при проведении реакций в тетрагидрофуране, в присутствии 2 моль% PdCl₂(NCMe)₂ и 15 моль% CuI в качестве катализаторов, 1,8-диазобицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) в качестве основания.



ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

<u>Проект РФФИ № 18-53-16001от 03.05.2018</u> Фундаментальные основы каталитической переработки древесной биомассы в среде суперкритических спиртов

Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов № гос. рег.: АААА-А18-118042890009-6

Изучено влияние бифункционального катализатора Ru/C, содержащего нанодисперсные частицы рутения на мезопористом графитоподобном углеродном носителе Сибунит, на выход и состав продуктов в процессах гидрирования древесины пихты и этаноллигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °C.

Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процесс гидродеоксигенации. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что в процессе некаталитического гидрирования образуются соединения со средней молекулярной массой (Mw) 1174 г/моль и полидиперсностью 2,275. В присутствии катализатора наблюдается снижение средней молекулярной массы жидких продуктов до 827 г/моль, при одновременном снижении полидисперсности до 1,914. На кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора присутствует пик в области 193 г/моль, который можно отнести к мономерным продуктам гидрирования лигнина, а также пики в области 426 г/моль и 1300-1500 г/моль, вероятно относящиеся к димерным и олигомерным продуктам.

Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины пихты позволяет не только увеличить конверсию лигнина, но и изменить состав жидких продуктов в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Катализатор также позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на твердый целлюлозный продукт с содержанием целлюлозы более 70 масс. %, жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

Изучена взаимосвязь между интенсивностью потери массы и степенью термического разложения этаноллигнинов пихты и осины в инертной (аргон) и окислительной (воздух) средах. Установлено, что в инертной среде максимум скорости убыли массы на основной стадии термического разложения этаноллигнина осины сдвинут на 22,4 °C в сторону меньших температур по сравнению с этаноллигнином пихты. Это свидетельствует о меньшей термической устойчивости сирингильных структур лиственного лигнина по сравнению с гваяцильными структурами хвойного лигнина.

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено последовательное снижение содержания алифатических, алкил-эфирных и спиртовых группировок при карбонизации лигнинов в атмосфере аргона, начиная с температуры 240 °C. Продукты термического разложения лигнинов при температуре 380–400 °C

274

сохраняют структуру и характер замещения ароматического кольца, присущего исходным лигнинам.

Обнаружено образование на поверхности этанолигнинов углеродных частиц при температурах терморазложения около 600 °C. Вследствие большей термической устойчивости гваяцильных структур этаноллигнина пихты выход углеродного остатка при его терморазложении при 800 °C (36,9 %) выше, чем углеродного остатка из лигнина осины (33,9 %).

При изучении методом СЭМ морфологии поверхности образцов лигнинов на основных этапах термического разложения обнаружено появление дефектных полостей в структуре материала, начиная с температуры 240 °C, и усиление процесса его карбонизации по мере повышения температуры пиролиза до 600 °C.

Сопоставление термохимических свойств в среде аргона древесины осины и выделенных из нее МКЦ и этаноллигнина позволило установить температуры, соответствующие максимальным скоростям их термораспада. Показано, что этаноллигнин является более термически устойчивым (377,6 °C) по сравнению с древесиной (363,4 °C) и МКЦ (333,7 °C). Обнаружено, что основные стадии преимущественного разложения вещества, сопровождающиеся 50 %-ной убылью массы, для обоих изученных видов этаноллигнина в атмосфере воздуха более протяженные, чем в аргоне, что, возможно, связано с формированием в окислительной среде более стабильных фрагментов разложения на первичной стадии пиролиза. Количественного и хвойного лигнинов в среде воздуха – для этаноллигнина осины он составил 10799 Дж/г, а для этаноллигнина пихты – 110503 Дж/г.

На укрупненной лабораторной установке с рабочим объемом реактора 2,4 л проведена оптимизация процесса водно-этанольной экстракции древесины лиственницы сибирской. Определены параметры многофакторного процесса экстракции, соответствующие максимальному выходу этаноллигнина: температура 200°С, продолжительность экстракции 150 мин., концентрация водного раствора этанола 70 % об., масса загружаемой абсолютно сухой древесины 100 г. Экспериментальный выход этаноллигнина при этих условиях достиг 11,7 г (40 % масс. от исходного содержания лигнина в древесине лиственницы).

Построена двухфакторная математическая модель второго порядка процесса водно-этанольной экстракции древесины и показано, что она адекватно описывает процесс. В качестве независимых факторов для построения математической модели были выбраны температура экстракции и концентрация водного раствора этанола. Статистический анализ полученной математической модели показал, что эти факторы являются статистически независимыми.

В исследованном интервале температур (180 - 220 °C) расчетный выход лигнина линейно зависит от температуры. Зависимость выхода этаноллигнина от концентрации водного раствора этанола (50-90% об.) является квадратичной. В исследованном диапазоне параметров самым существенный фактором, который влияет на выход этаноллигнина, является концентрация этанола, а второй по значимости фактор влияния - температура экстракции.

275

<u> Проект № 18-43-240003/18 от 11.10.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>

Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфаангеликалактона и целлюлозы

руководитель д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько

№ гос. pez.: AAAA-A18-118102290054-3

Цель Проекта заключается в разработке фундаментальных основ технологии получения композиционных биодеградируемых материалов на основе полиангеликалактона и целлюлозы, получаемых из растительного сырья, и исследовании свойств получаемых композитов, в первую очередь их прочностных показателей. В ходе выполнения Проекта планируется решить следующие задачи:

- этап 1. разработать метод получения ангеликалактона путем реакционной ректификации;

- этап 2. разработать grafting from методы полимеризации ангеликалактона на поверхность целлюлозы;

- этап 3. разработать методы формирования сетчатой структуры в композитах целлюлоза-полиангеликалактон.

Сетчатая структура связующего в композите будет формироваться путем радикальной полимеризации в процессе горячего прессования композита. Планируется два варианта проведения этого процесса: (1) – горячее прессование смеси активированной целлюлозы и жидкого полимера с добавкой инициатора и (2) - горячее прессование смеси активированной целлюлозы и ангеликалактона с добавкой инициатора. В этой ситуации анионная полимеризация раскрытием цикла будет проводиться при низкой температуре, а радикальный процесс сшивки полимера по двойным связям – при более высокой.

Проведены работы по этапу 1 Плана работ. Показано, что для получения альфа-ангеликалактона дегидратацией левулиновой кислоты достаточно использование ректификационной колонны невысокой эффективности, 2,5-3 теоретических тарелки. Это необходимо не только для отделения альфа-ангеликалактона от левулиновой кислоты, но и от более близкокипящего бета-ангеликалактона. Проведено описание процесса реакционной ректификации в рамках диаграммы состояния X-Y, т.е. составов жидкой и паровой фаз.

<u> Проект № 18-45-242001/18 от 11.10.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>

Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания

Руководитель д.т.н. А.Г. Михайлов № гос.рег. № АААА-А18-118101890020-5

Техногенные объекты образованные отходами и некондиционными рудами потенциально представляют собой существонное повышение ресурсного потенциала региона только с применением технологии направленного преобразования недр. Любое ресурсное пополнение региона повышает его социально-экономический уровень. Основы формирования техногенных месторождений фильтрационного типа,

полученные в ходе выполнения данного проекта позволяют повысить экономический региона. Для техногенного объекта с параметрами потенциал объема И закономерности распределения содержания В отходах по полученным закономерностям могут быть проведены обоснования технологического решения, даны показатели эффективности освоения и требования к будущему ресурсному объекту. Для вовлечения в разработку в ряде случаев нет необходимости в проведении геологоразведочных работ, что может существенно снизить затраты и сократить сроки вовлечения в эксплуатацию.

Экспериментальные исследования проведены на уникальном лабораторном оборудовании, реализующем новый (в мировом масштабе) принцип восходящего капиллярного извлечения полезных компонентов из массива. На этом принципе работают созданные установки колонного выщелачивания. Для установок созданы и реализованы оригинальные методы подачи растворов и проведения опробования в искусственного массива. Ha основе реализованного разных точках В экспериментальных установках процесса флюидного массообмена для исследуемого материала хвостов обогащения флотации Норильского промышленного узла впервые выявлены зависимости скоростей движения от порозности массива и минерализации растворов и контурно обозначена технологическая схема извлечения цветных металлов. Впервые получены кинетические показатели восходящего капиллярного потока. Экспериментальные зависимости восходящего массопереноса легли в основу разработанной математической модели процесса. Экологической привлекательностью примененного экспериментального подхода является использование природного механизма капиллярного подъема растворов в зоне аэрации массива. Механизм капиллярного подъема раствора впервые применен в качестве технологического решения по извлечению полезных компонентов для технологических целей.

<u>Проект № 18-43-240010/18 от 10.10.2018 г. (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физикохимические свойства, каталитическая способность

руководитель к.х.н. Е.А. Шор

№ гос.рег. АААА-А18-118101290019-5

Целью проекта является установление взаимосвязи состава, строения и каталитической способности моно- и полиатомных комплексов и кластеров благородных металлов (серебра, золота, палладия, платины), широко используемых в медицине, катализе и оптике благодаря своим необычным свойствам.

В соответствии с техническим заданием и заявленным планом работ получены равновесные структуры и рассчитаны энергии систем Mn/CeO2 (M =Ag, Au, Pd; n =1-4) методом функционала плотности. Найдены оптимальные условия для целенаправленного получения гетерометаллических комплексов на основе координационно ненасыщенных соединений золота и фенилвинилиденов марганца и рения. Состав и строение комплексов уточняется.

<u>Проект №18-43-243013 р- мол-а от 12.06.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Взаимодействие платины(II) и золота(III) с органическими дисульфидами, получение и исследование свойств сорбентов на их основе

№ гос. рег. АААА-А18-118070690032-9 Руководитель: А.И. Петров

Спектроскопически исследованы стехиометрия, термодинамика и кинетика взаимодействия полифункциональных органических дисульфидов (цистин, цистамин, гомоцистин и дитиодипропионовая кислота) с ионами Pt(II) и Au(III) в солянокислых растворах. На основе физико-химических исследований и квантовохимических расчетов установлены продукты и механизмы взаимодействий Pt(II) и Au(III) с органическими дисульфидами. В случае Pt(II) протекает реакция окислительного присоединения с образованием тиольного комплекса Pt(IV). Взаимодействие их с Au(III) приводит к восстановлению до Au(0) и окислению дисульфида до сульфоновой кислоты. В обоих случаях реакции описываются последовательными реакциями первого порядка. В случае Pt(II) лимитирующей стадией являются образование S,S'-биядерного комплекса платины, который затем превращается в Pt(IV). В случае Au(III) образование Au(0) протекает через диспропорционирование комплекса Au(I). Окислительно-восстановительная реакция между Pt(II) И дисульфидом относится к внутрисферному механизму, а между Au(III) И дисульфидом к внешнесферному механизму. Показана зависимость продукта реакции от природы d⁸ иона металла. Проанализировано влияние молекулярной и электронной структур дисульфида на состав и строение продуктов.

<u>Проект № 18-43-243014 р-мол-а от 13.06.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро - золотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений

№ гос. рег. АААА-А18-118061590019-9

Руководитель: Е.В. Пикурова

В ходе выполнения первого этапа проекта разработаны методики получения магнитных ядер CoFe₂O₄, NiFe₂O₄, Dy₃Fe₅O₁₂, Co@C и Ni@C, для синтеза которых впервые был применен метод анионообменного осаждения, заключающийся в использовании анионообменных смол в качестве реагентов-осадителей на стадии синтеза прекурсоров. По данным РФА, получены монофазные ферриты без примесей со средним размером частиц 20-50 нм (по данным ПЭМ), обладающие ферримагнитными свойствами. Также разработаны методики получения прекурсоров на основе α -Co(OH)₂ и α -Ni(OH)₂, отличающиеся межслоевым расстоянием и природой внедренного аниона, в ходе сольвотермического разложения которых образуются суперпарамагнитные частицы Co@C и Ni@C размером 10-15 нм, капсулированные углеродом. Полученные материалы могут применяться в качестве катализаторов, биосенсоров, носителей лекарственных препаратов, контрастных агентов для MPT, сердечников контурных катушек, трансформаторов, магнитных жидкостей, высокоплотных носителей информации.

Проект № 18-43-243016 р-мол-а от 18.06.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)

Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров

№ гос. рег.: АААА-А18-118061490068-8

Руководитель: к.х.н. Ю.Н. Маляр

Впервые изучено сульфатирование этаноллигнина, полученного из древесины пихты, хлорсульфоновой кислотой присутствии мочевины В N_N-В диметилформамиде (ДМФА). Изучено влияние продолжительности процесса сульфатирования этаноллигнина смесью хлорсульфоновая кислота-мочевина в среде ДМФА на выход и степень этерификации сульфатов лигнина. Показано, что сульфатирование этаноллигнина начинается и заканчивается в гомогенной среде. Установлено, что степень сульфатирования в полученных сульфатах этаноллигнина составляет от 40 до 53%. Строение исходного и сульфатированного этаноллигнина изучено методами ИК и ЯМР спектроскопии, молекулярно-массовое распределение исследовано методом гель-проникающей хроматографии. Путем обработки этаноллигнина древесины пихты хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии основного катализатора мочевины получен водорастворимый сульфатированный лигнин пихты. Наибольшее значение содержания серы в полученном продукте сульфатирования этаноллигнина (7,8-8,2 % масс.) достигается в процессе сульфатирования этаноллигнина в диоксане в течение 3,0 часов при температуре 90-100 0С, соотношении этаноллигнин:сульфатирующий комплекс $1:1,5\div2,0$ (моль:моль). Проведено кинетическое исследование процесса сульфатирования этаноллигнина древесины пихты хлорсульфоновой кислотой в 1,4диоксане в присутствии катализатора мочевины в диапазоне температур от 80 до 100°С. Установлено, что степень конверсии этаноллигнина пихты в водорастворимые продукты в процессе сульфатирования в диоксане при температуре 90-100 °С и соотношении этаноллигнин:сулфатирующий комплекс (моль/моль) 1:1,5÷2,0 в заданном временном интервале составляет 80,0-92,0 %. На основании сравнительного анализа значений корреляционных сигналов HSQC-спектров идентифицированных фрагментов этаноллигнина пихты и его сульфатированных производных показано, что сульфатированию хлорсульфоновой кислотой селективно подвергаются только алифатические ОН-группы, причем сульфатируются ОН-группы у СНα и СН2γ в фрагментах β-арилового эфир (β-О-4), ОН-группы у СНу в фенилкумарановых фрагментах и у СН2у в концевых фрагментах кониферилового спирта.

На базе аккредитованной лаборатории проведено исследование острой токсичности полученных сульфатированных лигнинов. Установлено, что все исследуемые образца в дозе 2000мг/кг не являются токсичными, что открывает перспективы для дальнейшего изучения фармакологических свойств.

<u>Проект № 18-33-00504 мол-а от 26.03.2018</u> Исследование и обоснование нового подхода к синтезу порошковых и пленочных материалов на основе оксида индия (III), их характеризация и изучение свойств

№ гос. рег. АААА-А18-118051490012-2

Руководитель: Н.П. Евсевская

Проект направлен на создание и фундаментальное исследование нового подхода к синтезу пленок и порошков оксида индия (III), как номинально чистых, так и допированных оловом (IV), на основе ионообменной технологии с привлечением органических ионитов, а также на изучение свойств полученных продуктов. Оксид In_2O_3 относится к прозрачным проводящим оксидам (transparent conductive oxide), сочетающим хорошую оптическую прозрачность и высокую электропроводность, благодаря чему он находит широкое применение в современных электронных таких устройствах, как жидкокристаллические телевизоры, автомобильные навигационные системы, мобильные телефоны, высокочувствительные газовые сенсоры и пр. В результате работ по проекту за первый год создан анионообменный и пленок In₂O₃, метод синтеза порошков детально исследован процесс анионообменного осаждения ионов In³⁺, а также изучен механизм этого процесса. Получены прекурсоры, порошки и проводящие пленки In₂O₃, отвечающие современному научно-техническому уровню.

<u>Проект РФФИ № 18-33-00302 мол-а</u> Изучение влияния газовых нано- и микроразмерных структур на водо- и льдорепеллентные свойства поверхности № гос. рег. АААА-А18-118032790007-4

Руководитель: к.х.н. А.А. Карачаров

В ходе выполнения работ по проекту были отработаны методики генерации нано- и субмикронных газовых структур на поверхностях высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), SiO₂, Ti, TiO₂ и Fe методом температурного градиента. Изучено влияние предварительной сорбции ПАВ (бутилксантогенат калия, дибутилксантогенат в форме водной эмульсии) на процесс формирования нанопузырьков. Было установлено, что предварительная обработка поверхности ПАВ, особенно дибутилксантогеном ускоряет рост и формирование нанопузырьков.

На изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (ACM) в жидкости, наблюдали образование нанопузырьков при температуре подложки и воды +45 °C и +1 °C, соответственно, как на ВОПГ, так и на Ті, Fe. Субмикронные пузырьки видимые, невооружённым глазом, образовывались также и в наболее гидрофильных подложках, типа TiO₂. Отметим, что формирование микронных поверхностных пузырьков не мешает получению ACM изображений поверхностных нанопузырьков. На ряде образцов (TiO₂, SiO₂) не удаётся обнаружить нанопузырьки из-за шероховатости исходной поверхности субстратов.

Тем не менее, формирование нанопузырьков на поверхности данных образцов было показано методом атомно-силовой спектроскопии (ACC). Так, ACC кривые, снятые на исходных необработанных поверхностях, имеют небольшой максимум

отталкивания на кривых подвода и незначительное притяжение иглы к поверхности в процессе отвода. После обработки ПАВ, особенно диксантогеном, значительно увеличивается величина адгезии иглы кантилевера к поверхности, а на кривых отвода возрастает величина силы отрыва иглы от поверхности. Наблюдаемый вид АСС кривых указывает на существенное увеличение гидрофобности исходных поверхностей и на образование на них под действием ПАВ наноразмерных газовых структур.

Гидрофобно-гидрофильные свойства поверхностей были оценены измерениями краевых углов по методу сидячей капли до и после сорбции ПАВ. Было установлено, что наибольшим гидрофобизирующим эффектом обладает диксантоген. Обработка эмульсией дибутилксантогената гидрофильных поверхностей TiO₂ и SiO₂ приводит к увеличению краевого угла смачивания в среднем на 20°, в меньшей степени на не окисленных поверхностях Ti и Fe.

Методом измерения поверхностного дзета-потенциала было показано, что на сравнительно инертной поверхности ВОПГ изменение дзета-потенциала, определяется, видимо, экранированием заряда поверхности пленкой диксантогена и/или наноразмерными газовыми структурами.

Эксперименты по изучению скорости замерзания капли на ряде субстратов (ВОПГ, SiO₂, Ti, TiO₂, Fe и Au-фольга) показало, что чем выше гидрофильность поверхности подложки тем, выше скорость замерзания капли. Таким образом, можно предположить, что скорость замерзания «сидящей» капли зависит от скорости теплопередачи, которая определяется площадью контакта капли с подложкой, и, следовательно, для более гидрофильных образцов, на которых площадь растекания капли выше, она будет наибольшей.

<u>Проект № 18-03-00526а</u> Высокодефектные нестехиометрические структуры в приповерхностных слоях и наночастицах сульфидов металлов: спектроскопические и квантово-химические исследования

№ гос. рег. АААА-А18-118011190021-1

Руководитель: д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Наночастицы сульфидов меди, образующиеся в водных растворах при соотношениях ионов меди(+2) и сульфид-ионов от 0.5 до 4 и в ходе последующего старения (окисления) золей, изучены методами спектроскопии оптического поглощения. динамического рассеяния света. дзета-потенциала, РФЭС. спектроскопии комбинационного рассеяния, электронной микроскопии и дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения. Частицы (4-6 нм) имеют полисульфидную поверхность и разупорядоченное ядро с составом и структурой, более близкими к ковеллину CuS с отношением моно- и дисульфидных анионов 1:2; при окислении растет доля моносульфида. Оптическая ширина непрямой запрещенной зоны растет в диапазоне 1.5-1.95 эВ с уменьшением отношения ионов Cu(2+) к сульфид-ионам при синтезе, проходит максимум через 1-2 ч старения без доступа воздуха, и монотонно снижается при окислении. Максимум поглощения в ближней ИК-области около 1100 который относят к поверхностному плазменному резонансу (ППР), не HM.

коррелирует с шириной щели, растет при увеличении избытка серы и старении в неокислительной среде, уменьшается как при окислении, так и введении защитных лигандов. Вероятно, максимум поглощения связан с дефектностью «ковеллиноподобной» структуры и поверхностным полисульфидным слоем, и может иметь иную природу, чем ППР. DFT расчеты показали, что образование вакансий меди и дополнительных связей S-S в объеме ковеллина требует энергий значительно больших, чем, в частности, для халькопирита, что означает малую вероятность образования дефицита Cu, и согласуется с экспериментальными данными.

Образование дефектов на поверхности (110) и (012) халькопирита CuFeS₂ изучено с помощью DFT+U расчетов в сравнении с данными низкотемпературной РФЭС быстрозамороженных образцов, позволяющей сохранить неустойчивые в вакууме полисульфидные и другие формы серы. DFT+U моделирование выявило очень высокую устойчивость конфигураций с полисульфидными анионами с тремя или пятью атомами S, а также комплексами три- и дисульфидного анионов в 1-м и 2м поверхностных атомных слоях при удалении катионов Fe. Уровень Ферми смещается ниже потолка валентной зоны, т. е. происходит металлизация поверхности, структур с трисульфид-анионами. 3a исключением некоторых Крио-РФЭС обнаруживает несколько типов спектров серы, что можно объяснить присутствием определенных полисульфидных анионов, часть серы из которых улетучивается в комнатной температуре; подтверждается низкая вакууме при концентрация дисульфид-анионов. Энергетическая устойчивость поверхностных дефектов с полисульфидными является, причиной формирования анионами видимо, неупорядоченных металлдефицитных приповерхностных областей на сульфидах металлов.

<u>Проект 17-45-240759 р-а от 11.05.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Изучение взаимодействия водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами

№ гос .рег. АААА-А17-117051840077-3

Руководитель: к.х.н. А.С. Романченко

В ходе выполнения работ по проекту были отработаны методики синтеза и синтезированы стабильные золи золота, платины, палладия, различного состава - содержащие либо металлические, либо сульфидные наночастицы. В качестве восстановителей использовались растворы сульфида, цитрата, борогидрида натрия и формальдегид. Размер и морфология полученных наночастиц изучены методами атомно-силовой и просвечивающей микроскопии. Также изучен характер покрытия, формируемого на поверхностях высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и ряда оксидов (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, CuO) при их контакте с растворами, содержащими продукты, образующиеся на различных стадиях формирования (созревания и старения) золей. В случае всех трех металлов (Au, Pt и Pd) при осаждении продуктов сульфидного восстановления на поверхность пирографита наблюдается общая картина – интермедиаты образуют сетку или островки (толщина

порядка нескольких нм) состоящие из нестехиометрического сульфида металла (по данным РФЭС и EXAFS).

Такие структуры неустойчивы и под действием многих факторов распадаются с выделением элементной серы и металлических частиц с размерами порядка менее 10 нм. Из сформировавшихся золей осаждаются металлические, либо сульфидные (в зависимости от соотношения металл:cepa) сферические частицы с размерами порядка 30-80 нм. По мере старения золей размер частиц, степень их агрегации и плотность покрытия возрастают. Методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) изучены размеры частиц золей и кинетика роста и формирования частиц и агрегатов в растворах. Показано, что для сульфидного восстановления платины, как и в случае золота, нуклеация может протекать в крупных «плотных каплях», в которых накапливается достаточно кластерного вещества и за счет флуктуаций концентрации образуется твердая фаза.

С помощью РФЭС показано, что продукты, образующиеся при сульфидном восстановлении H₂PtCl₆ и осажденные на поверхность пирографита и ряда оксидов, а также твердые осадки, выпавшие из раствора, даже по истечении нескольких суток после смешивания реагентов содержат значительную, хотя и уменьшающуюся со временем, долю четырехвалентной платины, по-видимому, связанной с серой. По мере «старения» гидрозолей на воздухе отношение атомных концентраций [S]_{at}/[Pt]_{at} уменьшается до 2:1. 2р-спектрах серы доминирует полисульфидная форма, вклад моносульфидной компоненты практически отсутствует. В ряду изученных оксидов наибольшими сорбционными свойствами по отношению к продуктам сульфидного восстановления хлорокомплекса Pt(IV) обладают оксиды Cu и Ti, тогда как на SiO₂, γ -Al₂O₃ и α -Fe₂O₃ обнаруживаются лишь следовые количества платинасодержащего продукта. Поверхностная концентрация палладия на ряде оксидов выше, чем платины, старение сульфидсодержащего продукта в большей степени по сравнению с платинасодержащей системой приводит к увеличению содержания металла.

Показаны различия в электрохимическом поведении металлических И полученных различным способом сульфидных наночастиц палладия и платины на электродах из углеродного и оксидных (TiO₂, Al₂O₃, SiO₂) материалов. Выявлены пики, отвечающие реакциям окисления серы в составе интермедиатов И металлических наночастиц, показано заметное влияние характера подложки и стабилизирующего покрытия наночастиц. Установлены области потенциала, при которых происходит разрушение различных по составу частиц, показано, что сульфидные частицы устойчивы в более широком диапазоне значений потенциала. Методом РФЭС показано, что взаимодействие растворов как H_2PdCl_4 , так и H_2PtCl_6 с поверхностью основных сульфидных минералов – пирита, пирротина, галенита и халькопирита приводит к образованию сульфидных наночастиц – Me(II/IV)-S. Но на валлериите происходит восстановление Pt и Pd до металлического состояния (рисунок).



Рисунок - Нормированные РФЭС, линии Pd 3d и Pt 4f поверхности сульфидных минералов, обработанных водными растворами 0,1 мМ H_2PdCl_4 (слева) и 1 мМ H_2PtCl_6 в течение 4 ч (если не указано иное), t = 22°C

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Институт организован Постановлениями Совета Министров РСФСР № 91 от 19.02.1980, Президиума АН № 315 от 20.03.1980, и Президиума СО АН № 452 от 12.12.1980. Приказом Федерального агентства научных организаций (ФАНО России) № 73 от 21.02.2016 реорганизован в форме присоединения к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) как обособленное подразделение. Осуществляет свою деятельность в соответствии с Уставом ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденным Приказом ФАНО России от 8 июля 2016 года № 384 и Положением об Институте химии и химической технологии СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденного директором ФИЦ КНЦ СО РАН 01.08.2016 г.

Научно-методическое руководство деятельностью Института осуществляет РАН в части формирования программы развития Института, формирования государственного задания Институту на оказание государственных услуг (выполнение работ) и осуществления оценки научной деятельности Института.

Институт обладает квалифицированными научными и инженернотехническими кадрами. По состоянию на 01.01.2019 г. численность работников Института составляет 211 чел., в т.ч. 105 научных сотрудников, из них 17 докторов, 66 кандидатов наук. В аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН по специальностям Института обучается за счет бюджетных средств 12 аспирантов.

Институт проводит фундаментальные исследования в соответствии с утвержденным планом научно-исследовательских работ, включающим 5 базовых проектов, в рамках трех программ фундаментальных исследований СО РАН по Программам фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Проводимые работы соответствуют приоритетным направлениям науки, технологий и техники, перечню критических технологий РФ (Указ Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899), тематика работ отвечает приоритетным направлениям Стратегии НТР РФ, утвержденной Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642.

I. Международное сотрудничество

В 2018 г. действовали договоры о сотрудничестве ИХХТ СО РАН со следующими зарубежными организациями:

1. Международное научное объединение (МНО) «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты» совместно с

– Институтом исследования катализа и окружающей среды (IRCELYON) Лионского Университета Клода Бернара 1 (2, Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne Cedex, France),

- Университетом Страсбурга (25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France)
- Институтом химии конденсированных материалов Университета г. Бордо (87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 PESSAC cedex, France).
- Институтом катализа СО РАН им. Г.К. Борескова,
- Сибирским федеральным университетом,

Дата организации МНО и начала совместных работ – 2012 год, соглашение о сотрудничестве заключено до 2020 г.

Координаторы от IRCELYON Университета Клода Бернара: доктор Катрин Пинель и доктор Ларо Дьякович Координатор от Университета Бордо: доктор Сирил Амони Координатор от Университета Страсбурга: доктор Анн-Сесиль Роже Координаторы от БИК СО РАН: проф. О.Н. Мартьянов, проф. В.А. Садыков, проф. РАН О.П. Таран Координатор от ИХХТ СО РАН: проф. Б.Н. Кузнецов

Тематика совместных работ ИХХТ СО РАН и IRCELYON: создание новых каталитических методов переработки лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические вещества и функциональные полимеры.

В 2018 году в рамках МНО организованы 2 научные стажировки (11.12.2017-11.06.2018 и 08.12.2018-13.06.2019) совместного аспиранта ИХХТ СО РАН и IRCELYON в г. Лион для выполнения научных исследований

2. Договор о сотрудничестве с ООО "Хуа Шен Шимо" (КНР) от 08.11.2016 г. и Договор о выполнении научно-исследовательских работ с ООО "Хуа Шен Шимо" (Промышленный парк Наньшань, г. Хэган, пров. Хэйлунцзян, КНР) от 20.03.2018г. Окончание работ – ноябрь 2018 г.

Руководитель с китайской стороны: Шань Юн Бао Руководитель от ИХХТ СО РАН: д.т.н. О.Г. Парфенов

Цель работ – определение режимов обработки угля с минимальными затратами энергии и реагентов для достижения содержания минеральных примесей в угле менее 1 % и определение оптимальных режимов удаления летучих углеводородов из угля. Получение гранул для экологически безопасного сжигания на открытом воздухе и в печных топках. Создание исследовательской лаборатории и демонстрационного стенда производительностью 250 кг.

Список сотрудников

Института химии и химической технологии СО РАН, выезжавших в загранкомандировки в 2018г.

№ №	Ф.И.О.	Должность, ученая	Страна, Организация	Сроки пребывания
		степень		в коман- лировке
1.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	09.01-07.02
2.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	06.03-28.03
3.	Закиров Р.А.	м.н.с. лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	06.03-28.03
4.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	24.04-21.06
5.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора д.х.н.	Венгрия, Будапешт Академия наук Венгрии	05.06-11.06
6.	Лутошкин М.А.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Лионский институт исследования катализа и окружающей среды	11.12.2017- 03.05.2018
7.	Шор Е.А.	Учёный секретарь с.н.с	Испания, Барселона Каталонский Политехнический Университет	21.06-29.06
8.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора д.х.н.	Испания, Факультет инженерии в Бильбао	06.07-15.07
9.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора д.х.н.	Беларусь, Минск Институт химии новых материалов НАН Беларуси	01.10-05.10
10.	Таран О.П.	зам.директора д.х.н.	Беларусь, Минск Институт химии новых материалов НАН Беларуси	01.10-05.10
11.	Лутошкин М.А.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Лионский институт исследования катализа и окружающей среды	08.12.2018- 13.06.2019

II. Связи с отраслевой и вузовской наукой

Договоры о сотрудничестве с ВУЗами

1. Договор о творческом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ГОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева» от 05.06.2007 г.

2. Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет» от 01.10.2007г.

3. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и Институтом цветных металлов и материаловедения Сибирского Федерального университета № 1015/09 от 15.04.2009 г.

4. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» от 03.11.2010 г.

5. Договор о научном сотрудничестве между Красноярским Государственным Медицинским Университетом (КрасГМУ) им. проф. Войно-Ясенецкого и ИХХТ СО РАН от 12.02.2013 г.

Научно-образовательные центры

1. НОЦ «Поверхностные явления в переработке сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе» совместно с ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», руководители д.х.н. Ю.Л. Михлин, д.х.н. В.И. Кузьмин.

НОЦ организован в ИХХТ СО РАН в 2009 г. с участием Института цветных металлов и материаловедения и Института нефти и газа Сибирского федерального университета.

Направленность научных исследований НОЦ соответствует тематике работ, лаборатории гидрометаллургических процессов по приоритетному направлению ФНИ V.46. «Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических энергосберегающих систем; создание новых pecypco-И металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами», а именно: по проекту V.46.1.1, руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин.

В области интеграции науки и образования проводилась подготовка аспирантов ФИЦ КНЦ СО РАН, магистров и бакалавров СФУ под руководством профессоров, чл.-корр. РАН Пашкова Г.Л., д.х.н. Сайковой С.В., д.х.н. Белоусовой Н.В., д.х.н. Михлина Ю.Л., д.х.н. Кузнецова П.Н., к.х.н. Обуховой А.В., к.х.н. Пантелеевой М.В..

Выполнены и успешно защищены дипломные работы бакалавров Института нефти и газа СФУ: Головиным Е.А., Ловцевич О.В. Студентка Каскевич Е.С. 2-ой год обучается в магистратуре (руководитель: д.х.н. Кузнецов П.Н.).

В очной аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН продолжают обучение Карасев С.В., Евсевская Н.П., Коробейников А.И.; в 2017 году поступила в очную аспирантуру Еремина А.Д.

Научно-производственное сотрудничество осуществляется между НОЦ и ОАО «Красноярский завод цветных металлов и золота им. В.Н. Гулидова», Горнохимический комбинат (г. Железногорск).
2. НОЦ «Микросферические,

наноструктурированные

функциональные материалы в процессах добычи и переработки нефти и газа»

Сибирский федеральный университет (СФУ): Институт нефти и газа, Институт фундаментальной подготовки, Красноярский региональный центр коллективного пользования СО РАН

Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

Штат НОЦ (количество привлекаемых преподавателей академической организации -19 и преподавателей СФУ - 18) - 37 чел.

Специальности: 02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия, 05.17.07 – химическая технология топлив и энергоемких материалов, 05.17.01 – технология неорганических веществ, 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, 25.00.17 – разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений.

Специалитет (для студентов): 130503.65 - разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений, 240403.65 - химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, 280201.65 – охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, 280202.65 – инженерная защита окружающей среды.

Специализация (для магистрантов): Научные основы новых высокотехнологических, экологически безопасных процессов добычи и глубокой переработки нефти и газа, методов контроля качества нефтепродуктов

Количество специализирующихся студентов - 40

Базовые кафедры

1. Базовая кафедра «Композиционные материалы и физикохимия металлургических процессов»

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Рубайло А.И., д.х.н., профессор

Специальность, специализация – физическая химия, физические методы исследования, материаловедение

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 3

Количество преподавателей из СФУ: 8

Количество специализирующихся студентов – 15-20

2. Базовая кафедра аналитической и органической химии

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Кузнецов Б.Н.. д.х.н., профессор

Специальность: химия

Специализации: аналитическая химия, органическая химия

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 5

Количество преподавателей из СФУ: 12 Количество специализирующихся студентов: 40-45

3. Отделение кафедры обогащения полезных ископаемыхИнститута цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения Руководитель: Брагин В.И., д.т.н., профессор Специальность: обогащение полезных ископаемых Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 2 Количество преподавателей из СФУ: 10 Количество специализирующихся студентов: 4-5 в год

4. Филиал кафедры химической технологии древесины СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Руководитель: Кузнецов Б.Н., д.х.н., профессор Специальность: *химическая технология и биотехнология* Специализация: *химическая технология переработки древесины* Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 1 Количество преподавателей из СибГУ им. М.Ф.Решетнева: 2 Количество специализирующихся студентов: 4-6 в год

5. Отделение кафедры "Металлургия цветных металлов" Института цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководители: д.х.н. Кузьмин В.И., от ИЦМиМ СФУ: д.х.н., проф. Белоусова Н.В.

Специальность, специализация: металлургия цветных металлов, металлургия техногенных и вторичных ресурсов

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 1

Количество преподавателей из СФУ: 6

Количество специализирующихся студентов: 10-15 в год

Совместные научные лаборатории

1. Лаборатория микросферических функциональных материалов

Сибирский федеральный университет: Институт фундаментальной подготовки Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

Основные направления исследований: физикохимия и технология получения функциональных материалов на основе микросфер энергетических зол.

Количество студентов и аспирантов, принимающих участие в работе: 6

2. Совместная лаборатория с Красноярским государственным медицинским университетом им. В.Ф. Войно-Ясенецкого (договор от 07.05.2014 г.)

Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность на базовых и других кафедрах высших учебных заведений

№ п/п	Ф.И.О.	ВУЗ, должность	деятельность
1.	Андриевский А.П.,	профессор кафедры	чтение лекций
	Д.Т.Н.	подземной разработки	
		месторождений ИГДГиГ	
		СФУ	
2.	Аншиц А.Г., д.х.н.,	зав. кафедрой химии ИФП	руководитель НОЦ ИХХТ СО
	проф.	СФУ	РАН «Микросферические,
			наноструктурированные
			функциональные материалы в
			процессах дооычи и
2			перераоотки нефти и газа»
3.	Белоусов О.В., к.х.н.	доцент кафедры	курсы лекции: Термодинамика
		аналитической и	и кинетика, методы физико-
		органической химии	химических исследовании
			металлургических систем и
	Брагии В И пти	гарелионий кафелрой	
4.	Б рагип Б .н., д.т.п.	обогашения полегных	кафельн обогашения полезных
		ископаемых ИНМиМ СФУ	ископаемых Института
			иветных металлов и
			материаловеления СФУ в
			ИХХТ СО РАН
5.	Бурмакина Г.В., д.х.н.	профессор кафедры	курс лекций:
		аналитической и	Актуальные задачи
		органической химии	современной химии
		ИЦМиМ СФУ	
6.	Вашлаев И.И., к.т.н.	ст. преподаватель кафедры	чтение лекций
		обогащения полезных	
		ископаемых ИЦМиМ СФУ	
7.	Жижаев А.М., к.т.н.	доцент кафедры	курс Методы контроля и
		композиционных	анализа веществ
		материалов и физикохимии	
		металлургических	
8	Калякин С.Н. к.у.ч	процессов нарини СФУ	курсы пекций: Веление в
0.		аналитической и	химию окружающей среды.
		органической химии	Химия окружающей среды,
		ИІМиМ СФУ	Сорбнионно-
			спектроскопические методы
			анализа; Химические сенсоры.
			Научный руководитель
			аспиранта КНЦ СО РАН
9.	Корниенко Г.В.,	доцент кафедры химии и	курс лекций, лабораторный
	К.Х.Н.	технологии органических	практикум Технология
		соединений азота и	основных производств,
		экологической безопасности	Рекуперация вторичных
		производства СибГУ	материалов промышленности

10.	Кузнецов Б.Н., д.х.н.,	зав. кафедрой	руководитель базовой кафедры
	проф.	аналитической и	аналитической и органической
		органической химии СФУ	химии СФУ ИЦМиМ в ИХХТ
		ИЦМиМ; профессор СибГУ	СО РАН, научный
			руководитель аспирантов КНЦ СО РАН
			Курсы лекций: Введение в
			специальность химия;
			Актуальные проблемы
			органической химии;
			Химия и технология угля
11.	Кузнецов П.Н., д.х.н.	профессор СибГУ	курс лекций: Технология
			синтетического жидкого
			топлива
12.	Кузнецова С.А., д.х.н.	профессор кафедры	курс лекций
		аналитической и	Химия и технология древесины
		органической химии	
		ИЦМиМ СФУ	
13.	Кузьмин В.И., д.х.н.	ФИЦ КНЦ СО РАН	руководитель отделения
			кафедры Металлургия цветных
			металлов ИЦМИМ СФУ в
			ИХХІ СО РАН
14	Малар Ю.Н. кул	СФУ	курсь цекций Компьютерине
14.	маляр Ю.П., к.л.н.	CΦ3	курсы лекции компьютерные
			образовании
			Физическая химия
15.	Михайлов А.Г.,	профессор кафедры ОГР	чтение лекций
	Д.Т.Н.	ИГДГиГ СФУ	
16.	Михлин Ю.Л., д.х.н.,	ФИЦ КНЦ СО РАН	научный руководитель
	проф.		аспирантов КНЦ СО РАН,
			руководитель НОЦ
			Поверхностные явления в
			процессах переработки сырья
			цветных, редких и
			благородных металлов и
			создании новых материалов на
17	Official A D		их основе ицмим СФУ
17.	Ооухова А.В., к.х.н.	доцент Института нефти и	курсы лекций: Основы
		газа СФУ	гетерогенного катализа и
			производства катализаторов,
10		unadaaaan wadaanaa	промышленный катализ
18.	г убаило А.И., Д.Х.Н.,	профессор кафедры	чтение лекции, руководитель
	προψ.		иазовой кафедры
			«Композиционные материалы и физикохимия
			ИІМиМ СФУ в ИХХТ СО
			РАН
19.	Сайкова С.В., л.х.н.	профессор кафедры	курсы лекций: Актуальные
		аналитической и	задачи химии; Химическая
		органической химии	технология; Радиохимия;

		ИЦМиМ СФУ	Современные химические
			технологии
20.	Тарабанько В.Е.,	профессор кафедры	курс лекций по физической и
	д.х.н., проф.	топливообеспечения и	коллоидной химии,
		горюче-смазочных	практические и лабораторные
		материалов Института	занятия
		нефти и газа СФУ	
21.	Таран О.П., д.х.н.,	проф. кафедры	курс лекций Методы анализа
	проф.РАН	аналитической и	органических соединений
		органической химии	
		ИЦМиМ СФУ	
22.	Усманова Н.Ф., к.т.н.	доцент кафедры обогащения	чтение лекций
		полезных ископаемых СФУ	
23.	Черняк М.Ю., с.н.с.	доцент кафедры	курс лекций Промышленные
		экспериментальной физики	технологии и инновации.
		и инновационных	
		технологий СФУ	
24.	Чесноков Н.В., д.х.н.,	профессор кафедры	курс лекций Основы
	доцент	аналитической и	нефтехимического синтеза;
		органической химии	научный руководитель
		ИЦМиМ СФУ	аспиранта КНЦ СО РАН
25.	Шарыпов В.И., к.х.н.	доцент кафедры	курс лекций
		аналитической и	Хроматографические методы
		органической химии	анализа
		ИЦМиМ СФУ	
26.	Шор Е.А., к.х.н.	доцент кафедры физической	руководство курсовыми и
		и неорганической химии	дипломными работами
		ИЦМиМ СФУ	

Ш. Связи с научно-исследовательскими институтами

Институт имеет научные контакты и выполняет совместные исследования со следующими *институтами Сибирского отделения РАН*

- Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт горного дела (ИГД СО РАН, г. Новосибирск)
- Институтом прикладной и теоретической механики им. С.А. Христиановича (ИПТМ СО РАН г. Новосибирск)
- Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт вычислительной математики и математической геофизики (ИВМиМГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука (ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск)

- Новосибирский институт органической химии (НИОХ СО РАН г. Новосибирск)
- Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе (ИТ СО РАН, г. Новосибирск)
- Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского (ИрИХ СО РАН, г. Иркутск)
- Институтом геохимии им А.П.Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск)
- Лимнологический институт (ЛИН СО РАН, г. Иркутск)
- Институт природных ресурсов, экологии и криологии (ИПРЭК СО РАН. г. Чита)
- Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ СО РАН, г. Омск)
- Геологическим Институтом (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ)
- Байкальским Институтом природопользования (БИП СО РАН, г. Улан-Удэ)
- Федеральный исследовательский центр угля и углехимии(ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово)
- Институт проблем нефти и газа (ИПНГ СО РАН, г. Якутск)
- Институт геологии алмаза и благородных металлов (ИГАБМ СО РАН, г. Якутск)
- Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов (ТувИКОПР СО РАН, г. Кызыл)
- Институт химии нефти (ИХН СО РАН, г. Томск) Институтами РАН
- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, г. Москва)
- Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС, г. Москва)
- Институт физической химии (ИФХ РАН, г. Москва)
- Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН РАН, г. Москва)
- Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН, г. Москва)

Институтами Уральского отделения РАН

- Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого (ИГиГ, г. Екатеринбург)
- Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург)
- Институт экологии растений и животных (г. Екатеринбург)
- Институт химии твердого тела (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)
- Институт биологии (ИБ КомиНЦУрО РАН, г. Сыктывкар)
- Институт геологии (ИГ КомиНЦУрО РАН, г. Сыктывкар)

Институтами Дальневосточного отделения РАН

- Дальневосточный геологический институт (ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток)
- Институтом химии (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток)

- Институт вулканологии и сейсмологии (ИВиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский)
- Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина (ИТиГ, г. Хабаровск)
- Институт геологии и природопользования (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск)
- Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт (СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан)

Организациями Министерства здравоохранения РФ

• Гематологический научный центр (г. Москва)

IV.Связи с промышленными предприятиями

Институт продолжает тесное взаимодействие с предприятиями профильных для Института отраслей промышленности, такими, как

- ОК «РУСАЛ» (г. Красноярск)
- ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
- ФГУП «Горно-химический комбинат» (г. Железногорск)
- ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского»
- ООО «Сибцветметниипроект» (г. Красноярск)
- ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод» (г. Ачинск)
- ООО «ТриАркМайнинг» (г. Москва)

V. Деятельность Ученого совета

Состав Ученого совета переизбран на Общем собрании научных работников 19 октября 2017 г., утвержден приказом ФИЦ КНЦ СО РАН от 10.09.2018 № 111 а/х, приказами ФИЦ КНЦ СО РАН от 19.09.2018.№ 118 а/х и от 29.11.2018 № 158 а/х внесены изменения.

В 2018 г. проведено 8 заседаний Совета. На заседаниях совета рассматривались следующие вопросы:

- Рассмотрение и утверждение годовых отчетов по базовым проектам

- Рассмотрение и утверждение итоговых отчетов по проектам Комплексной программы СО РАН

- О планах НИР на 2019 и последующие годы
- Утверждение тем аспирантов 2018 года поступления

- Научные доклады в связи с участием в конкурсе на замещение научной должности

- О внесении изменений в Положение о расчете рейтинговых стимулирующих надбавок научным работникам ИХХТ СО РАН

- Об изменении структуры Института и др.

VI. Научные школы

Научная школа «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья»

Основоположник научной школы Геннадий Леонидович Пашков, членкорреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР (1985) и премии правительства Российской Федерации в области науки и техники (2008), известный ученый в области цветной металлургии, физикохимии, технологии неорганических веществ.

Возглавляемая им Научная школа, имела статус Ведущей научной школы (ВНШ) Российской Федерации и дважды в 2006 и 2008 годах (НШ-5487.2006.3 и НШ-2149.2008.3) исследования, проводимые участниками ВНШ, были поддержаны Грантами Президента Российской Федерации.

Основные направления научных исследований ВНШ: изучение физикохимических явлений на межфазных границах и гетерофазных химических превращений, развитие научных основ процессов нового технологического уровня переработки полиметаллического минерального сырья. Научные исследования проводились в рамках приоритетного направления 46 «Физико-химические основы рационального природо-пользования и охраны окружающей среды на базе принципов "зеленой химии" и высокоэффективных каталитических систем, создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами» Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы.

Научными руководителями направлений школы являются: заведующий лабораторией гидрометаллургических процессов, доктор химических наук, лауреат премии правительства Российской Федерации в области науки и техники (2008) Кузьмин Владимир Иванович, главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор Михлин Юрий Леонидович, доктор химических наук, профессор Кузнецов Петр Николаевич, доктор химических наук, профессор Сайкова Светлана Васильевна.

В рамках школы проводятся исследования Научно-образовательного центра «Поверхностные явления в процессах переработки сырья цветных, редких и благородных металлов и создания новых материалов на их основе» (НОЦ «Поверхностные явления») совместно с кафедрами Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ) и Института нефти и газа (ИНиГ) ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (СФУ), рук.: д.х.н. Кузьмин В.И. и д.х.н., профессор Михлин Ю.Л. На базе лаборатории гидрометаллургических процессов работает отделение кафедры «Металлургия цветных металлов» ИЦМиМ СФУ при ИХХТ СО РАН, рук.: д.х.н. Кузьмин В.И.; от ИЦМиМ СФУ - д.х.н., профессор Белоусова Н.В.

В сентябре 2018 года в городе Красноярске под руководством академика Холькина А.И. и д.х.н. Кузьмина В.И. в рамках Х международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» сотрудниками лаборатории, участниками ВНШ, была подготовлена и проведена XII международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященная памяти нашего коллеги, чл.-корр. РАН Пашкова Геннадия Леонидовича, в работе которой приняло участие более 100 чел.

Программа Конференции включала проведение Симпозиума памяти чл.-корр. РАН Пашкова Г.Л., в котором приняли участие более 80 человек. Были заслушаны 5 докладов по научным работам, в которых принимал участие Г.Л. Пашков, а также обзор по педагогической и научной деятельности в рамках его Научной школы по теме «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья».

В 2018 г. молодой ученый, аспирант 4 года очного обучения Евсевская Н.П. (рук.: Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова), получила государственную премию Красноярского края в сфере профессионального образования (http://www.kspu.ru/page-27993.html).

В диссертационном совете Д 003.075.05 ИХХТ СО РАН 11.12.2018 года по специальности 05.17.01 «Технология неорганических веществ» молодым ученым Пикуровой Е.В. на соискание ученой степени кандидата химических наук защищена диссертация "Применение анионообменного синтеза для получения наноразмерных порошков $Y_3M'_5O_{12}$ и M"Al₂O₄ (M' = Fe, Al; M" = Co, Ni), наночастиц кобальта и его оксидов", рук.: Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова.

По результатам многолетних исследований, проводимых в рамках Научной школы издана монография «Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов» авторов: Сайковой С.В., Пашкова Г.Л., Пантелеевой М.В. – 2018. – Изд-во СФУ.

VII. Конференции, научные семинары, школы

ХІІ Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», посвященная памяти члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, бывшего сопредседателем оргкомитета Конгресса, известного ученого в области цветной металлургии, физикохимии, технологии неорганических веществ прошла в рамках юбилейного X международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» и проводилась при поддержке Правительства Красноярского края, Администрации города Красноярска, РФФИ и Красноярского фонда науки.

В Конгрессе и Выставке 2018 года приняли участие более 680 специалистов из 210 компаний 19 стран мира.

Открытию Конгресса предшествовали установочные лекции (10.09.2018) ведущих ученых России, Великобритании, Китая, Норвегии, Германии и Ирландии.

После официального открытия Конгресса состоялось Пленарное заседание, где с докладами выступили: зам. министра промышленности, энергетики и жилищно-коммунального хозяйства Красноярского края Чернов В.В., технический директор ОК РУСАЛ Манн В.Х., генеральный директор ОАО «Красцветмет» Дягилев М.В.,

Президент организации по развитию горной промышленности Турции профессор Гювен Онал, вице председатель международной конференции ИКСОБА Франк Фере, а также председатели Конференций Конгресса академик РАН Холькин А.И., д.х.н. Поляков П.В., д.г.-м.н. Макаров В.А.

XII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», проводимая под руководством академика РАН Анатолия Ивановича Холькина, была включена в Список научных мероприятий Сибирского отделения РАН и вошла в число сателлитных мероприятий XXIX Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых IMPC (Москва, 15-21 сентября 2018).

Целью проведения Конференции являлись обмен научными достижениями среди ведущих ученых, аспирантов, студентов и специалистов в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обсуждение фундаментальных и прикладных исследований в области переработки минерального сырья, разделения металлов, совершенствования химико-металлургических процессов, создания новых материалов на основе цветных металлов и др.

Программа Конференции включала проведение Симпозиума памяти чл.-корр. РАН Геннадия Леонидовича Пашкова (7 пленарных докладов - 11.09.2018 г.) и работу в 3-х секциях по тематикам: «Металлургия цветных и редких металлов» (по Программе - 32 доклада, 12-13.09.2018 г.), «Металлургия благородных металлов» (15 докладов, 12.09.2018 г.), «Технологии обогащения руд цветных, редких и благородных металлов» (19 докладов, 13.09.2018 г.), а также участие во всех мероприятиях, проводимых в рамках Конгресса (10-14.09.2018 г. - выставка, заседания тематических секций, круглые столы по актуальным проблемам, семинары, экскурсии и деловые визиты, симпозиумы ученых-юбиляров, культурные мероприятия; для молодых ученых и специалистов - тематические установочные лекции, семинар «Умный рудник».

В работе Симпозиума памяти чл.-корр. РАН Геннадия Леонидовича Пашкова приняли участие более 80 человек. Были заслушаны 7 пленарных докладов: обзор по научной и педагогической деятельности в рамках его Научной школы по теме «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья» и 6 докладов по научным работам, в которых Г.Л. Пашков принимал непосредственное участие в исследованиях.

В память о Геннадии Леонидовиче на симпозиуме была организована выставка его монографий с соавторами и представлен журнал № 8 (2018) «Цветные металлы» с памятной статьей о нем (имеется ссылка на поддержку Красноярского фонда науки и РФФИ). Помимо, с согласия соавторов, организаторами для участников Симпозиума был специально подготовлен памятный диск с монографией Ю.А. Золотова, А.И. Холькина, Г.Л. Пашкова и др. «Гидрометаллургические процессы переработки нетрадиционного сырья редких и цветных металлов» (работа удостоена премии Правительства РФ в области науки и техники 2008 года). Все представленные монографии и диски были розданы участникам Симпозиума.

На секции «Металлургия цветных и редких металлов» проходили обсуждения и обмен научными достижениями по совершенствованию и созданию новых химикометаллургических процессов переработки минерального сырья, разделению и очистке металлов, созданию новых материалов на основе цветных и редких металлов. Значительное внимание было уделено усовершенствованию технологических процессов производства никеля и меди. При этом, по-прежнему, большая часть докладов связана с пирометаллургией. Доклады по гидрометаллургическим процессам в основном затрагивали вопросы извлечения и разделения металлов, получение новых материалов.

На секции «Металлургия благородных металлов» было представлено 15 вопросы, рассмотренные секции. докладов, Основные на касались процессов гидрометаллургических извлечения золота; химии И автоклавной гидрометаллургии платиносодержащих материалов; получения новых материалов, содержащих благородные металлы. Докладчики обращали внимание на необходимость разработки новых технологий переработки упорных концентратов благородных металлов с использованием автоклавных технологий вскрытия и современных процессов выделения и очистки металлов, таких как сорбция и экстракция.

В рамках секции «Технологии обогащения руд цветных, редких и благородных металлов» обсуждались вопросы, связанные с новыми реагентами для флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов, выщелачивания золота. Были затронуты вопросы о формах обнаружения золота в техногенном сырье. Интерес слушателей вызвали актуальные в настоящее время доклады по применению биотехнологий (микроорганизмов) при обогащении труднообогатимого рудного и техногенного сырья. Участниками секции активно обсуждались доклады представителей производственной сферы: ЗФ ПАО "ГМК «Норильский никель», ООО «Гормашэкспорт», ООО «НПП "Квалитет"».

В работе Конференции участвовало более 100 представителей академической и университетской науки, специалисты проектных институтов отрасли, инженерыпрактики и предприниматели (Москва, Омск, Екатеринбург, Новосибирск, Улан-Удэ, Апатиты и др.), докладчики из Дальнего и Ближнего зарубежья (Германия, Турция, Республика Казахстан, Узбекистан). В докладах и при их обсуждении активное участие приняли не только ведущие ученые и специалисты, но и аспиранты и студенты различных ВУЗов РФ и Казахстана.

Материалы докладов Конференции вошли в Сборник докладов X международного Конгресса "Цветные металлы и минералы", который проходит процесс рецензирования публикаций для размещения на сайте https://elibrary.ru (имеется ссылка на поддержку проекта 18-43-241002).

Оргкомитет отмечает высокий уровень как самих докладов, так и их обсуждения. Основная часть докладов выполнена российскими учеными. В то же время заметно увеличилась доля докладов из ближнего зарубежья (12 докладов). Обращает на себя внимание относительно большое количество слушателей без докладов, что указывает на интерес к заявленным темам.

По каждой секции были определены лучшие доклады, а докладчики награждены грамотами:

• по секции «Металлургия цветных и редких металлов»:

299

- Д.С. Платонова «О возможности использования синтезированного гуминового сорбента в гидрометаллургической технологии цветных металлов», Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского;

- В.Н. Володин «Технологическая схема рафинирования чернового переплавленного кадмия физическими методами с получением ассортимента марок металла» АО "Институт металлургии и обогащения" (Республика Казахстан);

• по секции « Металлургия благородных металлов»:

- У. Ергашев «Промышленная установка окислительного обжига хвостов сорбционного выщелачивания золота» (ENGINEERING DOBERSEK GmbH);

• по секции «Технологии обогащения руд цветных, редких и благородных металлов»:

- Е.С. Янишевская «Биотехнологические аспекты переработки бедных сульфидных руд и техногенных отходов в условиях Кольского Севера» (Институт проблем промышленной экологии Кольского научного центра РАН).

Молодым ученым, аспирантам и студентам выданы сертификаты участия в Конгрессе.

Докладчики Конференции приняли активное участие в проведении круглых столов с дискуссиями по темам: «ВІМ технологии и создание цифровых двойников предприятия» (организатор ОАО «Красцветмет»), «Организация взаимодействия с поставщиками в условиях постоянно изменяющегося рынка» (организатор ООО «РУС-Инжиниринг»)., а также посетили промышленную Выставку, где 45 российских и зарубежных компаний демонстрировали новейшее оборудование, технологии, материалы для горно- металлургической промышленности.

С целью знакомства с промышленным потенциалом Красноярского края для участников Конгресса были организованы экскурсии на предприятия и в научные центры: Красноярский алюминиевый завод, Красноярский завод цветных металлов, Ачинский глиноземный комбинат, Горевский ГОК, Бородинский угольный разрез и в Научно-аналитическую лабораторию Литейного центра РУСАЛ ИТЦ.

Ежегодная конференция-конкурс молодых ученых Института прошла 27 марта 2018 года. Победителями признаны:

– н.с. лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа к.х.н. В.В. Верпекин с докладом «Реакция Соганаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами. Ожидаемый и аномальный путь протекания» (научный руководитель д.х.н. Рубайло А.И.);

– н.с. лаборатории процессов синтеза и превращения углеводородов к.х.н. Ю.Н. Маляр с докладом «Разработка методики определения молекулярной массы органосольвентных лигнинов с помощью гель-проникающей хромотографии» (научный руководитель д.х.н. С.А. Кузнецова);

– аспирант лаборатории гидрометаллургии Н.П. Евсевская с докладом «Исследование кинетики и механизма анионообменного синтеза In(OH)₃ с помощью анионита AB-17-8» (научный руководитель д.х.н. С.В. Сайкова).

- В Институте работают постоянно действующие научные семинары:
- «Горно-обогатительный семинар», руководитель: д.т.н. А.Г. Михайлов
- «Химико-металлургический семинар», руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин
- «Химия природного органического сырья», руководитель: д.х.н. Б.Н. Кузнецов
- «Физико-химия микро- и наноструктурированных материалов», руководитель: д.х.н. А.Г. Аншиц
- «Физическая химия, методы исследования и анализа», руководитель: д.х.н. А.И. Рубайло

На семинарах рассматривались материалы статей, подготовленных к опубликованию, представлялись к защите кандидатские диссертации, обсуждались основные задания к плану НИР Института, отчеты по НИР, заслушивались результаты исследований ведущих сотрудников, отчеты аспирантов по выполнению индивидуальных планов.

VIII. Аспирантура

Обучение аспирантов осуществляется на основании лицензии на осуществление образовательной деятельности № 2361 от 30 августа 2016 года, выданной ФИЦ КНЦ СО РАН.

В 2018 г. в аспирантуру ФИЦ КНЦ СО РАН на обучение по специальностям Института принято 3 человека на бюджетные места (2 – по направлению подготовки «химические науки» (04.06.01) и 1 – по направлению подготовки «химическая технология» (18.06.01).

На конец отчетного года в аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН обучалось всего 12 человек по направлениям подготовки «химические науки» - 04.06.01 (8 человек) и химическая технология» - 18.06.01 (4 человека).

IX. Деятельность диссертационного совета

Совет по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.075.05 создан на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». Совет утвержден приказом Минобрнауки России от 30 января 2017 года № 47/нк, приказом Минобрнауки России от 26 января 2018 года № 92/нк внесены изменения в составе диссертационного совета.

Диссертационному совету разрешено принимать к защите диссертации по химическим наукам по специальностям: 02.00.04 – «физическая химия, 05.17.01 – «технология неорганических веществ», 05.17.07 – «химия и технология топлив и высокоэнергетических веществ».

За прошедший год проведено 8 заседаний диссертационного совета, защищены 3 диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

Краткий анализ диссертаций, рассмотренных советом в течение отчетного года: Федорова Е.Д. Диссертация «Катализаторы гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций на основе анион-модифицированного оксида алюминия» представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – «химия и технология топлив и высокоэнергетических веществ». Работа выполнена в лаборатории каталитических превращений углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), г. Омск.

Диссертационная работа Федоровой Е.Д. является законченной научно работой. Автором решена актуальная задача квалификационной в области нефтепереработки эффективного по созданию катализатора для процесса гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, предназначенного для получения экологически чистых компонентов высокооктановых автомобильных бензинов. Установленные автором взаимосвязи компонентного состава предложенных кислотных носителей с их физико-химическими и каталитическими свойствами, полученных на их основе платиновых катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, вносят существенный вклад в теорию создания новых технологий получения компонентов экологически чистых моторных топлив.

Делягина М.С. Диссертация «Физико-химические свойства новых углеродных сорбентов, модифицированных гидроксикислотами» на соискание ученой степени химических кандидата наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Работа выполнена в лаборатории синтеза функциональных углеродных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), г. Омск.

Диссертационная работа Делягиной М.С. является законченной научноквалификационной работой. Автором разработаны экологически безопасные безкатализаторные способы модифицирования углеродных сорбентов типа Сибунит олигомерами гликолевой, молочной кислот и их сополимером. Установленные автором общие закономерности создания новых сорбционных материалов на основе матрицы и биоразлагаемых олигомеров гидроксикислот углеродной вносят существенный вклад в физическую химию композиционных углеродных материалов, модифицированных биологически активными веществами. Способы получения новых сорбентов защищены двумя патентами РФ.

Пикурова Е.В. Диссертация «Применение анионообменного синтеза для получения наноразмерных порошков $Y_3M'_5O_{12}$ и $M''Al_2O_4$ (M' = Fe, Al; M'' = Co, Ni), наночастиц кобальта и его оксидов» на соискание ученой степени кандидата наук выполнена по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. Работа выполнена в лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН).

302

Диссертационная работа Пикуровой Е.В. является законченной научно квалификационной работой. Автором разработаны и исследованы новые способы получения оксидных и металлических материалов. Установленные автором закономерности совместного осаждения гидроксидов металлов вносят существенный вклад в развитие научных основ ионообменной технологии синтеза неорганических материалов. Разработки автора защищены 5 патентами РФ.

Х. Состояние приборного парка

В институте работают приборы и оборудование:

- фотоэлектронный спектрометр UNI-SPECS (SPECS, Германия);

- хроматографический анализатор HCNS-0 EA 1112 (Flash, США);

- ИК Фурье-спектрометр Tensor 27 с микроскопом Hyperion-1000 (Bruker, Германия);

- спектрофотометрические анализаторы растворов CA-2/1 и CA-2/2 (ИОА СО РАН, г. Томск);

- AAS-спектрометр A Analist 400 (Perkin Elmer, CША);

- атомно-абсорбционный спектрометр contrAA700 (Analytic Yena, Германия);

- прибор Сорбтомер 4.4М (ИК СО РАН, г. Новосибирск);

- анализатор частиц Анализетте-22 МикроТек (Fritsch, Германия);

- проточная каталитическая установка со встроенным хроматографическим анализатором Bl-CATflow 4.2(A) и дополнительным блоком подготовки потоков газовых смесей Bl-GASflow (ИК СО РАН, г. Новосибирск);

- плазмохимический стенд (ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск);

- газовый хроматограф Varian-450 (Varian, CША);

- жидкостной микроколоночный хроматограф Милихром А-02 (ЭкоНова, г. Новосибирск);

- газовый хроматограф 7890 A Series GC (Agilent, CША);

- вибрационный вискозиметр «Реокинетика 2М» (ИХН СО РАН, Томск);

- высокотемпературный лабораторный реактор с перемешиванием (Autoclave Engineers, США);

- система для определения площади поверхности и измерения пористости твердых материалов ASAP 2020 (Micromeritics, США);

- аналитический комплекс на базе высокоэффективного жидкостного хроматографа Милихром А-02 (по программе «Импортозамещение»);

- мультидетекторная система гель-проникающей хроматографии Agilent 1260 Infinity MDS (Agilent, CША).

В рамках Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН (КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН) сотрудники имеют доступ и выполняют исследования на следующих приборах и оборудовании:

- рентгеновский порошковый дифрактометр D8 ADVANCE с температурной приставкой (Bruker, Германия);

- ЯМР - спектрометр AVANCE 200 DPX с томографической приставкой ¹Н MICRO (Bruker, Германия);

- Раман-спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon, Франция);

- прибор синхронного термического анализа STA 449 «Jupiter» с газоанализатором QMS 403 CF (NETZSCH, Германия);

- система капиллярного электрофореза с MS-газоанализатором (Agilent, CША);

- монокристальный рентгеновский дифрактометр Smart Apex II CCD System (Bruker, Германия);

- ЭПР Фурье-спектрометр Elexsys E580 (Bruker, Германия);

- ЯМР спектрометр AVANCE 600 (Bruker, Германия);

- хроматомасс-спектрометр с тройным квадруполем 7000A GS/MS (Agilent, США);

- настольный электронный микроскоп SEM ТМ-3000 (Hitachi, Япония);

- прибор лазерной вспышки LFA 427/3/G (NETZSCH, Германии);

- сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония);

- просвечивающий электронный микроскоп НТ7700 (Hitachi, Япония);

- электронный микроскоп Hitachi SU3500/Model3500 SEM (Hitachi, Япония);

- прибор STA 449 F1 «Jupiter» (NETZSCH, Германия);
- вакуумный ИК Фурье-спектрометр Vertex 80 (Bruker, Германия).
- спектрофотометр UV-Vis-NIR 3600 (Shimadzu, Япония);

- ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 (Shimadzu, Япония).

В рамках программы развития ФИЦ КНЦ СО РАН в 2018 году приобретены и введены в эксплуатацию:

- масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (Agilent, CША);

- рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония);

- система капиллярного электрофореза (Agilent, США).

ХІ. Участие в советах, экспертная деятельность

- 1. Аншиц А.Г. член Научного совета РАН по катализу, комиссии РАН по разработке программы улучшения экологической обстановки в Норильском промрайоне, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН и Ученого совета ИХХТ СО РАН, Президиума КНЦ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, докторских диссертационных советов ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РАН, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
- 2. Бурмакина Г.В. ученый секретарь докторского диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН; член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности
- 3. Верещагин С.Н. член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт РНФ, эксперт КРИТБИ (программа «Умник»).
- 4. **Верещагина Т.А.** эксперт РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.

- 5. Корниенко В.Л. член Научного совета РАН по физической химии, диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН и ОД 53.39.01 при ТОО «Институт органического синтеза и углехимии» РК (г. Караганда, Республика Казахстан).
- 6. Кузнецов Б.Н. член ОУС по химическим наукам СО РАН, Президиума КНЦ СО РАН, Научного совета по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья и научного совета по катализу ОХНМ РАН, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН и Ученого совета ИХХТ СО РАН, заместитель председателя докторского диссертационного совета Д003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, член докторского диссертационного совета при СибГТУ, эксперт РАН.
- 7. **Кузнецов П.Н.** член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
- Кузьмин В.И. член Научного совета РАН по научным основам химической технологии; член Президиума КНЦ СО РАН, Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН; диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН; эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.
- 9. **Михайлов А.Г.** член Ученого совета ИХХТ СО РАН, член докторских диссертационных советов Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН и Д 212.099.23 при СФУ.
- 10. Михлин Ю.Л. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ИХХТ СО РАН; член докторского диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РНФ, эксперт РАН.
- 11. Новикова С.А. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
- 12. **Парфенов О.Г.** член Ученого совета ИХХТ СО РАН, докторского диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
- 13. **Петерсон И.В**. председатель совета молодых ученых ИХХТ СО РАН, член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН.
- 14. Рубайло А.И. член рабочей группы по ЦКП и УНУ при ФАНО России, член Приборной комиссии СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, исполнительный директор КРЦКП СО РАН, член Федерального реестра экспертов в научнотехнической и образовательной сфере, член Ученого совета ИХХТ, член докторских диссертационных советов Д003.075.05 и Д003.075.02 при ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РАН.
- 15. Селютин Г.Е. член Экспертной комиссии по естественнонаучным и техническим наукам ККФПНиНТД; член Экспертного совета КРИТБИ.
- 16. Тарабанько В.Е. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член докторского диссертационного совета Д 003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН; член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт РАН, эксперт ККФПНиНТД.
- 17. Таран О.П. член Ученого совета ИХХТ СО РАН.

- 18. Чесноков Н.В. член Президиума КНЦ СО РАН, член ОУС по химическим наукам СО РАН, эксперт РАН, председатель Ученого совета ИХХТ СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, председатель диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, член Общественного экспертного совета Законодательного собрания Красноярского края.
- 19. Шор А.М. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
- 20. Шор Е.А. член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, секретарь Ученого совета ИХХТ СО РАН.

Ф.И.О.	Названия журналов
Кузнецов Б.Н.	главный редактор серии «Химия» Журнала СФУ; член
	редакционного совета журнала «Химия растительного сырья»;
	редактор журналов «Катализ в промышленности», «Химия
	твердого топлива», «Хвойные бореальной зоны», «Сибирский
	лесной журнал»
Кузнецов П.Н.	Mongolian Journal of Chemistry (Монгольский журнал химии)
Михлин Ю.Л.	Журнал СФУ серия «Химия»
Рубайло А.И.	Журнал СФУ серия «Химия»
Сайкова С.В.	член редакционного совета журнала «Вестник Пермского
	университета»
Тарабанько В.Е.	Журнал СФУ серия «Химия», Химия растительного сырья
Таран О.П.	Журнал СФУ серия «Химия», Вестник Томского
	Государственного Университета. Химия.
Чесноков Н.В.	Журнал СФУ серия «Химия», Химия в интересах устойчивого
	развития, «Сибирский лесной журнал»

XII. Члены редколлегий журналов

XIII.

Премии и награды

В 2018 году Почетными грамотами Красноярского научного центра награждены С.Н. Верещагин, Е.В. Веприкова, Л.А. Соловьев, Ю.Л. Михлин, И.Ю. Флейтлих, Т.А. Верещагина; Государственной премией Красноярского края в сфере профессионального образования награждена аспирант лаборатории гидрометаллургических процессов Н.П. Евсевская.

XVI. Патентно-лицензионная работа

Патентно-лицензионная работа осуществлялась Отделом патентной и изобретательской работы ФИЦ КНЦ СО РАН. В 2018 году сотрудники Института как авторы подали 8 заявок на изобретение и получили 11 патентов на изобретение РФ.

Ежегодные справочные данные

Численность работников, человек	211
в т.ч. научных работников	105
из них докторов наук	17
кандидатов наук	66
научных сотрудников в возрасте до 39 лет	35
аспирантов	12

Сведения о кадровом составе на 01.01.2019

Наукометрические показатели

Монографии	3
Статьи в рецензируемых журналах	124
в т.ч. зарубежных журналах (WoS или Scopus)	38
российских (WoS или Scopus)	58
в т.ч.в журнале СФУ, серии Химия	25
Опубликованные материалы конференций	62
Патенты на изобретения РФ	11
Статей в базе Web of Science 2018	96
Статей в журналах Q1 (WoS)	11
Q2 (WoS)	12
Q3 (WoS)	5
Q4 (WoS)	31
публикаций Института в базе WoS	1603
общее цитирование по базе WoS	11120
цитирование по базе WoS в 2018 году	995
h-index по базе WoS	46



	поиска Инструменты 🛪 Пои	сковые запросы и оповещения 👻 История	поиска Список отмеченных публикаций
Отчет по цитированию 1 6 Вы искали: АДРЕС: (Inst' chem' SAME Этот отчет отражает цитирования исто	03 результаты ИЗ ВСЕ бАЗЫ ДАННЫХ между 2 Krasnoyarsk) OR AДРЕС: (chem* Inst* SAME Krasnoyarsk) OR АДРЕ иников, проиндексированных во всех базах данных.	950 ти 2018 т Выполнить EC: (chem* chem* SAME Krasnoyarsk) OR AДРЕС: (inst	' SAME nat' SAME organ' SAME Krasnoyarsk)Больше
			Экспорт данных: Сохранить в фай 👻 👬
Всего публикаций 1603 Анализировать	12 h-index 0 46	Суммарное количество цитирования 11 120	Цитирующие статьи 8 048 Анализировать без самоцитирования
1999	2018 6.94	8 879	7 278 Анализировать
1000- 905- 800-			1 martin
1000 - 900 - 800 - 700 - 600 - 500 - 300 - 200 - 100 -	0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-		- And a start of the start of t
1000 900 800 600 600 900 600 900 900 900 900 900 9	ний публ. Больше •		о 2012 2014 2015 2018 (

Проекты государственного задания

Проекты программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы:

1. Проект V.44.1.7 (0356-2017-0031) Рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310221-7 Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы, руководитель Рубайло А.И.;

2. Проект V.45.3.3 (0356-2017-0029) Рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310222-4 Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами, руководитель Аншиц А.Г.;

3. Проект V.46.1.1 (0356-2017-0027) Рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310220-0 Физикохимические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов, руководитель Кузьмин В.И.;

4. Проект V.46.4.2 (0356-2017-0026) Рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310219-4 Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства, руководитель Чесноков Н.В.;

5. Проект V.46.4.3 (0356-2017-0028) Рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310218-7 Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды, руководитель Кузнецов Б.Н.

Проекты комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.1 «Междисциплинарные интеграционные исследования»:

1. Блок №3 проекта Формы нахождения благородных металлов в сульфидных рудах разного генезиса: минералого-геохимические исследования «Образование и характеристики наночастиц халькогенидов благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd) в водных средах», руководитель Михлин Ю.Л.

Проекты дополнительного финансирования

Российский фонд фундаментальных исследований:

1. № 18-43-240003/18 (P_A) от 11.10.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118102290054-3 Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы, 11.10.2018-27.12.2019, руководитель Тарабанько В.Е.

2. № 18-45-242001/18 (P_МК) от 11.10.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118101890020-5 Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания, 11.10.2018-27.12.2019, руководитель Михайлов А.Г. 3. № 18-43-240010/18 (P_A) от 10.10.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118101290019-5 Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность, 11.10.2018-01.09.2020, руководитель Шор Е.А.

4. № 18-43-240002/18 (P_A) от 10.10.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118101290006-5 Разработка облегченных высокопрочных проппантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол 11.10.2018-01.09.2020, руководитель Фоменко Е.В.

5. № 18-43-243013/18 (Р_МОЛ_А) от 12.06.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118070690032-9 Взаимодействие платины(II) и золота(III) с органическими дисульфидами, получение и исследование свойств сорбентов на их основе, 13.06.2018-31.12.2019, руководитель Петров А.И.

6. № 18-43-243014/18 (Р_МОЛ_А) от 13.06.18 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118061590019-9 Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро-золотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений, 13.06.2018- 31.12.2019, руководитель Пикурова Е.В.

7. № 18-43-243016/18 (Р_МОЛ_А) от 18.06.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118061490068-8 Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров, 07.06.2018- 31.12.2019, руководитель Маляр Ю.Н.

8. № 18-53-16001/18 (НЦНИЛ_А) от 03.05.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118042890009-6 Фундаментальные основы каталитической переработки древесной биомассы в среде суперкритических спиртов. 24.04.2018 - 30.12.2019, руководитель Кузнецов Б.Н.

9. № 18-33-00504/18 (МОЛ_А) от 26.03.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118051490012-2 Исследование и обоснование нового подхода к синтезу порошковых и пленочных материалов на основе оксида индия (III), их характеризация и изучение свойств. 26.03.2018 - 19.03.2019, руководитель Евсеевская Н.П.

10. № 18-33-00302/18 (МОЛ_А) от 27.03.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118032790007-4 Изучение влияния газовых нано- и микроразмерных структур на водо- и льдорепеллентные свойства поверхности, 26.03.2018- 19.03.2019 руководитель Карачаров А.А.

11. № 18-03-00526/18 (А) от 30.01.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118011190021-1 Высокодефектные нестехиометрические структуры в приповерхностных слоях и наночастицах сульфидов металлов: спектроскопические и квантово-химические исследования, 09.01.2018-30.12.2020, руководитель Михлин Ю.Л.

12. № 18-43-241002/18 (Р_Г) от 08.06.2018 г. Проект организации XII Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» памяти члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, руководитель Кузьмин В.И.

13. № 17-53-16027/18 (НЦНИЛ_А) от 04.06.2018 г. Растворение-гидролиз-дегидратация полисахаридов в присутствии твердых кислотных катализаторов в субкритической воде и водно-органических системах. Фундаментальные аспекты приготовления катализаторов и каталитических испытаний, руководитель Таран О.П.

14. № 17-45-240759/18 (P_A) от 11.05.2018 г. Рег. № НИОКТР АААА-А17-117051840077-3 Изучение взаимодействия водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами, 04.05.2017- 01.11.2018, руководитель Романченко А.С.

КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности»:

- 1. № 04/18 от 28.06.2018 г. проект Изучение взаимодействия водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами, руководитель Романченко А.С.
- 2. № 05/18 от 28.06.2018 г. Проект организации XII Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» памяти члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, руководитель Кузьмин В.И.
- 3. № 09/18 от 31.10.2018 г. проект Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания, руководитель Михайлов А.Г.
- 4. № 01/18 от 06.2018 г. проект Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядрозолотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений, руководитель Пикурова Е.В.
- 5. № 03/18 от 28.06.2018 г. проект Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров, руководитель Маляр Ю.Н.
- 6. № 06/18 от 29.10.2018 г. проект Разработка облегченных высокопрочных проппантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол, руководитель Фоменко Е.В.
- 7. № 02/18 от27.06.2018 г. проект Взаимодействие платины(II) и золота(III) с органическими дисульфидами, получение и исследование свойств сорбентов на их основе, руководитель Петров А.И.
- 8. № 07/18 от 30.10.2018 г. проект Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность, руководитель Шор Е.А.
- 9. № 08/18 от 30.10.2018 г. проект Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы, руководитель Тарабанько В.Е.

Российский научный фонд:

- 1. Проект № 16-13-10326 Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов, руководитель Кузнецов Б.Н.
- 2. Проект № 18-73-00142 от 03.08.2018 г. Изучение фундаментальных основ для получения и стабилизации концентрированных гидрозолей металлов и других соединений с учетом эффектов, характерных для полимодальных (реальных) систем, руководитель Воробьев С.А.
- 3. Проект № 18-73-00150 от 07.08.2018 г. Реакции Pd/Cu-катализируемого M-C сочетания в синтезе функционально-замещенных sigma-этинильных комплексов железа, перспективных прекурсоров гетерометаллических супрамолекулярных материалов, руководитель Верпекин В.В.
- 4. Проект № 18-17-00135 от 26.04.2018 г. «Невидимые» низкоразмерные структуры на межфазных границах минерал водная фаза в переработке минерального сырья и природных процессах, руководитеь Михлин Ю.Л.

Хозяйственные договоры с российскими и зарубежными заказчиками:

- 1. Договор № 02/2017 от 15.12.17 г. ООО "Индиго групп" НИР Разработка технологических основ процесса получения бетулина из коры березы, руководитель Кузнецов Б.Н.
- 2. Договор № 03/2017 от 14.11.17 г. ПАО "ХМЗ", Красноярск Исследование состава минеральных продуктов, руководитель Жижаев А.М
- 3. Договор № 03/2018 от 01.08.2018 г. ФБУ "Красноярский ЦСМ" Проведение физикомеханических испытаний различных материалов, руководитель Гаврилов Ю.Ю.
- 4. Договор № 527/18 от 27.02.18 г. ОАО «Красцветмет» Определение физико-химических характеристик материалов, содержащих драгоценные металлы, руководитель Жижаев А.М.
- 5. Договор № 2319/17 от 19.12.17 г. ОАО «Красцветмет» НИР Разработка процесса глубокого вскрытия концентратов драгоценных металлов автоклавным гидротермальным окислением в хлоридных средах, руководитель Кузьмин В.И.
- 6. Договор № 01/2018 от 15.06.18г. ООО "Вивап-Дент" Разработка методики электронномикроскопического исследования поверхности акриловых пластмасс и ее применение в исследовании пористости пластмасс различного состава, руководитель. Жижаев А.М.
- 7. Договор № 02/2018 от 15.05.18 г. АО «НПП «Радиосвязь» Проведение количественного химического анализа технологических проб, руководитель Жижаев А.М.
- 8. Договор № 017777-18-18 от 02.07.2018 г. НИР ФГУП «ВИАМ» Разработка методик получения МРТ-изображений для изучения особенностей структуры льда, зависящих от скорости замораживания раствора, концентрации и типа модификатора и арматуры композита. Исследование процессов образования и таяния льда в композитах с природными армирующими наполнителями методами МРТ и ядерного магнитного резонанса, руководитель Морозов Е.В.
- 9. Договор № 1166 30.07.2018 г. Красноярский ЦСМ Проведение физико-механических испытаний различных материалов, руководитель Гаврилов Ю.Ю.
- 10. Договор № 000000002017РТZR002/315/2018-кт/А/эф от 10.09.2018 СФУ Выполнение экспериментальных исследований по термическому растворению угля в лабораторных условиях. руководитель Кузнецова Л.И.
- 11. Договор № 01/2017 от 24.11.2017г. ООО "Вивап-Дент" НИР Разработка методики спектрофотометрического анализа остаточного мономера метилметакрилата в акриловых пластмассах и сравнительное изучение его содержания в пластмассах различного состава, руководитель Рубайло А.И.
- 12. Договор № б\н от 20.03.2018 г. ООО «Хуа Шен Шимо», Китай НИР Разработка методики испытаний азотно-органических удобрений из продуктов глубокой переработки углей провинции Хэйлунцзян (КНР), руководитель Парфенов О..Г

Монографии

- 1.Кузнецов Б.Н. Переработка лигнина в ценные химические продукты и нанопористые материалы. Монография. Красноярск: Изд-во СФУ. 2018. 14 усл.печ.л., формат: А5–500 экз. 152 с. ISBN: 978-5-7638-3815-2.
- 2.Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. 2018. Издво СФУ. - 13 усл. печ. л. - 500 экз. ISBN 978-5-7638-3856-5
- 3.Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N. CHAPTER 2 Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining. Sustainable Catalysis for Biorefineries. The Royal Society of Chemistry. 2018. C. 25-64. Sustainable Catalysis for Biorefineries (RSC Publishing) From the book series: Green Chemistry Series. Print ISBN:978-1-78262-963-4

Статьи в журналах, реферируемых в базах Web of Science (Scopus):

В зарубежных журналах:

- 1.Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A. Yu., Parfenov V. A., Egorova I. V. Impact of nanoconfinement on the diisopropylammonium chloride (C6H16ClN) organic ferroelectric // PHASE TRANSITIONS. - 2018. - V. 91. - P. 293-300. DOI: 10.1080/01411594.2017.1378880. IF (2017) 1,028. Q4
- 2.Buryukin F., Kuznetsov P., Obukhova A., Kuznetsova L., Kosizina S. Composition and Structural Characterization of the Extractive Pitches as Compared with the Commercial Reference Pitches of Different Origins // INTERNATIONAL REVIEW of MECHANICAL ENGINEERING (IREME). - 2018. - V.12., Is.4. - P. 334-340. 30APR. DOI: https://doi.org/10.15866/ireme.v12i4.15241. Scopus %40
- 3.Dudnikov V., Orlov Yu., Kazak N., Fedorov A., Solov'yov L., Vereshchagin S., Burkov A., Novikov S., Gavrilkin S., Ovchinnikov S. Effect of A-Site Cation Ordering on the Thermoelectric Properties of the Complex Cobalt Oxides Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (x = 0.8 and 0.9) // CERAMICS INTERNATIONAL. – 2018. – V. 44. – I. 9. – P. 10299-10305. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.037. IF(2017)3,057. Q1
- 4.Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Logutenko O.A. Extraction of Non-Ferrous Metals and Iron with Systems based on Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)Dithiophosphinic Acid (CYANEX 301) A Review // SOLVENT EXTRACTION and ION EXCHANGE. 2018. V.36., Is. 1. P. 1-21. DOI: 10.1080/07366299.2017.1411034. IF (2017) 2,034. Q3
- 5.Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Logutenko O.A. Silver Extraction from Hydrochloric Acid Solutions with the Disulfide of Bis(2,4,4-trimethylpentyl) Dithiophosphinic Acid // SOLVENT EXTRACTION and ION EXCHANGE. – 2018. - V. 36., Is. 2. - P. 162-174. DOI: 10.1080/07366299.2018.1446675. IF (2017) 2,034 Q3
- 6.Fleitlikh I.Yu., Kuznetsov B.N., Nikiforova L.K., Grigorieva N.A., Beregovtsova N.G. Lactic Acid Extraction in Systems Containing Organic Amines // INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH. - 2018. – V. 57., Is. 5. – P. 1331-1336. FEB 2018. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01112. IF (2017) 3,141. Q1
- 7.Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O.P., Bukhtiyarov A.V., Aymonier C., Prosvirin I. P., Parmon V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts //Topics in Catalysis.-2018.- V.61., Is.18-19. – P. 1912-1927. DOI: 10.1007/s11244-018-1049-4. IF (2017) 2,439. Q2

- 8.Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Tarabanko N.V. Thermodynamics of alpha-angelicalactone polymerization // COGENT CHEMISTRY.- 2018. - Vol. 4. Nart. 1443689. Publ. MAR 12 2018 DOI: 10.1080/23312009.2018.1443689
- 9.Kenova T.A., Kornienko G.V., Golubtsova O.A., Kornienko V.L., Maksimov N.G. Electrochemical degradation of Mordant Blue 13 azo dye using boron-doped diamond and dimensionally stable anodes: influence of experimental parameters and water // ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH. 2018. V. 25. № 30. P. 30425-30440. DOI: 10.1007/s11356-018-2977-z OCT 2018 IF(2017) 2,800. Q2
- 10.Kuzmin V.I., Kuzmina V. N., Gudkova N.V., Kuzmin D.V. Extraction of metal bromides from chloride brines with mixtures of molecular iodine and tributyl phosphate // Hydrometallurgy. – 2018. - V.180. – P.221-228. SEP 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.08.001. IF (2017) 3,300. Q1
- 11.Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V, Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kuznetsova S.A., Malyar Yu. N., Yakovlev V.A., Djakovitch L. Green catalytic processing of native and organosolv lignins // CATALYSIS TODAY. 2018. V. 309. P. 18-30. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.11.036. JUL 1 2018. IF (2017) 4,667. Q1
- 12.Kuznetsov B.N., Levdansky V.A., Kuznetsova S.A., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Levdansky A.V. Integration of green delignification and sulfation processes for obtaining cellulose sulfates from aspen wood // EUROPEAN JOURNAL OF WOOD AND WOOD PRODUCTS. - 2018. - V. 76, N. 3. - P. 999-1007. DOI: 10.1007/s00107-017-1262-z. MAY 2018. IF (2017) 1,401. Q2
- 13.Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Pestunov A.V., Vosmerikov A.V., Djakovitch L. Thermal conversion of mechanically activated mixtures of aspen wood-zeolite catalysts in a supercritical ethanol // JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. - 2018. - V. 132. - P.237-244. JUN 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.01.022. IF (2017) 3,468. Q1
- 14.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Levdansky V.A., Ivanchenko N.M., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass with obtaining of bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials// WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY. - 2018. - V.52. - P. 1377-1394. https://doi.org/10.1007/s00226-018-1029-7. SEP 2018. IF (2017) 1,706. Q1
- 15.Losev V.N., Buyko O.V., Borodina E.V., Samoilo A.S., Zhyzhaev A.M., Velichko B.A.
 Biosorbents based on pine sawdust and malt sprouts for preconcentration and ICP-OES determination of nonferrous, heavy, and precious metals in the environmental samples // SEPARATION SCIENCE and TECHNOLOGY. 2018. V. 53. Is. 11. P.1654-1665. DOI:10.1080/01496395.2018.1435692 Publ.15 Feb 2018. IF (2017). 1,200. Q3
- 16.Lutoshkin M.A., Petrov A.I., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N., Levdansky V.A. Complexation of rare earth metals by quercetin and quercetin-5'-sulfonic acid in acidic aqueous solution // MAIN GROUP CHEMISTRY. - 2018. - V.17. - P. 17–25. DOI: 10.3233/MGC-180253. April 2018. IF (2017) 0,463. Q4
- 17.Malyar Y.N., Mikhailenko M.A., Pankrushina N.A., Mikheev A.N., Eltsov I.V., Kuznetsova S.A., Kichkailo A.S., Shakhtshneider T.P. Microwave-assisted synthesis and antitumor activity of the supramolecular complexes of betulin diacetate with arabinogalactan // CHEMICAL PAPERS. V.72. Is. 5. P.1257-1263. DOI: 10.1007/s11696-017-0362-x. MAY 2018. IF (2017) 0.963. Q4
- 18.Mikhailov A.G. New Trend in Disintegration Process of Clay in Placer// Aspects in Mining & Mineral Science. - V.2. - Is.1. P.1-4; DOI:10.31031/amms.2018.02.000526. Publ. 29 May 2018

- 19.Mikhailov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Y. Upstream Filtration Preparation of Poor Sections of Deposits before Development // JOURNAL of MINERALS and MATERIALS CHARACTERIZATION AND ENGINEERING. – 2018. - V.6. - No. 3. -Р. 395. Опубликовано: MAY 2018. - DOI: 10.4236/jmmce.2018.63028
- 20.Mikhailov A.G., Vashlaev I.I., Kharitonova M.Y., Sviridova M.L. **Upward capillary leaching** // HYDROMETALLURGY. 2018. Is. 175. Р. 273-277. Опубликовано: JAN 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.09.004. IF (2017) 3,300. Q1
- 21.Mikhlin Y.L., Pal'yanova G.A., TomashevichY.V., Vishnyakova E.A., Vorobyev S.A., Kokh K.A. XPS and Ag L₃-edge XANES characterization of silver- and silver-gold sulfoselenides // JOURNAL of PHYSICS and CHEMISTRY of SOLIDS. 2018. V.116. C. 292-298. Publ. MAY 2018. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.01.047. IF (2017) 2,207. Q2
- 22.Mikhlin Y.L., Vorobyev S.A., Saikova S.V., Vischnyakova E.A., Romanchenko A.S., Zharkov S.M., Larichev Yu.V. On the nature of citrate-derived surface species on Ag nanoparticles: Insights from X-ray photoelectron spectroscopy // APPLIED SURFACE SCIENCE. B. 2018. V.427. P. 687-694. JAN 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.026. IF (2017) 4,439. Q1
- 23.Milinskii A., Baryshnikov S., Parfenov V.A., Kozlola S.A. Thuong N.H. Nonlinear Dielectric Response of Nanocomposites Based on Potassium Dihydrogen Phosphate // TRANSACTIONS on ELECTRICAL and ELECTRONIC MATERIALS. - 2018. V. 19. -№ 3. - P. 201-205. DOI: 10.1007/s42341-018-0032-x JUN 2018, Scopus % 29-й
- 24.Romanchenko A., Likhatski M., Mikhlin Y. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Study of the Products Formed on Sulfide Minerals Upon the Interaction with Aqueous Platinum (IV) Chloride Complexes// MINERALS. – 2018. – V.8., Is.12 - N 578 (1-14pp.); DOI:10.3390/min8120578. Publ. DEC 2018. IF(2017) 1,835. Q2
- 25.Selivanov A.V., Vashlaev I.I., Mikhailov A.G. Key Factors of Logistic Capacity of a Mining Enterprise, Management of Processes and Their Assessment // Aspects in Mining & Mineral Science. 2018. V. 1. Is. 4. P. 2-9. DOI:10.31031/AMMS.2018.01.000516 Publ. March 19, 2018
- 26.Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova-Shor E.A., Nasluzov V.A. **Theoretical study of O₂** interaction with subnanometer-sized Ag clusters supported on defective SiO₂ surface // COMPUTATIONAL and THEORETICAL CHEMISTRY. – 2018. - V.1144. - P. 56-65. DOI: 10.1016/j.comptc.2018.10.006. Publ. NOV 15 2018. IF (2017) 1,443. Q4. Scopus %54-й
- 27.Sursyakova V.V., Maksimov N.G., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. Combination of phasesolubility method and capillary zone electrophoresis to determine binding constants of cyclodextrins with practically water-insoluble compounds // JOURNAL of PHARMACEUTICAL and BIOMEDICAL ANALYSIS.- 2018. - V. 160, Is. 25. - P. 12-18. DOI: 10.1016/j.jpba.2018.07.038, OCT 25 2018, IF (2017) 2,831 Q2
- 28.Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. Stability constants of adducts of succinate copper(II) complexes with -cyclodextrin determined by capillary electrophoresis // ELECTROPHORESIS. 2018. V. 39, Is. 8. P. 1079-1085 DOI: 10.1002/elps.201700378. APR 2018. IF (2017) 2,569. Q2
- 29.Taran O.P., Zagoruiko A.N., Yashnik S.A., Ayusheev A.B., Pestunov A.V., Prosvirin I.P., Prihod'ko R.V., Goncharuk V.V., Parmon V.N. Wet peroxide oxidation of phenol over carbon/zeolite catalysts. Kinetics and diffusion study in batch and flow reactors // JOURNAL of ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. – 2018. – V.6. - Is. -2. - P. 2551-2560. DOI: 10.1016/j.jece.2018.03.017. APR 2018. Q4
- 30.Tarasov I.A., Visotin M.A., Kuznetzova T.V., Solovyov L.A., Kuzubov A.A., Nikolaeva K.M., Alexandrovsky A.S., Fedorov A.S., Tarasov A.S., Tomilin F.N., Volochaev M.N., Yakovlev I.A., Smolyarova T.A., Pryahina V.I., Esin A., YarmoshenkoY.M., Shur V.Ya.,

Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. Selective synthesis of higher manganese silicides: a new Mn₁₇Si₃₀ phase, its electronic, transport, and optical properties in comparison with Mn₄Si₇ // JOURNAL of MATERIALS SCIENCE. – 2018. – V. 53. – I. 10. – P. 7571-7594. DOI: 10.1007/s10853-018-2105-y. IF(2017) 2,993. Q2

- 31.Utegenov K.I., Krivykh V.V., Chudin O.S., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Semeikin O.V., Shteltser N.A., Ustynyuk N.A., Adducts of Mn and Re vinylidenes with P-OR nucleophiles: Hydrolysis rather than the intramolecular Michaelise-Arbuzov rearrangement // JOURNAL of ORGANOMETALLIC CHEMISTRY. – V. 867. - P. 113-124. - Special Is. SI. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.10.008. JUL 15 2018. IF(2017) 1,946 Q2
- 32.Varshavsky Yu.S., Cherkasova T.G., Galding M.R., Korlyukov A.A., Podkorytov I.S., Gindin V.A., Smirnov S.N., Mazur A.S., Rubaylo A.I. ¹³C NMR spectrum of crystalline [Rh(Acac) (CO)₂]: A contribution to the discussion on [Rh(Acac) (CO)₂] molecular structure in the solid state // JOURNAL of ORGANOMETALLIC CHEMISTRY. 2018. V. 874.,Is. 1. P. 70-73. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.08.009. NOV 1 2018, IF (2017) 1,946. Q2
- 33.Vereshchagina T.A. Coal fly ash cenospheres for immobilization of alkaline radioactive waste in mineral-like compounds // SCIENCE TRENDS. – 2018. (online). DOI: https://doi.org/10.31988/SciTrends.41953.
- 34. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Chernykh Y.Yu., Solovyov L.A., Zhizhaev A.M., Vereshchagin S.N., Anshits A.G. One-step solidification of cesium and strontium from alkaline solutions via a facile hydrothermal route // JOURNAL of NUCLEAR MATERIALS. 2018. V.510. P. 243-255. NOV 2018 DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.08.015. IF(2017). 2,447 Q1
- 35.Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mazurova E.V., ChernykhYa.Yu., Anshits A.G. Synthesis and structure of analcime and analcimezirconia composite derived from coal fly ash cenospheres // MICROPOROUS and MESOPOROUS MATERIALS – 2018. – V.258. – P.228-235. Publ. MAR 1 2018 DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.09.011. IF (2017) 3,649. Q1
- 36. Verpekin V.V., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXIV. A new mu-vinylidene complex containing RePt core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study// JOURNAL of MOLECULAR STRUCTURE. 2018. V. 1163. P. 308-315. Publ. JUL 5 2018 DOI: 10.1016/j.moistruc.2018.03.020. IF (2017) 2,011 Q3
- 37.Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Maksimov N., Zharkov S., Krylov A., Mikhlin Y. Colloidal and deposited products of the interaction of tetrachloroauric acid with hydrogen selenide and hydrogen sulfide in aqueous solutions // MINERALS. - 2018. – V.8. - Is.11. – N. 492. doi:10.3390/min8110492. IF (2017)1,835 Q2
- 38.Zakirov R.A., Parfenov O.G., Solovyov L.A. Chemical Vapor Synthesis of Titanium Aluminides by Reaction of Aluminum Subchloride and Titanium Tetrachloride // METALLURGICAL and MATERIALS TRANSACTIONS. B. – 2018. – V.49., Is.1.– P. 13-17. FEB 2018. DOI: 10.1007/s11663-017-1129-z. IF (2017) 1.834. Q2
- В отечественных журналах:
- 39.Algebraistova N. K., Burdakova E. A., Romanchenko A. S., Markova A. S., Kolotushkin D. M., Antonov A. V Effect of Pulse-Discharge Treatment on Structural and Chemical Properties and Floatability of Sulfide Minerals // Journal of Mining Science.-2018. - V. 53, - P743-749. DOI: 10.1134/S1062739117042728. Publ.JUL 2018. IF (2017) 0,435 Q4
- 40.Anshits N.N., Fedorchak M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Shishkina N.N., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Structure-Composition Relationship of PlatelikeFerrospheres in

Calcium-Rich Power Plant Ash // Inorganic Materials. – 2018. – V.54,N.5. – P.466-472. DOI: 10.1134/S0020168518050011. IF (2017) 0,699 Q4. (%53 Scopus)

- 41.Anshits N.N., Fedorchak M.A., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Structure–Composition Relationship of Skeletal and Dendritic Ferrospheres Isolated from Calcium-Rich Power Plant Ash // Inorganic Materials. – 2018. – V. 54., Is. 3. – P. 253-260. DOI: 10.1134/S0020168518030032. IF2017 0,699. Q4. (53% Scopus)
- 42.Anshits N.N., Fedorchak M.A., Zhizhaev A.M., SharonovaO.M., Anshits A.G. Composition and Structure of Block-Type Ferrospheres Isolated from Calcium-Rich Power Plant Ash // Inorganic Materials. 2018. V. 54, Is. 2. P. 187-194. FEB 2018 DOI: 10.1134/S0020168518020012. IF (2017) 0.699 Q4 (53% Scopus)
- 43.Belousov O.V., Belousova N.V., Borisov R.V., Grizan N.V., Ryumin A.I. Autoclave Processing of Concentrates Containing Stable Form of Palladium Oxide // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – V. 91., Is. 4. - C. 550-554. Publ.APR 2018. DOI:10.1134/S1070427218040031. IF (2017) 0,494. Q4
- 44.Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M., Belousova N.V., Kirik S.D. Carbon-Supported Palladium-Gold Bimetallic Disperse Systems Formed in Aqueous Solutions at 110 degrees C // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V.63., Is. 3. C. 308-313. Publ.MAR 2018. DOI: 10.1134/S0036023618030038 IF (2017) 0,709. Q4
- 45.Bykova L.E., Zhigalov V.S., Myagkov V.G., Volochaev M.N., Matsynin A.A., Bondarenko G.N., Patrin G.S., Co-In₂O₃ Nanocomposite Films: Synthesis and Structural and Magnetic Properties //Physics of the Solid State. V.60., Is. 10. P. 2072-2077. DOI: 10.1134/S1063783418100049. Publ.OCT 2018. IF (2017) 0,925. Q4
- 46.Churilov G.N., Nikolaev N.S., Cherepakhin A.V., Dudnik A.I., Tomashevich E.V., Trenikhin M. V., Bulina N.G. Thermal Oxidation of a Carbon Condensate Formed in High-Frequency Carbon and Carbon–Nickel Plasma Flow // Technical Physics.-2018.-Vol. 63.-P216-219, DOI: 10.1134/S1063784218020093. IF (2017) 0,925 Q4
- 47.Golovina V.V., Eremina A. O., Chesnokov N. V., Sobolev A. A. Thermally Activated Brown and Black Coals as the Sorbents of Chromium(VI) from Aqueous Solutions //Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52, Is.4 P. 240-246. DOI: 10.3103/S0361521918040043. IF (2017) 0,553. Q4 (%32 Scopus)
- 48.Kenova T.A., Kornienko G.V., Golubtsova O.A., Kornienko V.L., Maksimov N.G. Electrocatalytic oxidation of organic pollutants on boron doped diamond and oxide Ti Ru electrodes in a sulfate medium // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. Is. 9. P. 1412-1421. DOI: 10.1134/S1070427218090021. IF (2017) 0.494. Q4.
- 49.Kolyagin G.A., KornienkoV.L. Impregnation of Acetylene Soot Electrodes with a Potralytefluoroethylene Binder with an Aqueons Solution and Evaluation of Its Specific Double Layer Catacity// Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – V. 54, Is. 1. – P.96-100. Publ. JAN 2018. DOI: 10.1134/s1023193517110076. IF(2017) 0,880. Q4 (Scopus %40-й)
- 50.Kornienko V.L., Kolyagin, G. A.,Kornienko G.V., Parfenov V.A., Ponomarenko I.V. Electrosynthesis of De(2)D(2) from D-2 in a Gas-Diffusion Electrode Based on Mesostructured Carbon CMK-3 // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. V.54, Is. 3. P. 258-264 DOI: 10.1134/S1023193518030060. Publ. MAR 2018. IF (2017) 0,880. Q4
- 51.Kushnerova O.A., AkimochkinaG.V., FomenkoE.V., RabchevskiiE.V., Anshits A.G. Onestage aerodynamic separation of fly ash from the pulverized combustion of Ekibastuz basin coal // Solid Fuel Chemistry. – 2018. – V. 52. – N. 3.– P. 188-200. MAY 2018 DOI: 10.3103/S0361521918030059. IF (2017) 0,553 Q4 (%32 Scopus)

- 52.Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Yatsenkova O. V., Sudakova I. G., Skripnikov A. M., Beregovtsova N. G., Sharypov V. I. **Developing Ways of Synthesizing Quality Hydrolyzates Based on Integrating Catalytic Peroxide Delignification and the Acid Hydrolysis of Birch Wood** // Catalysis in industry. 2018. V. 10. N 2. P. 142-151. DOI: 10.1134/S2070050418020113. APR 2018. Scopus % 7-й
- 53.Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Pestunov A.V., D'yakovitch L., Pinel C. Kinetic Study and Optimization of Catalytic Peroxide Delignification of Aspen Wood // Kinetics and Catalysis. - 2018. - V.59., N. 1. - P. 48-57. DOI: 10.1134/S0023158418010068. JAN 2018. IF (2017) 0,926. Q4
- 54.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Yatsenkova O.V., Garyntseva N.V., Rataboul F., Djakovitch L. Optimizing Single-Stage Processes of Microcrystalline Cellulose Production via the Peroxide Delignification of Wood in the Presence of a Titania Catalyst// Catalysis in Industry. - 2018. - V. 10. - No. 4. - P. 360–367. 10.18412/1816-0387-2018-3-72-80
- 55.Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kolesnikova S.M., Buryukin F.A., Perminov N.V., Pavlenko N.I., Fetisova O.Yu. Temperature Effect on the Thermal Dissolution of Coal // Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52, Is. 3. C. 163-168. Publ. MAY 2018. DOI:10.3103/S0361521918030060. IF (2017) 0,553. Q4
- 56.Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Perminov N.V., Kamenskiy E.S., Pavlenko N.I. Thermal Dissolution of Coking Coals in the Anthracene Fraction of Coal Tar // Coke and Chemistry. - 2018. – V. 61, Is. 2. - C.49-56. Publ. FEB 2018. DOI. 10.3103/S1068364X18020059. Scopus %27
- 57.Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Pavlenko N.I. Kolesnikova S.M., Kamenskiy E.S., Perminov N.V. Thermal Dissolution of GZh Coal in Different Paste-Forming Agents // Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. Is. 5. C. 296-301. Publ. 2018. DOI:10.3103/S0361521918050063. IF (2017) 0,553. Q4
- 58.Kuznetsova L.I., Obukhova A.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu., Mikhlin Yu.L., Kirik S.D., Kuznetsov P.N. Structural Properties and State of a Zirconium Dioxide Surface Layer Modified with Me³⁺ Cations // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2018. V. 92. No 9. P. 1799–1805. DOI:10.1134/S0036024418090145. IF (2017) 0,549. Q4
- 59.Kuznetsova S.A., Kuznetsov B.N., Malyar Yu.N., Skurydina E.S., G.P. Skvortsova, Pen R.Z., Chesnokov N.V., Khanchich O.A. Optimization of the Production Process of Biologically-Active Betulin Diacetate from Raw and Activated Birch Bark // Theoretical Foundation of Chemical Engineering. - 2018. - V. 52., N. 4. - P. 664-669. DOI: 10.1134/S0040579518040188. IF (2017) 0,51.5 Q4
- 60.Levdanskii A.V.; Kondrasenko A.A.; Levdanskii V.A.; Kuznetsov B.N. New Synthesis of Allobetulin 3-O-Acylates // Chemistry of Natural Compounds. 2018. V. 54., Is. 4. -P. 806-807. DOI: 10.1007/s10600-018-2483-z. Publ. JUL 2018. IF (2017) 0,450. Q4
- 61.Losev V.N., Parfenova V.V., Elsuf'ev E.V., Buiko O.V., Didukh S.L., Belousov O.V, Maksimov N.G. Application of Silica Chemically Modified by Sulfur-Containing Groups to the Separation and Determination of Platinum and Rhenium in Catalysts Based on Aluminum Oxide // Journal of Analytical Chemistry. – 2018. - V. 73, Is. 4. – C.325-333. Publ. APR 2018. DOI: 10.1134/S106193481804007X. IF (2017) 0,971. Q4
- 62.Obukhova A.V, Kuznetsova L.I., Bondarenko G. N., Fetisova O.Y.. Kuznetsov P.N. Study of the Effect of Promoters on Thermochemical Transformations of Zirconium Hydroxide//Glass and Ceramics. - 2018. - V. 74. – P.399-403. DOI:10.1007/s10717-018-0003-z. IF (2017) 0,473. Q4
- 63.Orlov Yu.S., Dudnikov V. A., Platunov M. S., Gorev M. V., Velikanov D. A., Kazak N.V., Gavrilkin S. Yu., Solov'ev L. A., Veligzhanin A. A., Vereshchagin S. N., Ovchinnikov S. G. Low-Temperature Schottky Anomalies and the Magnetic State of the p Electrons of Oxygen in Substituted Gd0.4Sr0.6CoO3-deltaCobaltites // Journal of Experimental

and Theoretical Physics. - 2018. - V. 126. - Is. 2. - P. 217-223. DOI: 10.1134/S1063776118020036. IF 2017 1,255. Q3

- 64.Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Saikova D.I. Cation resin exchange leaching of oxidized nickel ores of the ust-porozhinskoe deposit// Tsvetnye Metally. Is.8. P. 52-56. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.06 (Scopus) %28
- 65.Pashkov G.L., Fleitlikh I.Y., Grigorieva N.A., Pleshkov M.A. Nickel and cobalt extraction from leaching solutions of oxidized nickel ores with Cyanex 301 systems// Tsvetnye Metally. – Is.8. - P. 57-62. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.07 (Scopus) %28
- 66.Pikurova E.V., Saikova S.V., Pashkov G.L., Panteleeva M.V. and Mikhlin Yu.L. Solvothermal synthesis of α-Co(OH)₂@SDS in n-Octanol Medium // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. Is. 2. P. 245–250. FEB 2018. DOI: 0.1134/S0036023618020171. IF (2017) 0,709. Q4
- 67.Ruseikina A.V., . Solov'ev L.A., Galenko E.O., Grigor'ev M.V. **Refined Crystal Structures of** SrLnCuS(3) (Ln = Er, Yb) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V.63, Is.9. – P. 1225-1231. SEP 2018. DOI: 10.1134/S0036023618090140. IF (2017) 0,709. Q4
- 68.Trofimova T.V., Saikova S. V., Panteleeva M.V., Pashkov G.L., Bondarenko G.N. Anion-Exchange Synthesis of Copper Ferrite Powders // Glass and Ceramics. – 2018. – V.75, Is.1–2. – P. 74–79. Publ.May 2018. DOI: 10.1007/s10717-018-0032-7. IF(2017)0,473. Q4
- 69.Tsyganova S.I., Romanchenko A.S., Bondarenko G.N., Fetisova O.Y., Synthesis of a Carbon-Containing Composite Based on Aspen Wood and Its Structural and Electrochemical Properties// Russian Journal of Applied Chemistry. V.91., Is. 2. P.330-336. DOI: 10.1134/S1070427218020258. Publ. FEB 2018. IF (2017) 0,494. Q4
- 70.Yazykov N.A., Simonov A.D., Anshits A.G., Parmon V.N. Catalytic effect of the ironcontaining microspheres of fly ash on the oxidation of diesel fuel in vibrofluidized and fluidized beds of an inert material // Catalysis in Industry. – 2018. – V. 10., Is. 4. – P. 353-359. DOI: 10.1134/S2070050418040153
- 71.Zhigalov V.S., Myagkov V.G., Bykova L.E., Bondarenko G.N., Velikanov D. A., Volochaev M. N. Rotational Magnetic Anisotropy in Polycrystalline FePt Films Fabricated by Solid-State Synthesis // Physics of the Solid State. 2018.-Vol. 60.-P.178-182. DOI: 10.1134/S1063783418010298. IF (2017) 0,925. Q4

Journal of Siberian Federal University

- 72.Akimochkina G.V., Kushnerova O.A., Rogovenko E.S., Fomenko E.V. Characterization of Aerodynamically Separated Products of Fly Ash Produced via the Pulverized Combustion of Coal from Kuznetsk Basin// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11. № 2. P. 197-210. DOI: 10.17516/1998-2836-0068
- 73.Chernyak M.Yu., Tarabanko V.E., Kondrasenko A.A., El'berg M.S. Synthesis and Study of Water-Soluble Polymers Produced from Furfural and Levulinic Acid // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 2. P. 273-280. DOI: 10.17516/1998-2836-0074
- 74.Chikunov A.S., Shashkov M.V., Pestunov A.V., Kazachenko A.S., Mishenko T.I., Taran O.P. Hydrogenolysis of Birch Ethanol-Lignin in Supercritical Over Bifunctional Ru and Ni Catalysts Bifunctional Supported on Oxidized Carbon // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, №1. P. 131-150 DOI: 10.17516/1998-2836-0064
- 75.Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. Syntheses and Physical-Chemical Properties of Phenylvinylidene Complexes with MnPt Core, Containing Diphenylphosphine Ligand at the Platinum Atom // Journal of Siberian

Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 3. - P. 390-400. DOI: 10.17516/1998-2836-0085

- 76.Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. **The Study of the Process of Pine Wood Peroxide Delignification in the Medium of Acetic Acid-Water** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 2. - P. 291-303. DOI: 10.17516/1998-2836-0076
- 77.Gromov Nikolay V.; Medvedeva Tatiana B., Rodikova Yulia A., Pestunov Andrey V., Zhizhina Elena G., Taran ,Oxana P. The Production of Formic Acid from Polysaccharides and Biomass via One-pot Hydrolysis-Oxidation in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Catalyst // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, №1 P56-71. DOI: 10.17516/1998-2836-0058
- 78. Kirik N.P. Anshits N.N., Rabchevcrii E.V., Solovyov L.A. The Activity of the HF-Modified Ferrospheres in Oxidative Coupling of Methane // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 3. P. 347-360. DOI: 10.17516/1998-2836-0081
- 79.Kozlova S.A., Zaitseva Y.N., Parfenov V.A., Samoilo A.S. The stability of sulfide sorbents based on silica in aqueous media. Part II. MCM-41 matrix // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 1. - P. 31-41. DOI: 10.17516/1998-2836-0056
- 80.Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., Levdansky V.A., Lutoshkin M.A. Development of Themethod of Abies Wood Ethanollignin sulfonation Using Sulfamic acid // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 1. - P.122-130. DOI: 10.17516/1998-2836-0063
- 81.Mikova N.M., Fetisova O.Yu., Mazurova E.V., Ivanchenko N.M., Lutoschkin M.A., Djakovitch L., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of the thermochemical properties of ethanol lignins from abies and aspen wood // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11. № 3. P.401-417. DOI: 10.17516/1998-2836-0086
- 82.Rudkovskiy A.V., Kuznetsova S.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Optimization of the process of water-ethanol extraction of ethanollignin from Siberian larch wood// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 3. P. 436-446. DOI: 10.17516/1998-2836-0089
- 83.Saikova D.I., Chistyakov D.I., Saikova S.V., Mikhlin Yu. L., Kuzmin V.I. Synthesis and Characterisation of Promising Nanosized Flotation Reagent // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. – Vol. 11, № 1. – C. 72-80. DOI: 10.17516/1998-2836-0059
- 84.Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Lavrenov A.V., Kuznetsov B.N. Conversion of Ethanol-Lignin from Pine Wood in a Supercritical Ethanol in the Presence of Borate-Containing Alumina Catalysts // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 1. P. 81-92. DOI: 10.17516/1998-2836-0060
- 85. Starkov A.K., Kozuchovskaya G.A., Pavlenko N.I., Kirik S.D. The Product Produced by Interactionof the Cis-diammin(cyclobutane 1,1 dicarboxylato) Platinum(II)with Arabinogalactan // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 2. - P. 211-218. DOI: 10.17516/1998-2836-0069
- 86.Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. Determination of Chlorate and Perchlorate Ions in Drinking Water Using Capillary Electrophoresis // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 3. - P. 361-368. DOI: 10.17516/1998-2836-0082
- 87.Tsyganova S.I., Romanchenko A.S., Fetisova O.Yu., Mazurova E.V., Bondarenko G.N. Structure and Electrochemical Properties of Porous Material Based on Aspen Wood

// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - 2018. - Vol. 11, № 2. - С.281-290. - Опубликовано: 2018. - DOI: 10.17516/1998-2836-0075

- 88. Veprikova E.V. Belash M.Yu., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Preparation of Phosphorus Organo-Mineral Fertilizers with Prolonged Action, Based on the Aspen Bark // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 3. - P. 377-389. DOI: 10.17516/1998-2836-0084
- 89.Veprikova E.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of Enterosorption Activity of Carbon Sorbents Based on Organosolvent Lignin of Fir Wood// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 2. - P. 249-261. DOI: 10.17516/1998-2836-0072
- 90.Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Kozlova S.A., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. The Study of Influence of Acid Catalysts Nature on the Composition of Products of Pine Wood Hemicelluloses Hydrolysis // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. -2018. - Vol. 11, № 1. - P. 42-55. DOI: 10.17516/1998-2836-0057
- 91.Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Kozlova S.A., Kuznetsov B.N. **The Kinetic Investigation** and Optimization of the Processes of Larch Arabinogalactane Hydrolysis in the Presence of Dissolved and Solid Acid Catalysts // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 2. - P. 167-183. DOI: 10.17516/1998-2836-0066
- 92.Markevich I.A., Selyutin G.E., Drokin N.A., Belyaev B.A. Synthesis and Electrophysical Properties of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene and Carbon Nanotubes Based Composites // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. - 2018. - Vol. 11. - № 2. - P. 190-197. DOI: 10.17516/1999-494X-0022
- 93.Veprikova E.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Effect of a Porous Structure of the Carbon Sorbents from Abies Wood Lignin on Sorption of the Organic Substances of Different Nature// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. -2018. - Vol. 11, № 4. - P. 488-499 DOI: 10.17516/1998-2836-0093
- 94. Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Orlov Yu. S. Application of TG/ DSC Analysis under Variable Gas Phase Composition to Study Order-Disorder Transition in Nonstoichiometric Sr-Dy-Cobaltate // Journal of Siberian Federal University. Chemistry.
 2018. - Vol. 11, № 4. - P. 507-517 DOI: 10.17516/1998-2836-0095
- 95.Novikova S.A., Parfenov V.A., Zaitseva Ju.N. Sol-Gel Synthesis and Adsorption Properties of Mesoporous Silica with Mercapto Groups // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 4. P. 518-530 DOI: 10.17516/1998-2836-0096
- 96.Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Effect of Ligands coordinated at Platinum atom on Redox Properties of Binuclear Manganese-Platinum Phenylvinylidene Complexes // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2018. - Vol. 11, № 4. - P. 552-563DOI: 10.17516/1998-2836-0098
- 97.Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Taran O.P. Lavrenov A.V., Kuznetsov B.N. Hydrogenation of Ethanol-Lignin of Larch Wood in Supercritical Ethanol in the Presence of Sulfated Catalysts ZrO₂ and Pt/ZrO₂ // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 4. P. 593-603. DOI: 10.17516/1998-2836-0102
- 98.Kuznetsova S.A., Skvortsova G.P., Moroz A.A., Korolkova I.V., Schislenko S.A., Levdansky V.A., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. Obtaining Veterinary Preparations from Aspen Bark and the Study of their Therapeutic and Prophylactic Properties in Experimental Escherichiosis of Animals// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. Vol. 11, № 4. P. DOI: 10.17516/1998-2836-0103

Статьи в отечественных журналах, реферируемых в РИНЦ

- 99.Анциферова С.А., Маркосян С.М., Суворова О.Н. Особенности совместного использования аполярного серосодержащего реагента и сульфгидрильного собирателя при флотации золотосодержащего пирита // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Том 26, № 4. С. 371-378. DOI: 10.15372/KhUR20180403
- 100.Брагин В.И., Бурдакова Е.А., Кондратьева А.А., Плотникова А.А., Бакшеева И.И. Исследование на обогатимость флотационным методом лежалых золотосодержащих хвостов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -2 018. № 4. Р152-1
- 101.60. DOI: 10.15372/FTPRPI20180417
- 102.Веприкова Е.В., Королькова И.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Свойства азотсодержащего органо-минерального удобрения на основе коры осины // Химия растительного сырья. 2018. № 4. С. 299-308. DOI: 10.14258/jcprm.2018043847
- 103.Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Королькова И.В., Мороз А.А., Счисленко С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Изучение сорбционных и лечебнопрофилактических свойств энтеросорбента из коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2018. - № 1. - С. 201-209. DOI: 10.14258/jcprm.2018012 680
- 104.Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Сорбция тяжелых металлов карбамидсодержащим сорбентом из коры осины // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. С. 379-386. DOI: 10.15372/KhUR20180404
- 105. Гаврилов Ю.Ю., Селютин Г.Е., Редькин В.Е., Попова О.Е. Исследование влияния модификации порошками различной структурной иерархии на физикомеханические характеристики композиционных материалов на основе Пластические 7-8. С СВМПЭ// 2018. No _ 13-15. массы. _ https://elibrary.ru/item.asp?id=35490764
- 106.Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю., Тихонов А.Я. Экстракция серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитио-фосфиновой кислоты в смеси с алкилфенолами // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 36-40. DOI: 10.17580/tsm.2018.11.04
- 107.Зашихин А.В., Гольсман Д.А., Кривонос А.С., Кондратьева А.А. Доизвлечение свободного золота из хвостов доводки концентратов шлюзов // Обогащение руд.-2018. - № 3. – С.26-31. DOI: 10.17580/or.2018.03.05
- 108.Инжеваткин Е.В., Барон А.В., Максимов Н.Г., Волкова М.Б., Пузырь А.П., Ронжин Н.О., Бондарь В.С. Использование ЭПР-спектрометрии для выявления наноалмазов в биоматериалах и изучения их распределения в организме животных после внутривенного введения // Актуальные вопросы биологической физики и химии. -2018. - Т. 3. - № 1. - С. 183-188. https://elibrary.ru/item.asp?id=35644204
- 109.Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Новые методы переработки лигнина в низкомолекулярные органические соединения и нанопористые материалы // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 3. С. 305-316. DOI: 10.15372/KhUR20180306
- 110.Кузьмин В.И., Гудкова Н.В., Кузьмина Д.В., Жижаев А.М., Бондаренко Г.Н., Мулагалеева М.А. Романченко А.С. Состав и структурные особенности редкометальных руд Чуктуконского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. - 2018 – № 2. - С. 156-166. DOI: 10.15372/KhUR20180206

- 111.Кузьмин В.И., Жидкова Т.И., Кузьмин Д.В. Экстракционное извлечение иридия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и хлорноватистой кислоты // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2018. -№3. – С.37-43. - http://www.applied-research.ru/ru/article/view?id=12145 DOI:10.17513/mjpfi.12145
- 112.Кузьмин В.И., Кузьмина А.А., Гудкова Н.В. Оценка возможности получения бромида калия при экстракции из хлоридно-кальциевых природных рассолов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода // Химическая технология. 2018. № 10. С.468-473. DOI: 10.31044/1684-5811-2018
- 113.Левданский В.А., Кондрасенко А.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде// Химия растительного сырья. 2018. № 1. С. 29-36. DOI: 10.14258/jcprm.2018012268
- 114.Мацко Н.А., Харитонова М.Ю. Экономическое развитие. Поиск новой модели // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. №9 (специальный выпуск 43) С. 3-16. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-9-41-3-16
- 115.Микова Н.М., Фетисова О. Ю., Павленко Н.И., Чесноков Н.В. Изучение термического поведения органосольвентных лигнинов, выделенных из древесины пихты и осины// Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Том 26. № 4. С. 411-418 DOI: 10.15372/KhUR20180408
- 116.Патрушева Т.Н., Холькин А.И., Кирик С.Д., Михлин Ю.Л. Структурные исследования порошка Li-Fe-P-O, полученного экстракционно-пиролитическим методом // Химическая технология. 2018. Том 19. № 5. С. 194-198
- 117.Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Чудина А.И., Кузнецов Б.Н. Закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора// Химия растительного сырья. 2018.- № 4. С. 63-71. DOI: 10.14258/jcprm.2018044079
- 118.Тамбасов И.А., Воронин А.С., Евсевская Н.П., Волочаев М.Н., Фадеев Ю.В., Крылов А.С., Александровский А.С., Лукьяненко А.В., Абелян С.Р., Тамбасова Е.В. Структурные и термоэлектрические свойства оптически прозрачных тонких пленок на основе одностенных углеродных нанотрубок // Физика твердого тела. 2018. Т. 60 № 12. С. 2456-2462. DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46739.086
- 119.Фоменко Е.В., Акимочкина Г.В., Аншиц А.Г. Аэродинамическое выделение алюмосиликатных дисперсных узких фракций из летучей золы экибастузского угля и их характеристика // Международный научно-исследовательский журнал. 2018. № 12. С. 156-164. DOI: 10.23670/IRJ.2018.78.12.028
- 120.Харитонова М.Ю., Мацко Н.А. Логистическая модель для экспресс-оценки темпов воспроизводства минерально-сырьевой базы золота в России // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2018. №3. С.81-85. DOI 10.20403/2078-0575-2018-3-81-85
- 121.Чижов Ю. В., Маскадынов Л. Е., Рубайло А. И., Максимов Н. Г., Кондрасенко А. А., Джамбровская И. В. Исследование исходных жидких компонентов (мономеров) базисных акриловых пластмасс методом протонного магнитного резонанса // Клиническая геронтология. - 2018. - Т. 24. - № 3-4. - С. 78-84. DOI: 10.26347/1607-2499201803-04078-085
- 122.Чижов Ю.В., Маскадынов Л.Е., Рубайло А.И., Максимов Н.Г., Трухин М.Н. Изучение мономеров базисных акриловых пластмасс методом спектрофотометрии // Институт Стоматологии. 2018. Т.78., № 1. С. 108-109. https://instom.spb.ru/catalog/article/12015/

- 123.Шепелев И.И., Головных Н.В., Сахачев А.Ю., Жижаев А.М., Котлягин А.Г. Улучшение качества спека известняково-нефелиновой шихты путем ввода в нее гипсоангидритового техногенного сырья // Вестник ИрГТУ. 2018 Т. 22, №5. С.225-239. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-5-225-239
- 124.Шепелев И.И., Жижаев А.М., Сахачев А.Ю., Алгебраистова Н.К. Исследование твердофазных процессов при спекании известняково-нефелиновой шихты с техногенными добавками // Вестник ИрГТУ. 2018. Т. 22. №3. С.220-233. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-3-220-233
- 125.Шепелев И.Н., Сахачев А.Ю., Жижаев А.М., Дашкевич Р.Я., Головных Н.В. Извлечение ценных компонентов из алюмосиликатных техногенных материалов при получении глинозема способом спекания // Вестник ИрГТУ Т. 22., №4. С.203-214. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-4-202-214

Учебники, методические пособия

- 1. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Ясинский А.С. Методы физико-химических исследований металлургических систем и процессов. Методические указания к лабораторным работам: учебно-методическое пособие [Электронный ресурс] Электрон. дан. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 46 с. http://catalog.sfu-kras.ru/cgi-bin/irbis64r_14/cgiirbis_64.exe#page-title
- 2.Кузнецов Б.Н., Таран О.П. **Основы гетерогенного катализа и производство** катализаторов. Учебно-методическое пособие. Электронное издание. Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2018. 92 с. http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/71642

Публикации докладов и тезисов докладов на конференциях

- 1. Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Nasluzov V.A. **Palladium, silver and gold species at** stoichiometric and partially reduced ceria: a density functional study // Book of Abstracts, 3rd Conference «Fundamentals and applications of cerium dioxide in catalysis», June 25-27, 2018, Barcelona, P. 181-182
- 2.Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Pestunov A.V., Djakovitch L., Rataboul F. Development of green biorefinery of aspen wood, based on the use of solid catalysts. Book of Abstr. 4th Int. Symp. on the Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2018), Bilbao, Spain, July 9–11, 2018
- 3.Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Pestunov A.V., Kazachenko A.S. Catalytic conversion of mechanically activated aspen wood to liquid biofuels in supercritical ethanol. Book of Abstr. V Int. Conf. "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (FBMT-2018). Novosibirsk, June 25-28, 2018. P. 47
- 4.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. Catalytic peroxide fractionation processes for the green biorefinery of wood. Book of Abstr. 1-st Int. Conf. on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (RKMC 2018). Budapesht, Hangry, June 6-9, 2018. P. 19-20
- 5.Likhatskiy M., Mikhlin Yu. A study of pre-nucleation intermediary structures arising in the reaction of H₂PtCl₆ with sodium sulfide // Book of Abstracts. Budker INP. Synchrotron and Free electron laser radiation: generation and application (SFR-2018). June 25-28, 2018. Novosibirsk, 2018. P.36-37
- 6.Mikhailenko M.A., Pankrushina N.A., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A., Shakhtshneider T.P. Effect of mechanical treatment on microwave-assisted synthesis of supramolecular complexes of betulin diacetate with arabinogalactan // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. The Book of Abstracts of the V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies". 25-28 June 2018, Novosibirsk, Russia. Novosibirsk: NSU Publishing center, 2018. P. 154
- 7.Mikhailovskaya A.V., Myz S.A., Mikhailenko M.A., Kuznetsova S.A., Shakhtshneider T.P. Mechanochemical synthesis of cocrystals of betulin //Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. The Book of Abstracts of the V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies". 25-28 June 2018, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: NSU Publishing center, 2018. – P. 152
- 8.Mikhlin Y., Vorobyev S., Tomashevich Y., Saikova S., Romanchenko A., Likhatski M., Erenburg S., Trubina S. Application of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy techniques for studies on metal-deficient sulfide surfaces// In: S. Fiore (Editor). III International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials MMS 2018. Bari, Italy, July 24-26, 2018 C. 62
- 9.Mikhlin Yu., Likhatskiy M., Romanchenko A., Tomashevich Ye., Vorobyev S., Bayukov O., Volochaev M. XAFS, XPS, and Mossbauer spectroscopy studies of valleriite, nanocomposite mineral and a prototype for new low-dimensional chalcogenide materials // Book of Abst. Budker INP. - Synchrotron and Free electron laser radiation: generation and application (SFR-2018). June 25-28, 2018, Novosibirsk, 2018. P.30-31
- 10.Mikhlin Yu.L., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Karacharov A.A., Likhatski M.N., Tomashevich Ye.V. and Saikova S.V. Insights into nanoscale phenomena on the sulfide mineral surfaces related to flotation and leaching. //Abstracts of the XXIX International Mineral Processing Congress. – Moscow, 17-21 September, 2018. - P. 98
- 11.Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Kaskevich E.S., Kuznetsov P.N. Influence of activation on physical chemical and catalytical properties of Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts // Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining. III Scientific-Technological Symposium (STS-III) (April 16-20, 2018, Lyon, France) [Electronic resource] : Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS Novosibirsk : BIC, 2018. 1 electronic optical disc (CD-R). ISBN 978-5-906376-20-6. P. 220
- 12.Shakhtshneider T.P., Mikhailenko M.A., Drebushchak V.A., Drebushchak T.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A.. Effect of ball-milling on preparation of composites complexes of betulin and betulin diacetate with polyethylene glycol //Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. The Book of Abstracts of the V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies". 25-28 June 2018, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: NSU Publishing center, 2018. – P. 153
- 13.Акимочкина Г.В., Кушнерова О.А., Фоменко Е.В. Одностадийное аэродинамическое разделение зол-уноса кузнецкого и экибастузского угля // Сборник материалов XIX Всероссийского симпозиума с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях» посвященный памяти Рема Григорьевича Хлебопроса, г. Красноярск, 20-23 августа 2018 г. С. 12-15
- 14.Акимочкина Г.В., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. Исследование проницаемости стеклокристаллической оболочки ценосфер сетчатой структуры в отношении гелия и неона // Сборник материалов четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва, 27-30 ноября 2018 г. – Т. 3. – С. 228-232
- 15.Анциферова С.А., Бондаренко Г.Н., Гуревич Ю.Л., Жижаев А.М., Маркосян С.М., Теремова М.И., Тимошенко Л.И. Обогащение руд, содержащих цветные и благородные металлы, с использованием микроорганизмов // Сборник докладов X Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. – C.1628-1636
- 16.Анциферова С.А.. Суворова О.Н. Активация сфалерита в условиях флотации сульфгидрильным собирателем и депрессии гуматным реагентом // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. – С.1671-1676

- 17.Белаш М. Ю., Веприкова Е. В. Получение, изучение и свойства фосфор-калийных биокомпозитных удобрений на основе древесной коры. Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 4-7
- 18.Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Рюмин А.И. Возможности использования автоклавных процессов в химии и технологии благородных металлов // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2018, 10-14 сентября, Красноярск – С. 1570-1576
- 19.Белоусов О.В., Белоусова Н.В., Гризан Н.В., Большакова О.В. Получение высокодисперсных порошков никеля и кобальта // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» XII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». 2018, 10-14 сентября, Красноярск С. 1420-1423
- 20.Борисов Р.В. Растворение порошков иридия в гидротермальных условиях // Конференция молодых ученых ИХХТ СО РАН – С. 8-11
- 21.Борисов Р.В., Белоусов О.В. Гидротермальное осаждение благородных металлов на высокопористых углеродных и оксидных носителях // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» XII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». 2018, 10-14 сентября, Красноярск С. 1586-1591
- 22.Брагин В.И., Борисов Р.В., Плотникова А.А., Усманова Н.Ф. Особенности нахождения и подвижность золота в хвостах ЗИФ // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» ХІІ Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». 2018, 10-14 сентября, Красноярск –С. 1706-1710
- 23.Брагин В.И., Плотникова А.А. Удаление цинка из фабричного свинцового концентрата // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. С.1665-1667
- 24.Верпекин В.В. Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами. Ожидаемый и аномальный пути протекания // XXI Конференция молодых ученых ФИЦ "КНЦ" СО РАН, 2018. С. 7
- 25.Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю., Тихонов А.Я. Экстракция серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитио-фосфиновой кислоты в смеси с органическими кислотами // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» ХІІ Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». 2018, 10-14 сентября, Красноярск С. 1577-1579
- 26.Евсевская Н.П. Исследование кинетики и механизма анионообменного синтеза In(OH) 3 с помощью анионита AB-17-8 // Конференция молодых ученых ИХХТ СО PAH – C. 16-17
- 27.Евсевская Н.П., Пикурова Е.В., Сайкова С.В. Исследование кинетики и механизма анионообмнного синтеза In(OH)₃ с помощью анионита AB-17-8 // Сборник тезисов XXI Конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, 25 апреля 2018 г. г. Красноярск. С. 15
- 28. Зашихин А.В., Свиридова М.Л. Выщелачивание и фракционирование золота гуминовыми препаратами // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. – С.1693-1695
- 29.Зимонин Д.В. Редокс-свойства моно- и биядерных комплексов родия с хелатными лигандами // Конференция-конкурс молодых ученых ИХХТ СО РАН, 2018. С. 20-23

- 30.Казаченко А. С., Васильева Н. Ю. Изучение состава и строения сульфатированного этаноллигнина пихты. Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 22-26
- 31.Карасев С.В. Исследование высокодисперсных частиц, образующихся при измельчении сульфидных руд цветных металлов Красноярского края // Конференция молодых ученых ИХХТ СО РАН- С. 26-29
- 32.Карачаров А.А., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. Исследование условий образования поверхностных газовых нано и микроструктур и их роли в процессах на гидрофобных поверхностях // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» ХІІ Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». 2018, 10-14 сентября, Красноярск С. 1224-1225
- 33.Киршнева Е. А., Пикурова Е. В., Евсевская Н. П., Пантелеева М. В., Сайкова С. В. Синтез порошка железо-гадолиниевого граната с применением реакционно-анионообменного синтеза // XI Межрегиональная научно-практическая конференция "Химическая наука и образование Красноярья" им. Д.И. Менделеева, г. Красноярск, 17-18 мая 2018 года. С.79-83
- 34.Киршнева Е.А., Пикурова Е.В., Сайкова С.В. Реакционно-анионообменный синтез порошка феррит-граната гадолиния Gd₃Fe₅O₁₂ / XV Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук» Россия, Томск, 24–27 апреля 2018 г. –С. 144-146
- 35.Киршнева, Е.В. Пикурова, М.В. Пантелеева, С.В. Сайкова, А.С. Самойло Применение реакционно-анионообменного метода для синтеза порошка железогадолиниевого граната // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - ХІІ Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2018, 10-14 сентября, Красноярск – С. 1403-1407.
- 36.Кузнецов Б.Н. Интегрированные процессы каталитической деполимеризации возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы. Вторая Школа молодых ученых «Глубокая переработка углеводородного сырья: теоретические и прикладные аспекты», посвященной памяти академика С.Н. Хаджиева. Москва, ИНХС РАН, 3–4 декабря 2018 г.
- 37.Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Казаченко А.С., Лутошкин М.А., Ратабоул Ф., Дьякович Л. Новые методы получения малотоннажных химических продуктов из биомассы лиственницы. Тез. докл. XXXI Международной конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Реактив-2018), Минск, Беларусь, 2-4 октября 2018 г. С. 7
- 38. Кузнецов П.Н., Обухова А.В., Бурюкин Ф.А., Кузнецова Л.И. Состав и свойства пекоподобных продуктов, терморастворения каменного угляв технических пастообразователях // VII Международный российско-казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса». - 7-10 октбря 2018, г. Кемерово. - С.66
- 39.Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Экстракция галогенидов скандия смесями трибутилфосфата и молекулярного йода // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - ХІІ Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2018, 10-14 сентября, Красноярск – С. 1391-1395
- 40.Кутихина Е.А. Алюмосиликатные микросферы летучих зол прекурсоры микроисточников радиоактивного излучения для ядерной медицины // Материалы XIX Международной практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 21-24 мая 2018 г. С. 87-89

- 41.Кутихина Е.А., Черных Я.Ю., Верещагина Т.А. Гидротермальный синтез анальцима и композита ZrO₂-анальцим на основе ценосфер летучих зол // Тезисы 8-ой Всероссийской цеолитной конференции, г. Уфа, 18-20 июня 2018 г. С. 60-61
- 42.Левданский А. В., Левданский В. А., Кондрасенко А. А. Новый экологически безопасный способ получения сульфатов ксилана. Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 22-26
- 43.Маляр Ю.Н. Молекулярно-массовые характеристики органосольвентных лигнинов // Сб. тр. XXI Конференции молодых учёных Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», 25 апреля 2018 г. С. 18
- 44.Маляр Ю.Н. Разработка методики определения молекулярной массы органосольвентных лигнинов с помощью гель-проникающей хроматографии // Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 36-40
- 45.Маркосян С.М., Анциферова С.А., Тимошенко Л.И., Суворова О.Н. Флотационносорбционные свойства гуматного реагента по отношению к минералам железа в составе сульфидных руд цветных металлов // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. – C.1687-1691
- 46.Мирошникова А. В., Барышников С. В., Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г. Влияние боратосодержащих катализаторов на конверсию этаноллигнина древесины сосны. Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 34-38
- 47.Михайлов А.Г., Вашлаев И.И., Харитонова М.Ю., Свиридова М.Л. Изменчивость геохимических фазовых состояний цветных и благородных металлов техногенных отходов обогащения Норильского промышленного узла // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. С.1711-1716
- 48.Михайловская А.В., Мызь С.А., Кузнецова С.А., Шахтшнейдер Т.П. Синтез смешанных кристаллов бетулина с адипиновой кислотой с помощью механохимических методов // Материалы 4-ой международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», Алматы, Казахстан, 12-13 апреля 2018 г. - С. 7
- 49.Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Романченко А.С., Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Воробьев С.А. Современные методы исследования поверхности, межфазных границ и механизмов гидрометаллургических и обогатительных процессов // Сборник докладов X Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» -XIV конференция «Золото Сибири». – 2018, 10-14 сентября, Красноярск – 1278-1279
- 50.Мулагалеев Р.Ф., Соловьев Л.А., Зайцева Ю.Н., Кирик С.Д. Молекулярные и полимерные ацетатные соединения палладия // Сборник тезисов докладов одиннадцатого Международного конгресса «Цветные металлы и минералы» Красноярск, 10-14 сентября 2018, с. 1604-1612
- 51.Овчинников Д.В., Еремина А.Д., Овчинников С.Д., Кладько Ю.В. Потенциал оптической плотности древесины в дендроклиматологии // XIII Всероссийская с международным участием научно-практическая конференция "География и геоэкология на службе науки и инновационного образования"; г. Красноярск; 2018 г., выпуск 13. С. 68-70

- 52.Пестунов А. В., Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В. Термическая конверсия древесины осины в сверхкритическом этаноле в присутствии высококремнеземистых цеолитных катализаторов. Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 38-40
- 53.Петерсон С.А., Евсевская Н.П., Эдельман И.С. Магнитооптика наночастиц Dy₃Fe₅O₁₂, синтезированных с помощью метода анионообменного осаждения// Материалы 24 Всероссийской конференции студентов-физиков и молодых ученых, 31 марта- 7 апреля 2018, Томск - С. 242-243
- 54.Пикурова Е.В., Евсевская Н.П., Сайкова С.В. Влияние типа противоиона анионита AB-17-8 на анионообменное осаждение гидроксида индия (III) // Сборник докладов X Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2018, 10-14 сентября, Красноярск – С. 1400-1402
- 55. Сахачев А.Ю., Шепелев И.И., Жуков Е.И., Немчинова Н.В., Дашкевич Р.Я., Жижаев А.М., Головных Н.В., Александров А.В. Перспективы применения техногенных сырьевых добавок в глиноземном производстве / Сборник докладов десятого международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 10-14 сентября 2018 года. Электрон. текст. Красноярск: Научно-инновационный центр, 2018. С.136-140
- 56.Скрипников А.М., Яценкова О.В. Получение биоэтанола путем интеграции каталитических процессов кислотного гидролиза и пероксидной делигнификации древесины осины. Сб. тр. Конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, ИХХТ СО РАН, 27 марта 2018 г. С. 43-48
- 57.Сурсякова В.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. Определение термодинамических характеристик комплексообразования растворимых в воде производных бетулина с гидроксипропил-β- и γ-циклодекстринами методом капиллярного электрофореза // Тезисы докладов XIII Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» г. Суздаль, 1-6 июля 2018 г. С. 219
- 58.Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л. Возможности и перспективы создания нового процесса переработки древесины в продукты малотоннажной химической технологии//Материалы VI Международного симпозиума им. Б.Н. Уголева «Синтез, свойства и качество древесины-2018», 10-16 сентября 2018 г., Красноярск 2018, с.192-196
- 59.Тимошенко Л.И., Анциферова С.А., Маркосян С.М., Суворова О.Н. Использование гуматного реагента при флотационном обогащении сульфидных руд цветных металлов // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. С.1652-1656
- 60.Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Меркулова Е.Н., Жижаев А.М. **Формы обнаружения золота в техногенном сырье хвостохранилища** // Сборник докладов Х Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск: 2018. С.1718-1721
- 61. Чистяков Д.И., Сайкова С.В., Пикурова Е.В. Синтез магнитных наночастиц никеля с углеродной оболочкой // Сб. тезисов докл. XVII Всероссийской молодежной научойя конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». Санкт-Петербург, 4-6 декабря 2018 г. С.172
- 62.Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Казаченко А.С., Мирошникова А.В., Пестунов А.В., Кузнецов Б.Н., Лавренов А.В., Дьякович Л. Каталитическая конверсия лигнина древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола. Тез. докл. XXXI Международной конф. «Химические реактивы, реагенты и

процессы малотоннажной химии» (Реактив-2018), Минск, Беларусь, 2-4 октября 2018 г. С. 54

Патенты

- 1. Патент РФ № 2641758 МПК С08Н, С07G 1/00 (2011.01). Способ сульфатирования органосольвентного лигнина/ Васильева Н.Ю., Левданский В.А., Скворцова Г.П., Казаченко А.С., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2017109263/05, заявл. 20.03.2017; опубл. 22.01.2018. Бюл. № 3
- Патент РФ № 2645503 МПК C08L 9/00, C08L 23/06, C08К 3/04, B04C 5/085 (2006.01). Резинополимерный материал для внутренней футеровки гидроциклонов / Попова О.Е., Гаврилов Ю.Ю., Парков Д.В.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). - № 2016147287/02, заявл. 01.12.2016; опубл. 21.02.2018. Бюл. № 6
- Патент РФ № 2649443. МПК С01G 51/00, С01G 49/00, С01В 13/36, С30В 29/26 2006.01). Способ получения субмикронных порошков феррита кобальта/ Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пашков Г.Л.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). - № 2017113577/05, заявл. 19.04.2017; опубл. 03.04.2018. Бюл. № 10
- Патент РФ № 2657427. МПК А61К 36/15, В01D 11/02, А61К 129/00 (2006.01). Способ комплексной переработки коры лиственницы / Левданский В.А., Судакова И.Г., Левданский А.В., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). - № 2017125882/15, заявл. 18.07.2017; опубл. 13.06.2018. Бюл. № 17
- 5. Патент РФ № 2658838. МПК С07Ј 63/00, С07Ј 71/00, С07Ј 75/00 (2006.01). Способ получения сукцината аллобетулина / Левданский А.В., Кондрасенко А.А., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2018106775/04(010456); заявл. 22.02.2018; опубл. 25.06.2018. Бюл. № 18
- 6. Патент РФ № 2660560. МПК А61К 31/715, А61К 33/34 (2006.01). Способ получения медьсодержащих производных арабиногалактана / Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2017109310/15, заявл. 20.03.2017; опубл. 06.07.2018. Бюл. № 19
- 7. Патент РФ № 2665576. МПК С07G 1/00, С08Н 7/00 (2011.01). Способ сульфатирования органосольвентного лигнина/ Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Скворцова Г.П., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU).-№ 2018114350/04, заявл. 18.04.2018; опубл. 31.08.2018. Бюл. №25
- Патент РФ № 2665578. МПК С07Ј 63/00, С07Ј 75/00 (2006.01). Способ получения дициннамата бетулина/ Левданский А.В., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). - № 2018115889/04, заявл. 26.04.2018; опубл. 31.08.2018. Бюл. №25
- Патент РФ № 2671161. МПК В27К 5/00, С07С 47/56, С07С 47/575, С07С 47/58, С07С 51/00 (2006.01). Способ химической переработки древесины/ Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Черняк М.Ю., Морозов А.А., Тарабанько Н.В.. Смирнова М.А., Дубынин Е.В., Боярчук Д.В.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, (RU). № 2017141322/04, заявл. 27.11.2017; опубл. 29.10.2018. Бюл. № 31
- Патент РФ № 2672895. МПК В03D 1/02, В03D 1/014, В03D 101/04 (2006.01). Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд/ Тимошенко Л.И., Малышева С.Ф., Маркосян С.М., Белогорлова Н.А.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). - № 2017143742/03, заявл.13.12. 2017; опубл. 20.11.2018. Бюл. № 32
- 11. Патент РФ № 2673751. МПК С05D 1/02, С05В 17/00, С05G 1/00 (2006.01). Способ получения фосфорнокалийных удобрений на основе древесной коры/ Веприкова Е.В., Белаш М.Ю., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В.; патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU)., № 2018106772/10, заявл. 22.02.2018; опубл. 29.11.2018. Бюл. № 34