МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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 2019

Красноярск 2020

Печатается по решению Ученого совета ИХХТ СО РАН.
Подготовлено на основании отчета о научной и научно-организационной деятельности за 2019 год, утвержденного Ученым советом 26 декабря 2019 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

СВЕДЕНИЯ ОБ ИНСТИТУТЕ, НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	5
НАУЧНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ	6
РУКОВОДСТВО ИНСТИТУТА	7
УЧЕНЫЙ СОВЕТ	7
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПРОЕКТАМ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	8
ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	15
ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК на 2013-2020 годы ***Проект V.44.1.7. Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы***	16
Проект V.45.3.3. Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами	37
Проект V.46.1.1. 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	91
Проект V.46.4.2. 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	142
Проект V.46.4.3. 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	189
ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СО РАН II.1 на 2018-2020 годы ***Проект № 64 Формы нахождения благородных металлов в сульфидных рудах разного генезиса: минералого-геохимические исследования, эксперимент, приложение к технологиям извлечения*** ***Блок 3 Образование и характеристики наночастиц халькогенидов благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd) в водных средах***	230

ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ	
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РНФ	235
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РФФИ	243
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	260
СВЯЗИ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКОЙ	262
Договоры о сотрудничестве	262
Научно-образовательные центры	263
Базовые кафедры	264
Совместные лаборатории	266
Научная школа	266
Базовая школа РАН	267
Популяризация научных знаний	267
Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность	268
СВЯЗИ С НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМИ ИНСТИТУТАМИ	271
СВЯЗИ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ПРЕДПРИЯТИЯМИ	272
КОНФЕРЕНЦИИ, НАУЧНЫЕ СЕМИНАРЫ, ШКОЛЫ	272
ПРИБОРНЫЙ ПАРК	276
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ УЧЕНОГО СОВЕТА	277
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА	277
АСПИРАНТУРА	278
УЧАСТИЕ В СОВЕТАХ, ЭКСПЕРТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	278
ЧЛЕНСТВО В РЕДКОЛЛЕГИЯХ ЖУРНАЛОВ	280
ПРЕМИИ И НАГРАДЫ	280
ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ РАБОТА	281
ЕЖЕГОДНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ	282
Объемы финансирования исследований	282
Проекты государственного задания	283
Проекты дополнительного финансирования	283
Сведения о кадровом составе	287
Наукометрические показатели	287
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2019	288

СВЕДЕНИЯ ОБ ИНСТИТУТЕ, НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

ИХХТ СО РАН (далее 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 Министерства науки и высшего образования от 25 июля 2018 года № 387 и Положением об Институте химии и химической технологии СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденного директором ФИЦ КНЦ СО РАН 15.10.2018 г.

Научно-методическое руководство деятельностью Института осуществляет РАН в части формирования программы развития Института, формирования государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) и осуществления оценки научной деятельности. Институт входит в состав Объединенного Ученого совета по химическим наукам СО РАН.

Институт обладает квалифицированными научными и инженерно-техническими кадрами. По состоянию на 01.01.2020 г. численность работников Института составляет 209 человек, в т.ч. 104 научных сотрудника, из них 16 докторов, 65 кандидатов наук. В аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН по специальностям Института обучается за счет бюджетных средств 16 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.

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.**

- **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 состава микросферических 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., проф. РАН О.П. Таран)

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 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.

РУКОВОДСТВО ИНСТИТУТА

Директор д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Заместители директора по научной работе:

д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Заместитель директора по общим вопросам А.В. Мостовой

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

УЧЕНЫЙ СОВЕТ

Ученый совет утвержден Приказом ФИЦ КНЦ СО РАН от 10.09.2018 № 111 а/х, с изменениями Приказы ФИЦ КНЦ СО РАН от 19.09.2018 №118 а/х и от 29.11.2018 № 158 а/х) в составе**:**

Таран Оксана Павловна, д.х.н., проф. РАН, 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.

Фоменко Елена Викторовна, к.х.н.

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н.

Шор Елена Александровна, к.х.н.

ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПРОЕКТАМ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ

Электрофоретическое определение констант устойчивости комплексов эфирных производных бетулина с гидроксипропил-γ-циклодекстрином

Методом капиллярного электрофореза исследовано комплексообразование эфирных производных бетулина, 3,28-дифталата бетулина (ДФБ) и 3,28-дисукцината бетулина (ДСкБ), с (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстрином (ГП-γ-ЦД) (рис. 1). Найдено, что комплексообразование является достаточно сильным и комплексы кинетически лабильны. Из зависимостей эффективной электрофоретической подвижности от концентрации ГП-γ-ЦД в фоновых электролитах определены логарифмы констант устойчивости исследованных комплексов: 7.27 ± 0.05 и 6.77 ± 0.08 при 25 °С для ГП-γ-ЦД комплексов ДФБ и ДСкБ, соответственно. Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина с применением (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстрина для повышения биодоступности этих фармакологически активных соединений.

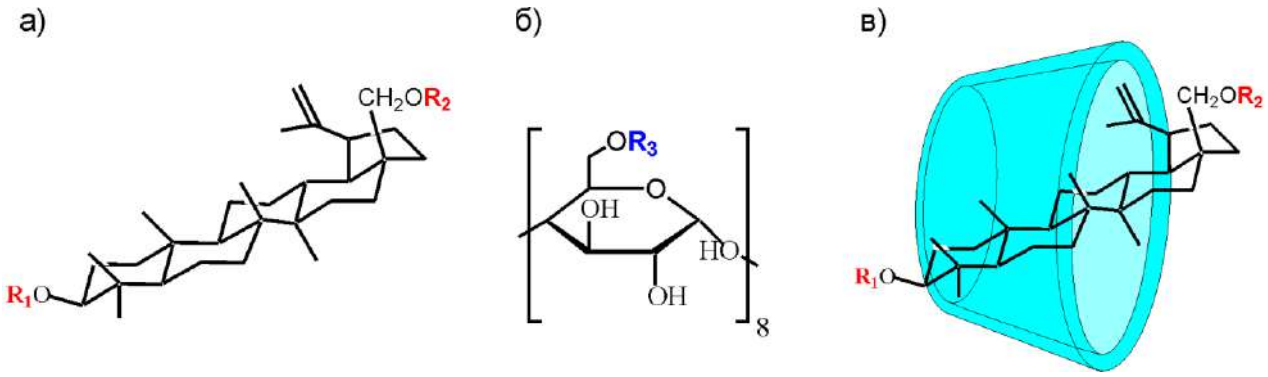


Рисунок 1 - Структурные формулы исследованных эфирных производных бетулина (а), ГП-γ-ЦД (б) и возможная схема комплекса включения производных бетулина с ГП-γ-ЦД (в). R_1, R_2 = -COC_6H_4COOH для 3,28-ди-о-фталата бетулина, R_1, R_2 = -$COCH_2CH_2COOH$ для 3,28-дисукцината бетулина, R_3 = H или –$CH_2CHOHCH_3$ (средняя степень замещения 0.6)

Публикации:

Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. **Thermodynamic parameters for the complexation of water-insoluble betulin derivatives with (2-hydroxypropyl)-γ-cyclodextrin determined by phase-solubility technique combined with capillary zone electrophoresis //** Electrophoresis. - 2019. - V.40, Is. 12-13. - С. 1656-1661.

Сурсякова В.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. **Электрофоретическое определение констант устойчивости комплексов эфирных производных бетулина с гидроксипропил-γ-циклодекстрином//** Тезисы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. г. Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г. Т.1. - С. 451.

Авторы: к.х.н., Сурсякова В.В., д.х.н. Левданский В.А., д.х.н. Рубайло А.И.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7.

Разработка методики синтеза мезопористого углерода с оксидами металлов (Co, Ni)

Структурные характеристики SBA-15 -темплата для синтеза мезопористого углерода СМК-3, оказывают ключевое влияние на свойства получаемой реплики. Экспериментально изучено влияние фторид-ионов в реакционной среде на разных стадиях синтеза SBA-15 на структурные параметры конечного продукта. Добавление фторида аммония в узком концентрационном интервале на стадии первичного осаждения SBA-15 приводит к увеличению скорости формирования материала и сокращению длительности периода выстраивания высокоорганизованной мезоструктуры. Фториды, введенные в реакционную среду на стадии гидротермальной обработки, обеспечивают эффективную стабилизацию силикатной мезоструктуры и вызывают перестройку системы микропор. Микропоры сливаются в относительно крупные микропоры внутри силикатной стенки (рисунок 1), которые по причине высокого соотношения диаметра этой поры к её длине практически не регистрируются специализированными методами (t-plot или α-S). Добавление фторида приводит к уменьшению толщины стенок кремнезёма и увеличению диаметра мезопор и параметра ячейки конечного продукта.

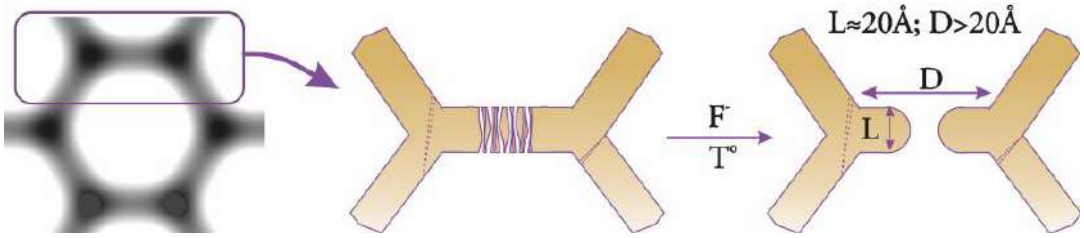


Рисунок 1 - Схема формирования слитых микропор внутри силикатной стенки

Углеродные реплики, полученные на основе SBA-15 с укрупненными каналами внутри силикатной стенки, лучше сохраняют свою структуру и являются перспективными материалами для электродов электрохимических конденсаторов, что и было продемонстрировано на примере углеродных материалов СМК-3 с включением оксидов металлов (Co, Ni и Cu). Структура полученных материалов исследована методами рентгеновской дифракции, газовой адсорбции, ПЭМ.

Установлено, что мезоструктура после внедрения металлов полностью сохраняется. Металлы присутствуют в виде оксидов (CoO, NiO, CuO, Cu_2O). Электрохимические характеристики исследованы в водных электролитах 1M KCl и 1M KOH. Импрегнирование оксидов металлов приводит к увеличению удельной ёмкости мезопористого углеродного материала примерно на 30% (от 111 до 156 Ф/г) в среде 1M KOH (рисунок 2).

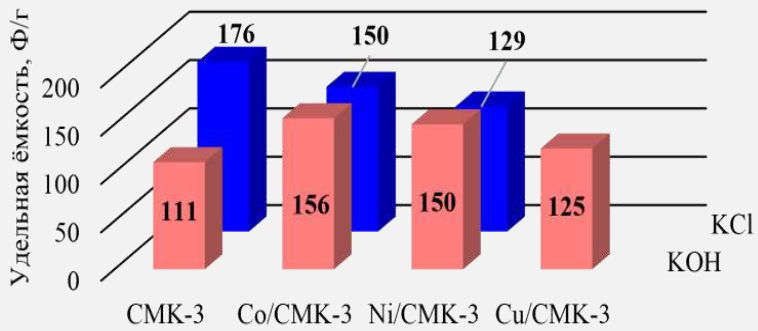


Рисунок 2 - Удельная ёмкость образцов с различными металлами в 1M растворах KCl и KOH

Публикации:
Parfenov V.A. et al. //Materials Chemistry and Physics. - 2019. -V. 232. -P. 193-199
Зайцева Ю.Н. и др. // Журнал СФУ, Химия. - 2019. - Т.13., №3. - С. 395-404.

Авторы: к.х.н. Новикова С.А., к.х.н. Парфёнов В.А., к.х.н. Зайцева Ю.Н.

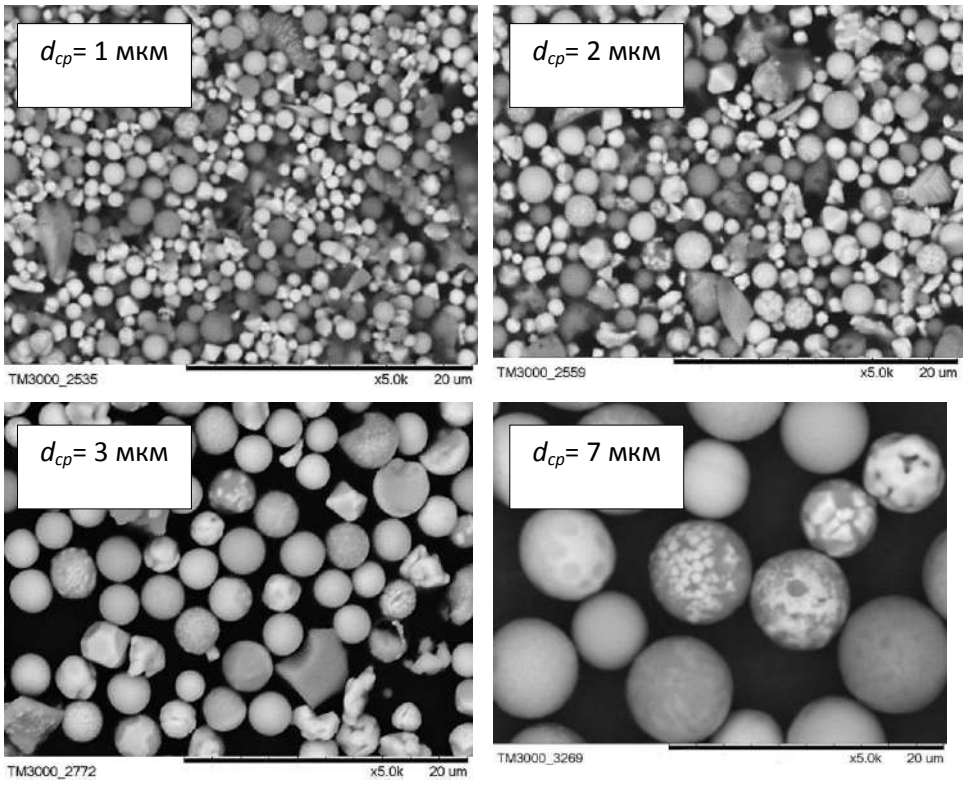
Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7.

Физико-химическая характеристика узких фракций дисперсных микросфер системы $FeO–SiO_2–Al_2O_3$

Впервые из дисперсных фракций золы-уноса выделены фракции магнитных микросфер (*ферросфер*) с узким распределением частиц по размеру $d_{ср}$ – 1, 2, 3, 7 мкм.

Сумма основных компонентов химического состава узких фракций ферросфер достигает 95-96 мас. %, в том числе Fe_2O_3 – 57-60, SiO_2 – 25-28, Al_2O_3 – 10-12 мас. %; фазовый состав включает кристаллические железосодержащие фазы, среди которых Fe-шпинель, α-Fe_2O_3 и ε-Fe_2O_3, а также муллит, кварц и стеклофазу. С ростом $d_{ср}$ от 1 до 7 мкм в химическом составе фракций ферросфер наблюдается увеличение содержаний Fe_2O_3 в указанном диапазоне концентраций. В фазовом составе с ростом $d_{ср}$ от 3 до 7 мкм увеличивается доля стеклофазы с 39 до 45 мас. %, для железосодержащих фаз наблюдается уменьшение концентрации ε-Fe_2O_3 с 14 до 9 мас. %, незначительное увеличение α-Fe_2O_3 с 3 до 4 мас. % при неизменном содержании Fe-шпинельной фазы на уровне 40 мас. %.

Благодаря составу, строению и уникальным свойствам, дисперсные магнитные микросферы перспективны для создания микросферических композитных сорбентов со структурой «ядро–оболочка», магнитных носителей, аффинных сорбентов и биосенсоров.



СЭМ-снимки узких фракций дисперсных ферросфер

Публикации:

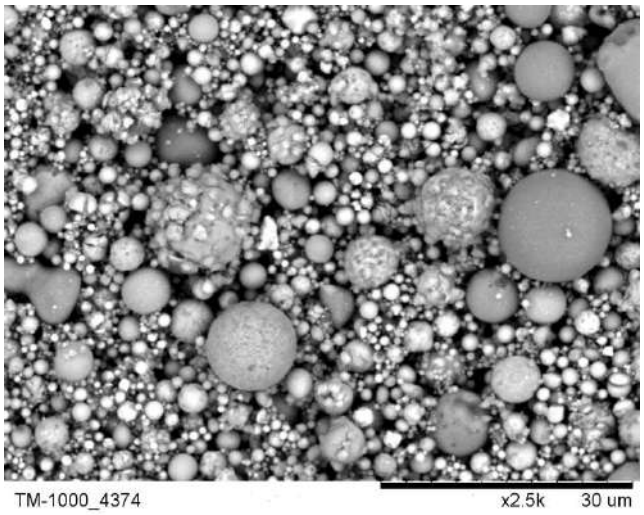
Fomenko E.V., Anshits N.N., Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Kukhtetskiy S.V., Anshits A.G. **Separation of non-magnetic fine narrow fractions of PM_{10} from coal fly ash, their characteristics and mineral precursors** // Energy and Fuels. – 2019. – V. 33. – I. 4. – P. 3584-3593.

Авторы: к.х.н. Фоменко Е.В., Аншиц Н.Н., Кушнерова О.А., Акимочкина Г.В., к.т.н. Жижаев А.М., д.х.н. Аншиц А.Г.

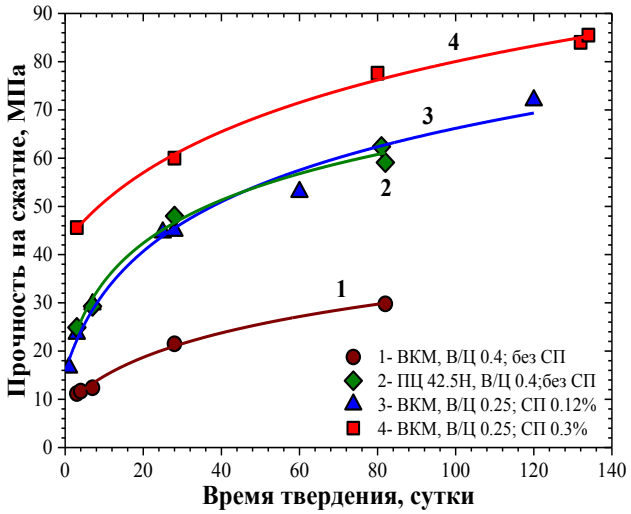
Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3.

Высокопрочный композитный материал на основе тонкодисперсной фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$

Впервые на основе тонкодисперсной зольной фракции микросфер с d_{90}– 10 мкм, содержащей CaO – 40, SiO_2 – 25, Al_2O_3 – 8, Fe_2O_3 – 14 мас. %, кристаллические Ca-содержащие фазы $Ca_2Fe_xAl_yO_5$ – 17, $Ca_3Al_2O_6$ – 10, $CaSO_4$ – 7, $CaCO_3$ – 5, CaO – 4 мас. % и стеклофазу – 42 мас. %, получен бесцементный высокопрочный композитный материал (ВКМ). Для достижения однородного диспергирования микросфер в жидкой фазе, улучшения текучести при более низком отношении «вода/цементирующий материал» (В/Ц) и, как следствие, повышения прочности композитного материала использован поликарбоксилатный суперпластификатор (СП) Melflux 5581F.



СЭМ-снимок тонкодисперсной фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$



Зависимость прочности образцов композитного материала от времени твердения

Лучшими прочностными характеристиками 45–84 МПа при различных временах твердения обладает композитный материал, полученный с добавкой 0,3 мас. % СП Melflux 5581F при низком соотношении В/Ц = 0,25, что существенно превышает значения прочности на сжатие для образцов на основе портландцемента ПЦ 42.5Н – 24–66 МПа. Установлено, что высокая прочность композитного материала в процессе гидратационного твердения обусловлена образованием тонкой смеси кристаллических фаз: эттрингит $3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$, гидраты карбоалюминатов кальция $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0,5}·4H_2O$ и $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3·5H_2O$ с низкой степенью кристалличности, гидросиликаты кальция скрытокристаллической структуры.

Публикации:

Sharonova O.M., Kirilets V.M.,Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. **Phase composition of high strength binding material based on fine microspherical high-calcium fly ash //** Construction and Building Materials. – 2019. – V. 216. – P. 525-530.

Sharonova O.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. **The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material //** Magazine of Civil Engineering. – 2019. – V. 91, I.7. – P. 60-72.

Авторы: к.х.н. Шаронова О.М., к.х.н. Кирилец В.М., Юмашев В.В., Соловьев Л.А., д.х.н. Аншиц А.Г.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3.

Получение и исследование свойств твердых экстрагентов (ТВЭКС) на основе смесей трибутилфосфата и молекулярного йода для извлечения скандия

Получен ТВЭКС для сорбционного извлечения металлов смешиванием гранулированного макропористого полистирола, сшитого дивинилбензолом (сорбент MN202 Purolite), с трибутилфосфатом и молекулярным йодом. Продукт устойчив в эксплуатации, а потери дорогостоящего йода с водными растворами незначительны (рисунок 1).

Сорбент перспективен для выделения скандия из хлоридных растворов сложного состава. Металл извлекается с высокой эффективностью из водных растворов, содержащих высаливатели – хлориды слабо сорбирующихся металлов. Его десорбция достигается обработкой сорбента водой. Процесс протекает по гетерогенной реакции (1) с образованием смешанных хлоридно-йодных комплексов.

$$Sc^{3+}_{(в)} + 3Cl^{-}_{(в)} + L_{(тв)} + 2L{\cdot}I_{2(тв)} \leftrightarrow [ScL_3Cl_2]^{+}[Cl(I_2)_2]^{-}_{(тв)} \qquad (1)$$

Величина коэффициентов распределения скандия в присутствии солей РЗМ достигает 30, а коэффициент разделения скандий/лантаноиды составляет 1000 и более (рисунок 2), что позволяет использовать ТВЭКС для извлечения скандия из растворов и пульп солянокислого выщелачивания редкоземельного сырья.

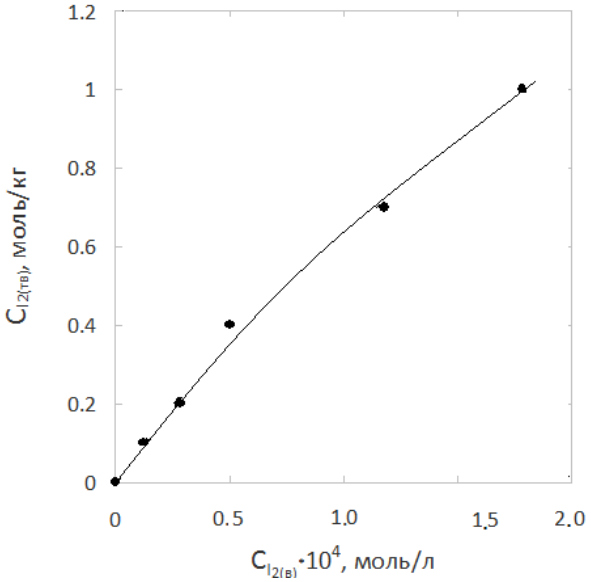


Рисунок 1 – Изотерма сорбции молекулярного йода полимерным сорбентом, пропитанным ТБФ ($C_{ТБФ}$= 65%)

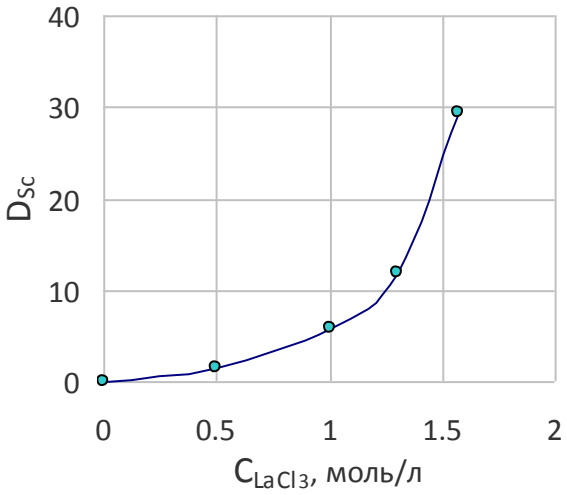


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента распределения (D_{Sc}) скандия при сорбции ТВЭКС-ом на основе ТБФ и йода от концентрации $LaCl_3$ в водном растворе: $C_{ScCl3исх}$ = 0,02 моль/л, C_{I2} = 0,5 моль/кг

Публикации:

Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Патент РФ №2624314. **Способ извлечения скандия из хлоридных растворов**

Авторы: д.х.н. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А., к.х.н. Гудкова Н.В.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1.

Роль двойного электрического слоя во взаимодействии целлюлозы с твёрдыми кислотными катализаторами гидролиза

Теоретически изучена возможная роль двойного электрического слоя (ДЭС), возникающего при гидролизе целлюлозы на твёрдых кислотных катализаторах.

Вычисленная концентрация протонов в диффузном слое достаточна для гидролиза без прямого контакта поверхностей. В случае сильнокислых (сульфированных) катализаторов протонирование целлюлозы протонами ДЭС вызывает её притяжение к полианиону катализатора (т.е., втягивание субстрата в концентрированный диффузный слой). По расчётам слабокислые катализаторы (окисленные угли) такого притяжения не вызывают. Теория о притяжении целлюлозы к катализатору подтверждается литературными данными об экспериментах, в которых окисленные угли могут гидролизовать целлюлозу только при интенсивном перемешивании, а в случае сульфированных катализаторов перемешивание не требуется.

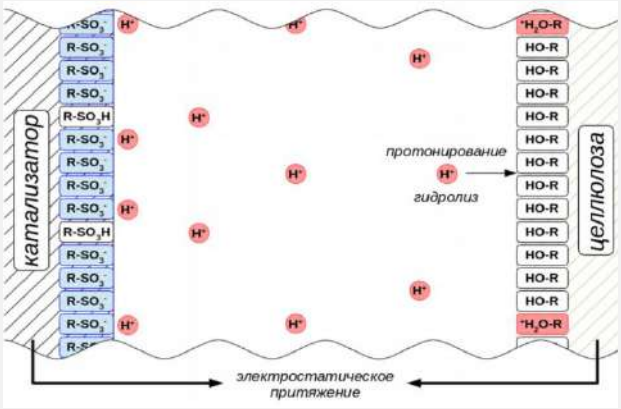
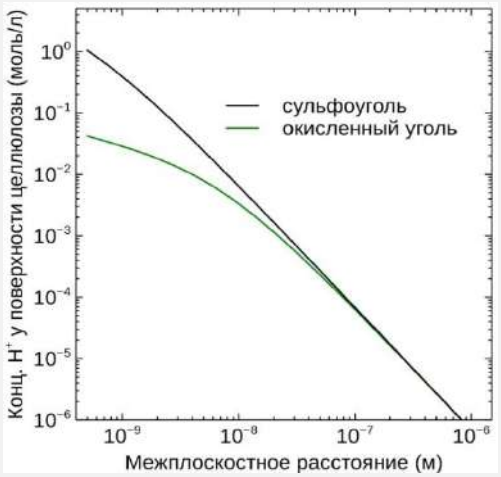
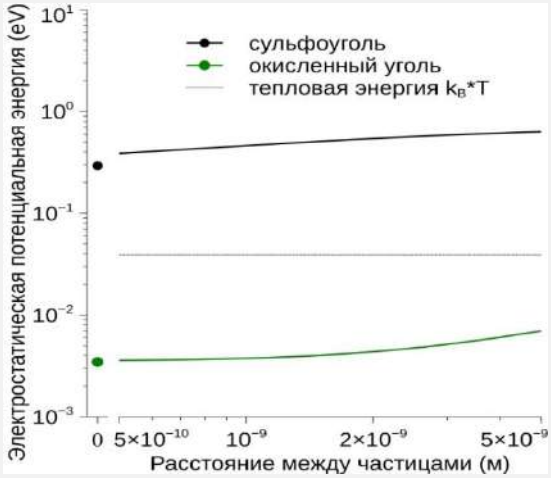


Схема использованной модели двойного электрического слоя. Кислые группы катализатора диссоциируют, протоны образуют диффузный слой по статистике Пуассона-Больцмана. Целлюлоза протонируется этими протонами и притягивается к катализатору. Возле обеих поверхностей соблюдается кислотно-основное равновесие



Вычисленная зависимость концентрации протона вблизи поверхности целлюлозы от межплоскостного расстояния



Вычисленная зависимость электростатической потенциальной энергии от расстояния между сферическими частицами. Радиус частиц 10^{-7} м

Во всех случаях: температура 453 К. Диэлектрическая постоянная среды 38,6.

Опубликовано: Tarabanko N.V., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P. **Electrical Double Layer as a Model of Interaction between Cellulose and Solid Acid Catalysts of Hydrolysis //** ChemPhysChem.- 2019. - V. 20. - P.706-718.

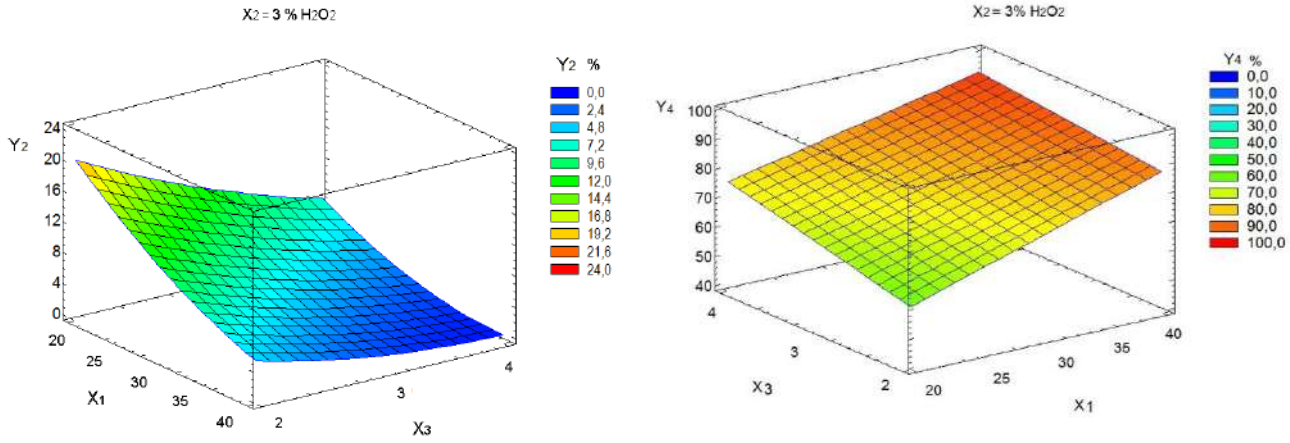
Авторы: к.х.н. Тарабанько Н.В., д.х.н. Тарабанько В.Е., к.ф.-м.н. Кухтецкий С.В., д.х.н. Таран О.П.

Исследования выполнены в рамках базового проекта № V.46.4.3.

Оптимизация процесса получения микрофибрилированной целлюлозы из древесины ели

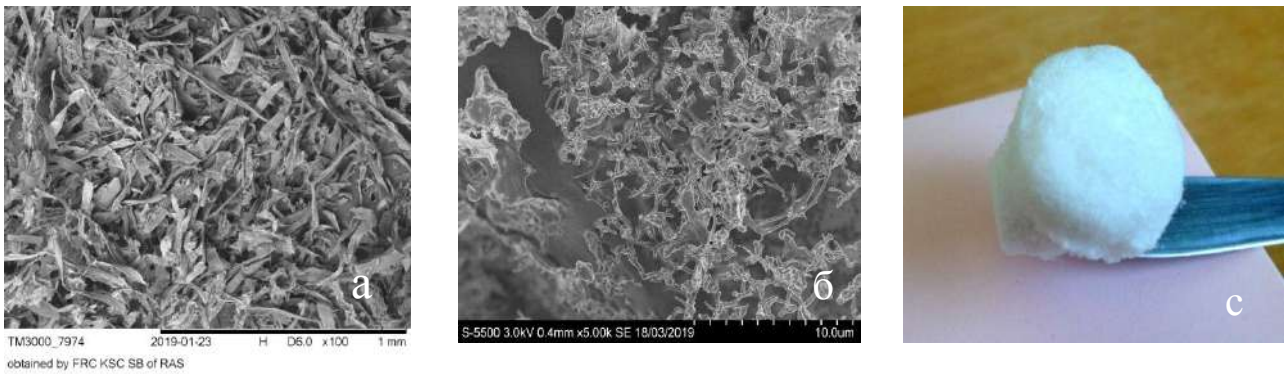
Возрастающие масштабы применения наноцеллюлозных материалов делают актуальной задачу разработки менее энергозатратных методов их получения.

Путем экспериментальной и математической оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины осуществлен подбор условий получения в одну стадию качественной целлюлозы с высоким выходом (45 % мас.) при низкой концентрации пероксида водорода (3% мас.) в среде уксусная кислота–вода в присутствии катализатора 2% H_2SO_4.



Поверхности отклика выходных параметров: зависимость Y_2 (содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, % мас.) и Y_4 (содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, % мас.) от концентрации уксусной кислоты (X_1, % мас.) и продолжительности процесса (X_3, ч) пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии катализатора 2% H_2SO_4

По химическому составу целлюлозный продукт из древесины ели является высококачественной целлюлозой, содержащей 93,5 % мас. целлюлозы, менее 1 % мас. лигнина и 6 % мас. гемицеллюлоз. Предложен менее энергозатратный, чем традиционные, метод получения микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) из древесины ели, включающий стадии каталитической пероксидной делигнификации древесины, кислотного гидролиза, ультразвуковой обработки и лиофильной сушки целлюлозы.



Электронно-микроскопические снимки образцов целлюлозы ели (а), МФЦ (б), и внешний вид МФЦ после лиофильной сушки (с)

Водные коллоиды МФЦ устойчивы в течение длительного времени. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, поверхность пленки микрофибриллированной целлюлозы сформирована частицами диаметром около 80 нм и не содержит посторонних включений.

Опубликовано: Яценкова О.В., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. //Журнал СФУ. Химия. - 2019. - №4. – С. 590-603; Яценкова О.В., Скрипников А.М.и др.//Химия растительного сырья. – 2020. - №1.

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

Исследования выполнены в рамках базового проекта ИХХТ СО РАН V.46.4.3.

ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ

Программа ФНИ, пункт V.44. Фундаментальные основы химии

Программа 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 V.44.1.7. 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
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0030
№ ИКРБСАААА-Б20-220020490014-6

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, МР-томография, электрохимические и электрофоретические методы, элементный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Моделирование методами квантовой химии структуры и реакционной способности кластеров благородных металлов.

Основные результаты: установлено, что препараты, впервые полученные взаимодействием цисплатина и карбоплатина с арабиногалактаном, более эффективны и менее токсичны по сравнению с цисплатином; разработана методика синтеза μ-фенилвинилиденовых RePt комплексов, содержащих изоцианидные лиганды при атоме платины, спектроскопическими и электрохимическими методами исследованы строение и свойства полученных комплексов; методом капиллярного электрофореза определены константы устойчивости комплексов эфирных производных бетулина с гидроксипропил-γ-циклодекстрином; разработаны методики синтеза адамантильных производных бифениловых эфиров; разработана и апробирована МРТ методика, позволяющая производить визуализацию фронта замерзания и таяния в материале; методом функционала плотности изучена возможность денуклеации (диссоциации) кластеров палладия и серебра, закрепленных на гранях субнаноразмерных кластеров оксида церия; разработана методика синтеза мезопористого углерода с оксидами металлов.

В 2019 году были 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 физико-химических 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. Проводимые работы соответствуют либо 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. Испытание полученных новых препаратов на основе комплексных соединений платины с арабиногалактаном на биологическую активность. Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. А.К. Старков

Объектами исследования являются новые препараты, полученные взаимодействием карбоплатина с арабиногалактаном (1) и цисплатина с арабиногалактаном (2) [1,2]. Их состав, строение и чистота охарактеризованы [3-6]. Представленные образцы препаратов (1) и (2) исследованы на биологическую активность совместно с сотрудниками Красноярского государственного медицинского университета им. В.Ф. Войно-Ясенецкого. Было установлено, что оба препарата обладают биологической активностью. Более подробно результаты по токсичности и противоопухолевой активности приводятся на примере препарата (2).

Исследования были проведены в сравнении с цисплатином [7]. Известно, что цисплатин проявляет свой противоопухолевый эффект, индуцируя в опухолевых клетках апоптоз (регулируемый процесс программируемой клеточной гибели) и подавляет пролиферацию (увеличение числа клеток путем деления) [8]. Для установления механизма гибели асцитных клеток при терапии препаратом (2) определяли долю асцитных клеток в состоянии разрушения и омертвения. Изучение токсичности препарата (2) показало, что при введении препарата (2) в дозе 100 – 140 мл/кг в течение 24 часов выживали все животные. При дозе 180 -220 мг/кг процент погибших животных составил от 20 до 80 %. При дозе 260 мг/кг в течение этого

времени погибали все животные. В тоже время токсическая доза цисплатина составляет 12 мг/кг. Исследование противоопухолевого эффекта препарата (2) показало, что к тринадцатым суткам в группе животных, которым вводили цисплатин и препарат (2), число асцитных клеток в карциноме оказалось гораздо ниже, чем в контроле. При этом выяснилось, что препарат (2) обладал более выраженной способностью подавлять рост асцитной карциномы Эрлиха, чем чистый цисплатин (рисунок 1) [9].

В группе животных, которым в качестве противоопухолевой терапии вводили цисплатин, в процессе эксперимента погибло 3 мыши, в группе контроля – 2 мыши. В группе животных, которым вводили препарат (2), гибели животных не наблюдалось. Результаты показали, что препарат обладает высоким противоопухолевым эффектом, несмотря на то, что доза цисплатина в нем намного ниже. В то же время препарат менее токсичен.

Как известно, механизм действия цисплатина связан с индукцией окислительного стресса, приводящий к повреждению клетки в результате окисления, запускающего регулируемый процесс клеточной гибели (апоптоза) (рисунок 2).

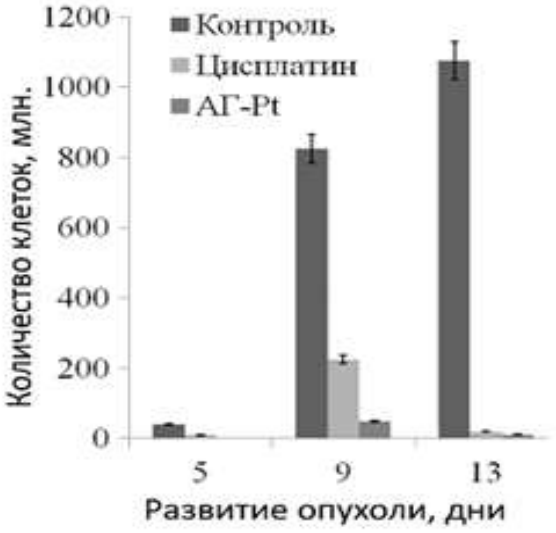


Рисунок 1 - Динамика развития опухоли при противоопухлолевой терапии

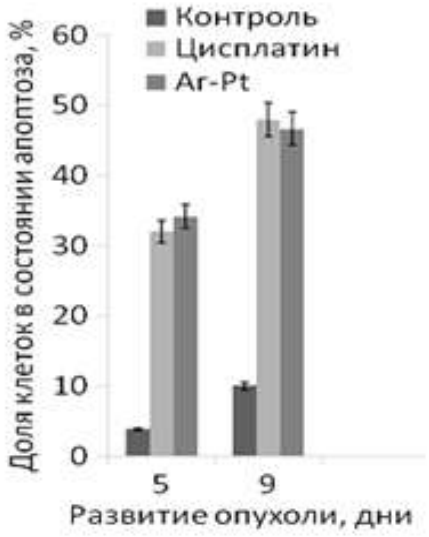


Рисунок 2 - Доля апоптотических клеток в опухоли в процессе развития опухоли

Доля клеток в состоянии омертвения (некроза) при этом не изменялась. Снижение количества клеток в опухоли определяется не только увеличением уровня программируемой клеточной гибели, но и снижением уровня пролиферации (увеличения числа опухолевых клеток путем деления). Известно, что NADH (никотинамидадениндинуклеотид- классический опухолевый маркер), независимо от дозы, способен ингибировать деление клеток у отдельных линий преобразованных клеток. В наших исследованиях цисплатин значительно повышал уровень NAD(P)H (рисунок 3) [10], что свидетельствовало о стимуляции окислительного стресса (процесса повреждения клетки в результате окисления). Как показано в литературе, это является причиной разрушения опухолевых клеток.

Как показано многочисленными опытами, увеличение внутриклеточного pH активирует клеточное деление и обязательно сопровождает процесс превращения

нормальной клетки в опухолевую. Причиной увеличения pH в опухолевых клетках считается активация Na^+/H^+ - обменника плазматической мембраны, выводящего H^+ из клетки. В наших экспериментах уровень $[H^+]$ в процессе роста опухоли постепенно, начиная с экспоненциальной фазы до терминальной, увеличивался, что свидетельствовало об уменьшении скорости размножения клеток делением (рисунок 4) [11].

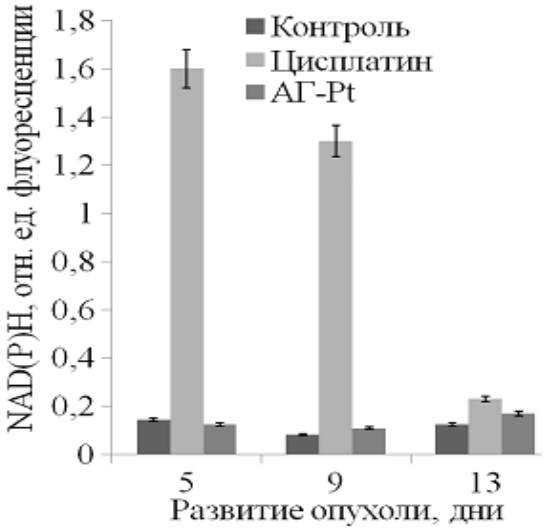


Рисунок 3 - Изменение уровня NAD(P)H при противоопухолевой терапии

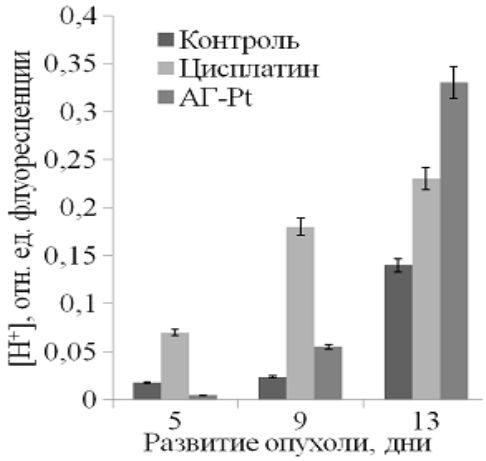


Рисунок 4 - Изменение уровня $[H^+]$ в процессе противоопухолевой терапии

Новые перспективные препараты, полученные взаимодействием цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном, более эффективны и менее токсичны по сравнению с цисплатином. Продолжатся исследования по взаимодействию препарата с аптамерами с целью эффективной адресной доставки его к опухолевой ткани и дальнейшего снижения токсичности.

Раздел 2. Синтез гетерометаллических μ-фенилвинилиденовых комплексов, содержащих RePt металлоостов и терминальные изоцианидные лиганды при атоме платины, исследование их строения и свойств спектроскопическими и электрохимическими методами

Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. В.В. Верпекин

Разработана методика синтеза μ-фенилвинилиденовых RePt комплексов, содержащих изоцианидные лиганды при атоме платины. В основе предложенной методики лежит способность карбонильного лиганда при атоме платины в соединениях $Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(CO)(L)$ [L = PPh_3 (**1**), $P(OPr^i)_3$) (**2**)] селективно замещаться на более σ-донорные лиганды. С использованием этого подхода получены новые комплексы, типа $Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(TosMIC)$ [L = PPh_3 (**3**), $P(OPr^i)_3$ (**4**); TosMIC = $CN\text{-}CH_2SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}p\text{-}CH_3$ (1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензол)] (Схема 1).

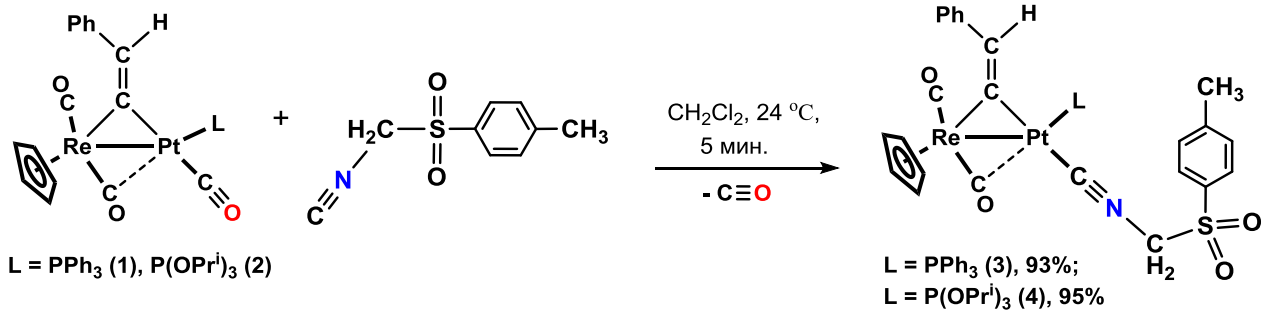


Схема 1

В ИК спектрах исходных комплексов **1** и **2** в области валентных колебании CO-групп наблюдаются три полосы поглощения, две низкочастотные отнесены к карбонилам, связанным с атомом рения, а высокочастотная полоса при 2030 $см^{-1}$ – к колебаниям CO-группы при атоме платины (Таблица 1) [12, 13].

Таблица 1 - Данные спектров ЯМР и ИК спектров комплексов **1-4**

№	ИК, $см^{-1}$, CH_2Cl_2 ν(C≡N), ν(C≡O)	ЯМР (δ, м.д.; *J*, Гц),						
		^{1}H	^{13}C				^{31}P	
		=CH	μ-C^1=C^2HPh		C≡N-	Pt-CO	PPh_3	$P(OPr^i)_3$
			C^1=	=C^2				
3	2137, 1926, 1862	5.01 с (C_5H_5); 7.76 дд (=CH), $^4J_{PH}$ = 12.4, $^3J_{PtH}$ = 24.7	228.7 д, $^2J_{PC}$ = 1, J_{PtC} = 822	141.8 д, $^3J_{PC}$ = 5, $^2J_{PtC}$ = 103	168.2 д, $^2J_{PC}$ = 1	-	33.6 д, J_{PtP} = 4217	-
4	2146, 1927, 1864	4.91 с (C_5H_5); 8.85 дд (=CH), $^4J_{PH}$ = 15.3, $^3J_{PtH}$ = 16.4	226.5 дд, $^2J_{PC}$ = 5, J_{PtC} =818	140.6 дд, $^3J_{PC}$ = 4, $^2J_{PtC}$ = 111	165.9 д, $^2J_{PC}$ = 6	-	-	125.4 д, J_{PtP} = 6723
1	2030, 1941, 1876	5.37 с (C_5H_5); 7.41 с (=CH)	229.7 д, J_{PtC} = 855	143.2 дд, $^3J_{PC}$ = 6, $^2J_{PtC}$ = 104	-	196.2 д, J_{PtC} = 1280	31.2 д, J_{PtP} = 4069	-
2	2030, 1940, 1878	4.78 с (C_5H_5); 8.92 дд (=CH), $^4J_{PH}$ = 14.42 $^3J_{PtH}$ = 19.46	227.0 дд, J_{PtC} = 841, $^2J_{PC}$ = 4	142.2 дд, $^3J_{PC}$ = 5, $^2J_{PtC}$ = 113	-	195.4 дд J_{PtC} = 1217 $^2J_{PC}$ = 1.73	-	122.1д, J_{PtP} = 6442

В спектрах комплексов **3** и **4** высокочастотная полоса ν(C≡O) карбонильной группы при атоме платины отсутствует, однако появляется новая полоса поглощения при 2137 $см^{-1}$ (**3**) и 2146 $см^{-1}$ (**4**), соответствующая валентным колебаниям изоцианидной группы ν(C≡N) координированной с атомом платины. Остальные полосы ν(C≡O) карбонильных лигандов при атоме рения в комплексах **3** и **4** существенно смещаются в низкочастотную область по сравнению с аналогичными полосами в исходных соединениях, что обусловлено большей электронодонорной способностью лиганда TosMIC, чем CO группы.

Из сравнения данных спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P новых (**3**, **4**) и исходных комплексов (**1**, **2**) следует, что комплексы **3** и **4** содержат мостиковый винилиден μ-C^{1}=C^{2}HPh и координированный с атомом платины лиганд TosMIC[14], расположение которогоидентично расположению CO-группы в **1**, **2** и соответствует транс-ориентации относительно мостикового винилиденового лиганда.

Редокс-свойства новых комплексов **3** и **4** изучены методамициклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.) в ацетонитриле. Электрохимические характеристики комплексов **3, 4** и для сравнения **1, 2** приведены в таблице 2, пример ЦВА **3** - на рисунке 5.

Таблица 2 - Электрохимические характеристики комплексов 1-4

№	$E_{1/2}$, В (n)		
	Окисление		Восстан.
	Pt	СУ	Р.к.э.
3	-0.02(1) 0.33(<<1)	0.05(1)[a] 0.36(<<1)[a]	-2.15(1) -2.81(1)
4	0.06(1) 0.34(<<1)	0.15(1)[a] 0.63(<<1)[a]	-2.32(1) -2.72(1)
1	0.17(1)[a] 1.07(<1)	0.18(1)[a] 1.02(<1)	-2.33(1) -3.00(1)
2	0.22(1)	0.26(1)[a]	-2.47(1) -2.71(1) -3.00(1)

Примечание - n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии, а – квазиобратимая стадия.

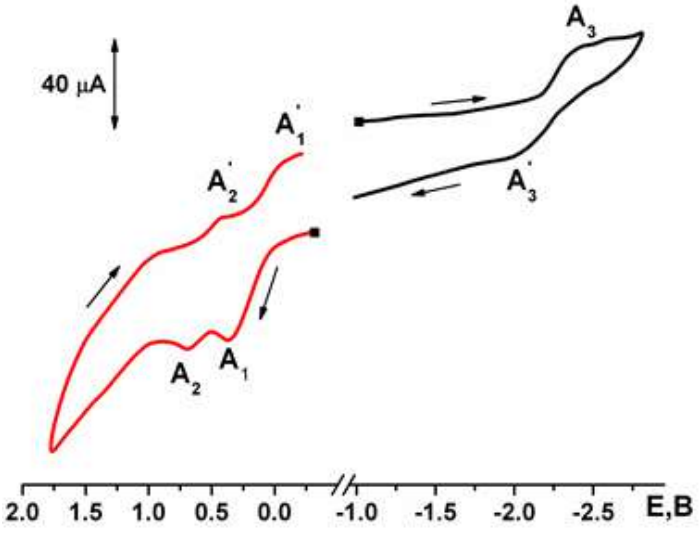


Рисунок 5 - ЦВА комплекса 3 (СУ, MeCN, 0.1 M Et4NBF4, Ag/0.1 M AgNO3 в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

На ЦВА и полярограммах комплексов **3, 4** наблюдаются несколько стадий окисления и восстановления (таблица 2), причем первые одноэлектронные редокс-стадии квазиобратимы (рисунок 5, пики A_1, A_1', пики A_3, A_3',). Значения $E_{1/2}$ первой

стадии окисления комплексов **3, 4** смещены в отрицательную область потенциалов по сравнению с **1, 2** (таблица), что согласуется с данными ИК спектров.

В отличие от **1** и **2** (таблица 2), на ЦВА комплексов **3** и **4** наблюдается небольшая вторая волна окисления (рисунок 5, пик A_2), значение потенциала которой близко к $E_{1/2}$ окисления моноядерного комплекса $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (0.33 В на Pt и 0.36 В на СУ), что свидетельствует об его образовании в результате одноэлектронного окисления **3** и **4**:

$$Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(TosMIC) \xrightarrow{-\,e^-} [Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(TosMIC)]^{+\bullet} \rightarrow$$
$$\rightarrow \quad Cp(CO)_2Re{=}C{=}CHPh + [Pt(L)(TosMIC)]^{+\bullet}{}_{solv}$$

*Таким образом, впервые показана возможность введения C≡N-R лигандов в координационное окружение атома платины биядерных μ-винилиденовых RePt комплексов. Получены новые соединения типа $Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(TosMIC)$ [L = PPh_3 (**3**), $P(OPr^i)_3$ (**4**)]. Изучены физико-химические и редокс-свойства синтезированных соединений, предложено их строение*

Раздел 3. Электрофоретическое определение констант устойчивости комплексов эфирных производных бетулина с гидроксипропил-γ-циклодекстрином

Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. В.В. Сурсякова

Бетулин и его производные проявляют антибактериальную, противовирусную, противораковую активность. Биодоступность и фармакологическая активность таких соединений может быть повышена путем получения комплексов с циклодекстринами (ЦД) – макроциклами, построенными из остатков α-1,4 связанных D-глюкопираноз. Ранее было исследовано взаимодействие ряда производных бетулина (бетулиновая и бетулоновая кислоты, сульфатированные производные бетулина) с β-циклодекстрином [15], (2-гидроксипропил)-β- и γ-циклодекстринами (ГП-β-ЦД и ГП-γ-ЦД) [16,17]. Целью работы являлось определение констант устойчивости комплексов эфирных производных бетулина, 3,28-дифталата бетулина (ДФБ) и 3,28-дисукцината бетулина (ДСкБ), с (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстрином (рисунок 6) методом аффинного капиллярного электрофореза. Измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН - системе капиллярного электрофореза с диодно-матричным детектором Agilent 7100 (Agilent Technologies, USA).

Найдено, что комплексообразование является достаточно сильным и комплексы кинетически лабильны. Установлено, что для определения констант устойчивости таких комплексов в фоновый электролит нужно добавлять очень низкие концентрации ГП-γ-ЦД, вследствие чего наблюдаемые электрофоретические пики имеют треугольную форму (рисунок 6а). Эффективная электрофоретическая подвижность для таких пиков определялась не из максимума пика, а из параметра a_1 функции Хаархофа-Ван дер Линде (ХВЛ, Haarhoff-VanderLinde), описывающей электрофоретические пики исследованных соединений [18]:

$$f(t) = \frac{\frac{a_0 a_2}{a_1 a_3 \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-a_1}{a_2}\right)^2\right]}{\frac{1}{\exp\left(\frac{a_1 a_3}{a_2^2}\right)-1} + \frac{1}{2}\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{t-a_1}{\sqrt{2}a_2}\right)\right]} \quad (1)$$

где t - время,

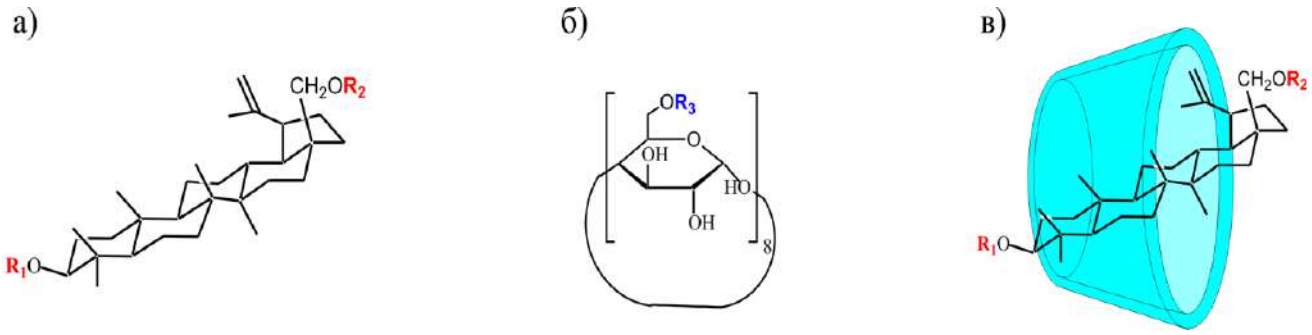
a_0 – площадь пика,

a_1 – центр пика,

a_2 – стандартное отклонение гауссианной части,

a_3 – мера размывания пика,

$\mathrm{erf}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt$ - функция ошибок.



R_1, R_2 = -COC_6H_4COOH для 3,28-ди-о-фталата бетулина, R_1, R_2 = -$COCH_2CH_2COOH$ для 3,28-дисукцината бетулина, R_3 = H или –$CH_2CHOHCH_3$ (степень замещения 0.6)

Рисунок 6 - Структурные формулы: (а) - исследованных эфирных производных бетулина, (б) ГП-γ-ЦД, (в) - возможная схема комплекса включения производных бетулина с ГП-γ-ЦД

Установлено, что электрофоретические пики имеют искаженную форму и не обрабатываются с использованием ХВЛ функции при содержании лиганда в фоновом электролите ниже в 30 раз, чем концентрация аналита. Найдено, что пики с оптимальным отношением сигнал/шум около 10 получаются при концентрации ДФБ, равной 2 мкМ, а для ДСкБ – 70 мкМ, т.к. сукцинатные фрагменты, в отличие, от фталатных, хуже поглощают свет в УФ-области (длина волны детектирования - 200 нм). В силу этого, для ДФБ при концентрациях ГП-γ-ЦД в фоне 0.05 мкМ и меньше электрофоретические пики не описывались ХФЛ функцией, и положение пика было далеко от ожидаемого времени миграции (см. рисунок 6а, сплошной линией обозначено теоретическое время миграции пика ДФБ). Для ДСкб

электрофоретические пики не описывались ХФЛ функцией уже при концентрации ниже, чем 2.5 мкМ.

Для комплексов исследованных соединений с ГП-γ-ЦД на основе зависимостей электрофоретических подвижностей $\mu_{eff,\ i}$ от концентрации ГП-γ-ЦД в фоновом электролите $[CD]_i$ (рисунок 6б и в) определены константы устойчивости ГП-γ-ЦД комплексов:

$$v_i \cdot \mu_{eff,\ i} = \frac{\mu_D + \mu_1 K_{11}[CD]_i}{1 + K_{11}[CD]_i} \quad (2)$$

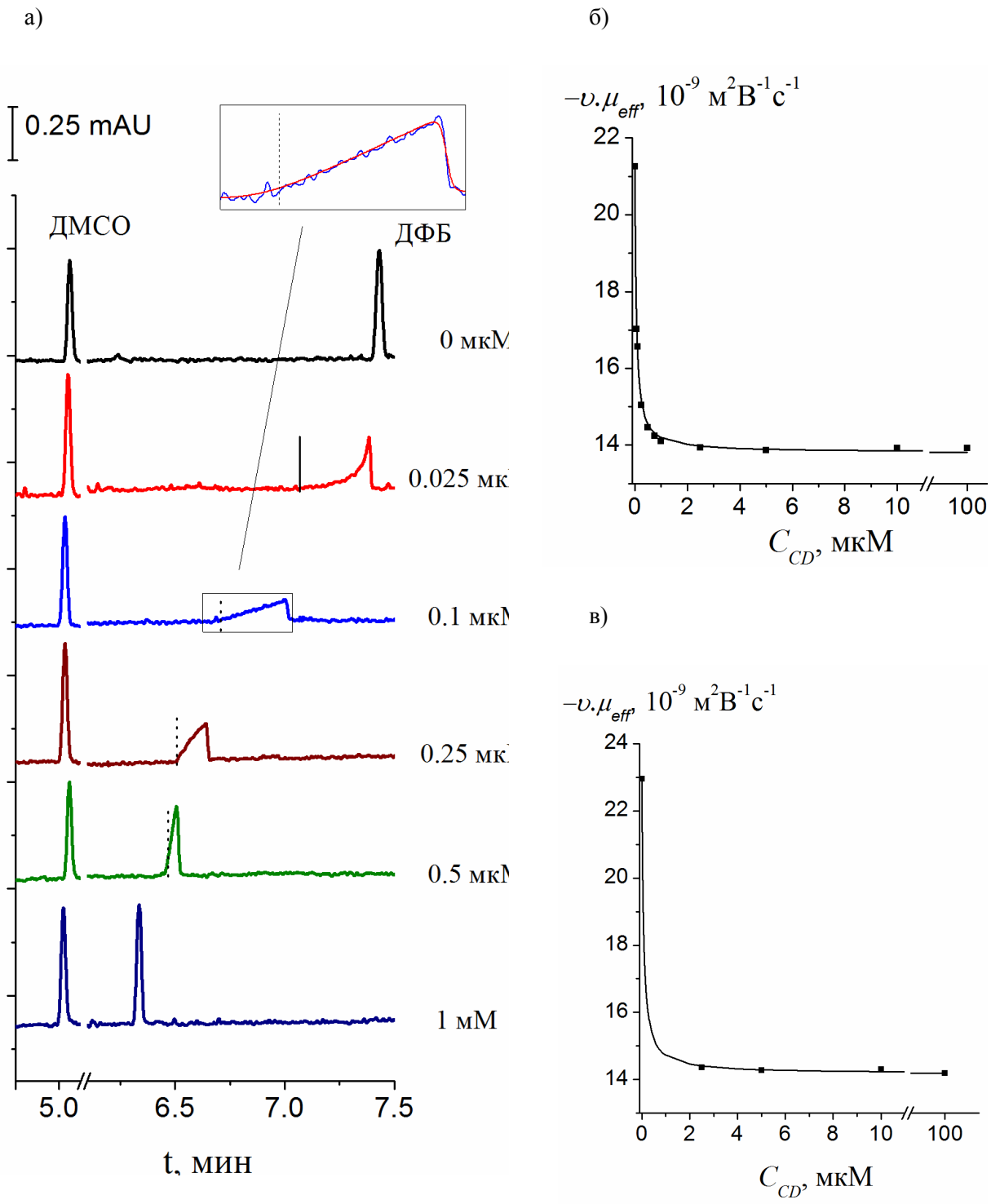
$$v = t'/t^0, \quad (3)$$

$$\mu_{eff,\ i} = \frac{l \cdot l_{eff}}{U}\left(\frac{1}{a_{1,\ i}} - \frac{1}{t_{eof}}\right) \quad (4)$$

Логарифмы констант устойчивости при 25 °С составили 7.27 ± 0.05 для ГП-γ-ЦД комплекса ДФБ и 6.77 ± 0.08 для ГП-γ-ЦД комплекса ДСкБ. Рисунок 7 (б,в) иллюстрирует, что теоретические зависимости, построенные с использованием рассчитанных констант устойчивости по уравнению (2), хорошо согласуются с экспериментальными точками.

Таким образом, методом капиллярного электрофореза исследовано комплексообразование эфирных производных бетулина, 3,28-дифталата бетулина и 3,28-дисукцината бетулина, с (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстрином. Найдено, что комплексообразование является достаточно сильным и комплексы кинетически лабильны. Из зависимостей эффективной электрофоретической подвижности от концентрации ГП-γ-ЦД в фоновых электролитах определены логарифмы констант устойчивости исследованных 1:1 комплексов: 7.27 ± 0.05 и 6.77 ± 0.08 при 25 °С для ГП-γ-ЦД комплексов ДФБ и ДСкБ, соответственно.

Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина с применением (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстрина для повышения биодоступности этих фармакологически активных соединений.



В прямоугольнике показана функция ХФЛ, описывающая экспериментальные данные. Пунктирной линией обозначены времена, соответствующие a_1 параметру ХВЛ функции. Сплошной линией для концентрации 0.025 мкМ обозначено теоретическое время миграции пика ДФБ

Рисунок 7 - (а) Примеры электрофореграмм ДФБ, зарегистрированных с использованием различных добавок ГП-γ-ЦД в фоновый электролит; экспериментальные точки и теоретически зависимости эффективных электрофоретических подвижностей, скорректированных на изменение вязкости, от содержания ГП-γ-ЦД в фоновом электролите для (б) ДФБ и (в) ДСкБ

Раздел 4. Синтез и ЯМР исследование строения, свойств и реакционной способности адамантильных производных 4,4'-диоксибифенилового эфира
Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. А.А. Кондрасенко

Бифениловые эфиры (БФЭ) являются важными структурными единицами, входящими в состав соединений, которые находят применение в получении материалов с и полимеров с нелинейными оптическими свойствами. Фенольные соединения со стерическими объемными адамантильными заместителями зарекомендовали себя в качестве антиоксидантов препятствующих окислительной деградации материалов.

Исследований, связанных с получением адамантилированных производных 4,4'-дигидроксибифениловых эфиров ранее не проводилось. По имеющимся литературным данным *трет*-бутилирование 4,4'-дигидрокси-БФЭ приводило к получению тетразамещенных продуктов 3,3',5,5'-тетра(трет-бутил)-4,4'-дигидроксибифенилового эфира и 2,3',5,5'-тетра(трет-бутил)-4,4'-дигидроксибифенилового эфира [19]. В известной литературе нет упоминаний о получении дизамещенных производных БФЭ.

Для разработки методик синтеза производных БФЭ нами было изучено их алкилирование 1-адамантанолом в условиях, успешно применявшихся нами ранее для адамантилирования фенолов и нафтолов [20,21]. Было установлено, что во всех случаях получена смесь ди- и тетразамещенных продуктов.

В результате были синтезированы реакционные смеси (схема 2): 3,3',5,5'-тетра(1-адамантил)-4,4'-дигидроксибифениловый эфир (**II**): 2,3',5,5'-тетра(1-адамантил)-4,4`-дигидроксибифениловый эфир (**III**) и 2,3'-ди(1-адамантил)-4,4'-дигидроксибифениловый эфир (**IV**):3,3'-ди(1-адамантил)-4,4'-дигидроксибифениловый эфир (**V**).

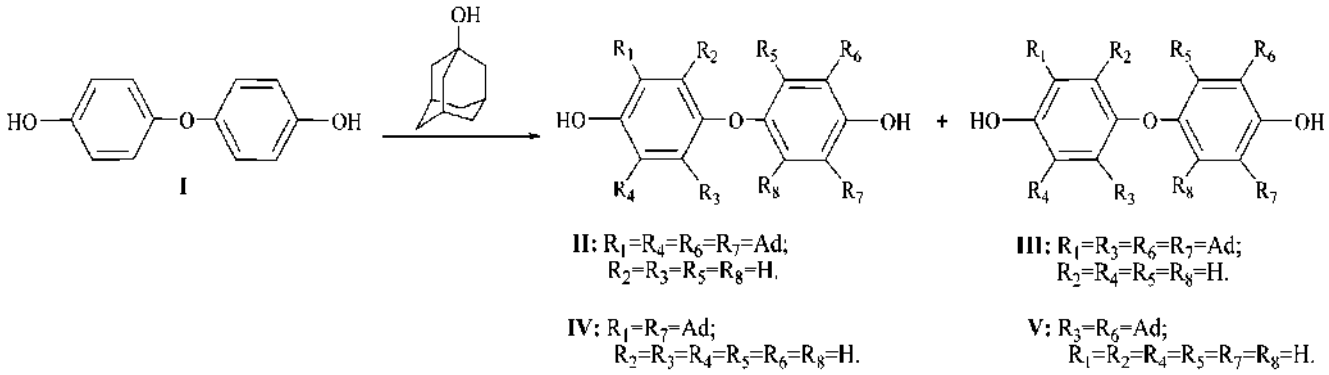


Схема 2

При попытках анализа состава реакционной смеси методами ГХ и ГХ/МС выяснено, что все продукты являются термически нестойкими. Это ограничивало набор доступных методов идентификации соединений. Результаты синтетической работы, контролируемые методом ТСХ, хорошо согласовывались с имеющимися в литературе. Полученные спектры ЯМР, напротив, противоречили однозначной интерпретации с использованием аналогий, встреченных в ранних работах [19].

Свойства и строение впервые синтезированных соединений **II-V** изучены методом ЯМР. Показано, что спектры ^{1}H ЯМР для смеси дизамещенных продуктов в ароматической области представляют собой наложение двух подспектров. Эти подспектры были отнесены к спиновым системам типов AMX и ABX. Таким образом, даже в поле спектрометра 600 МГц было невозможно анализировать спектр по первому порядку взаимодействий. Вероятно, именно это объясняет отсутствие однозначности в литературных данных о ближайших аналогах с *трет*-бутильным заместителем.

С целью идентификации продуктов реакции и определения характерных для них химических сдвигов были проведены углублённые исследования. Спектры ЯМР ^{1}H дизамещенных соединений были записаны в различных растворителях. Сведения, полученные из спектральных данных, уточняли путем применения программ для итерационных расчетов спектров.

В результате были получены сведения о присутствии в реакционных смесях 2,3'-ди(1-адамантил)-4,4'-дигидроксибифенилового эфира (**IV**):3,3'-ди(1-адамантил)-4,4'-дигидроксибифенилового эфира (**V**).

Полученные результаты спектроскопических исследований ЯМР ^{13}C и ^{1}H дают возможность для дальнейшего качественного и количественного анализа состава смеси продуктов адамантилирования БФЭ и их идентификации.

Раздел 5. Разработка методики МРТ исследований композиционных материалов в условиях негативных внешних воздействий
Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. Е.В. Морозов

Композиционные материалы играют важную роль во многих отраслях промышленности и технологий благодаря наличию у них уникальных свойств, отвечающих современным требованиям. Однако создание новых материалов с заданными свойствами неразрывно связано с процессом исследования их состава, структуры и свойств с помощью различных инструментальных методов. Одним из таких перспективных методов является магнитно-резонансная томография (МРТ), обеспечивающая получение уникальной информации о строении и свойствах материалов, а также процессах, протекающих в них, на различных временных и пространственных масштабах [22,23].

Поскольку одним из ключевых факторов, определяющих перспективы использования новых материалов, является их отклик на негативные внешние воздействия (такие как атмосферная влага, знакопеременное температурное воздействие, УФ-излучение и др.) [24,25], на данном этапе проекта были проведены систематические исследования различных материалов методом МРТ в условиях, моделирующих такие воздействия. В частности, были проведены исследования процессов влагопоглощения в высокопористых керамических материалах на основе кварцевых волокон (рисунок 8). Изучено влияние состава и структуры пористой матрицы на динамику влагопоглощения, характер движения фронта пропитывания, однородность распределения воды в образцах. Также оценена эффективность

гидрофобизации кварцевых волокон фторпарафинами в среде сверхкритического CO_2 в придании гидрофобных свойств получаемым материалам.

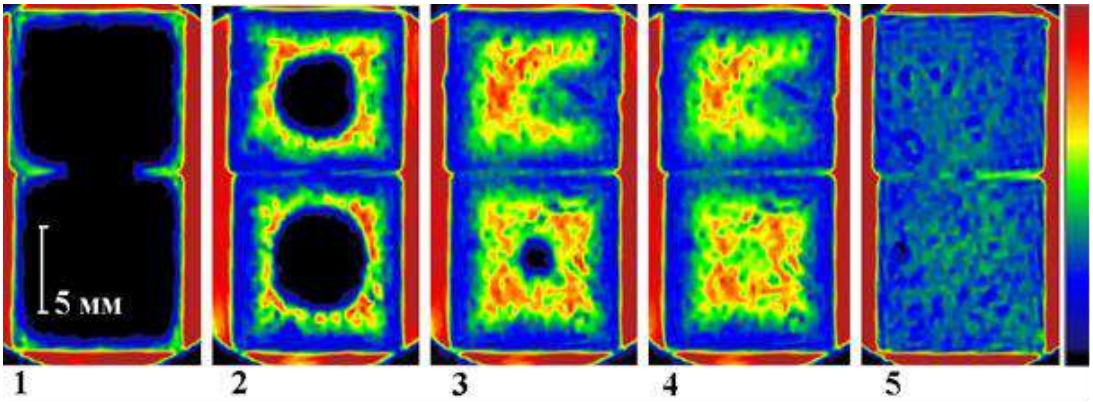


Рисунок 8 - Томографические изображения поперечного сечения образцов высокопористых керамических материалов, заполненных аэрогелем, в процессе влагопоглощения. Время процесса: 1 – 5 мин; 2 – 18 мин; 3 – 38 мин; 4 – 55 мин; 5 – 16 ч

Проведены исследования процессов влагопоглощения и набухания полимерной матрицы в биосовместимых полимерных матриксах, полученных с помощью аддитивных технологий (3D-печати) (рисунок 9). Продемонстрировано, что, несмотря на наличие анизотропии механических свойств матрикса вследствие слоистости напечатанной структуры, наблюдается бездефектное набухание полимерных слоев за исключением материалов, подвергавшихся дополнительному УФ-отверждению.

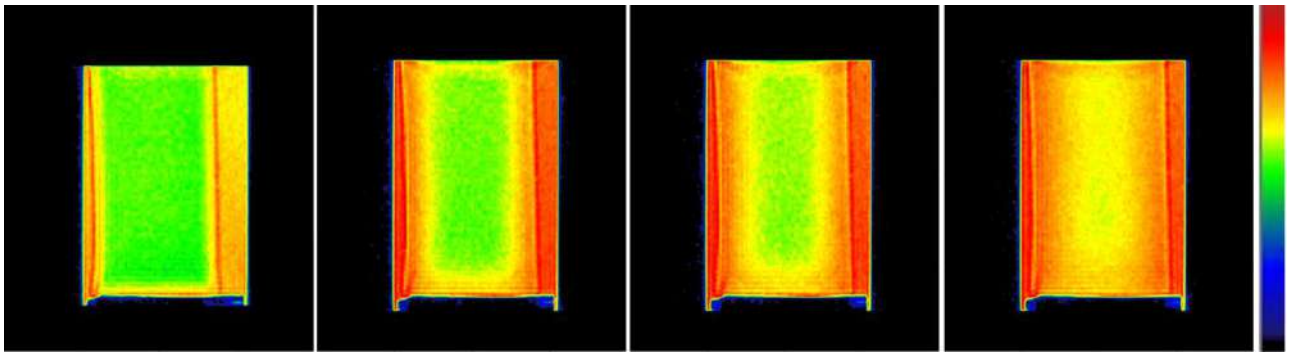


Рисунок 9 - Томографические изображения поперечного сечения полимерного матрикса, полученного методом 3D-печати, в процессе влагопоглощения. Время процесса слева направо: 10 мин, 2 ч, 3 ч, 5 ч

Для оценки влияния знакопеременного температурного воздействия была разработана МРТ методика, позволяющая производить визуализацию фронта замерзания и таяния в материале. Апробация данной методики была осуществлена на образцах пищевых систем, успешность которой позволяет использовать разработанную методику в исследовании композиционных материалов.

Раздел 6. Расчет методом функционала плотности барьеров реакций денуклеации субнаноразмерных кластеров серебра и палладия на поверхности модельных наночастиц оксида церия

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

Стабильность металлических кластеров, закрепленных на оксидных подложках, является важнейшей характеристикой, влияющей на их каталитические свойства [26]. Одним из важнейших носителей кластеров переходных металлов является оксид церия, который так же сам является активным катализатором различных процессов [27]. Влияние CeO_2 на закрепленные на нем частицы металла значительно усиливается в случае использования кластеров оксида церия размером от нескольких нанометров и менее [28].

Квантово-механическим методом функционала плотности (ФП) была изучена возможность денуклеации (диссоциации) кластеров Pd_n (n=2-4) и Ag_4, закрепленных на грани {100} субнаноразмерных кластеров оксида церия $Ce_{21}O_{43}$ и $Ce_{40}O_{80}$ (рисунок 10) [29].

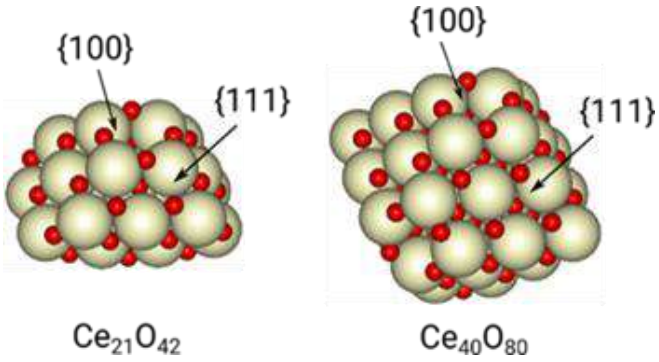
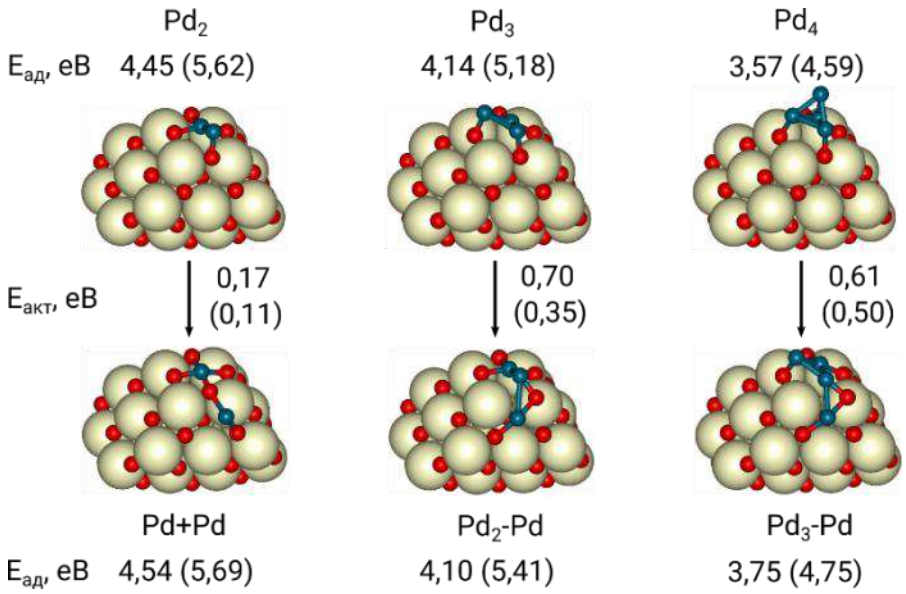


Рисунок 10 - Субнаноразмерные кластеры оксида церия $Ce_{21}O_{42}$ и $Ce_{40}O_{80}$

Грань {100} кластеров оксида церия характеризуется четырьмя атомами кислорода доступными для взаимодействия с кластером металла. Для сравнения, на грани {111} таких кислородов только три. Как результат, адсорбция металлического кластера на грани {100} является наиболее предпочтительной и характеризуется высокой энергией адсорбции.

Кластер Ag_4 адсорбируется на $Ce_{21}O_{42}$ с энергией 3,12 эВ. Взаимодействие кластеров Pd с рассматриваемыми кластерами оксида церия еще сильнее. На частице $Ce_{21}O_{42}$, энергия адсорбции Pd_n (n=2-4) достигает 4,45 эВ (Pd_2) и демонстрирует тенденцию к понижению до 3,57 эВ (Pd_4) с ростом размера кластера палладия (рисунок 11).

Данная тенденция наблюдается так же и при взаимодействии частиц Pd с более крупным кластером $Ce_{40}O_{80}$. Другая обнаруженная тенденция – увеличение энергии адсорбции с ростом размера носителя – кластера оксида церия. При переходе от $Ce_{21}O_{42}$ к $Ce_{40}O_{80}$ $E_{ад}$ увеличивается на 1,04-1,17 эВ. Высокие энергии адсорбции на субнаноразмерных частицах CeO_2 препятствуют миграции кластеров Ag и Pd и, тем самым, не позволяют им соединяться в более крупные частицы.



В скобках представлены данные для кластера $Ce_{40}O_{80}$

Рисунок 11- Денуклеация (деформация) кластеров палладия Pd_n (n=2-4), адсорбированных на грани {100} кластера $Ce_{21}O_{42}$

Денуклеация металлических кластеров моделировалась путем перемещения одного (Pd_n) или трех (Ag_4) атомов металла на грань {111} кластера оксида церия (рисунок 11,12). Адсорбция атома Pd на {111} грани менее выгодна ($E_{ад}$=1,90 эВ). Поэтому можно ожидать малую вероятность денуклеации частиц палладия, закрепленных на грани {100}. Действительно, как было показано, только димер (Pd_2) диссоциирует с образованием двух отдельных атомов. В случае тримера (Pd_3) и тетрамера (Pd_4), атом на грани {111} сохраняет связь с атомами, оставшимися на грани {100}. При этом энергия адсорбции ($E_{ад}$) диссоциированных (деформируемых) кластеров палладия в большинстве случаев выше, чем $E_{ад}$ компактных кластеров металла. В случае Pd_3 и Pd_4 перенос атома палладия на грань {111} субнаноразмерных кластеров оксида церия приводит к разрыву одной из связей Ce-O и мостиковой координации атома кислорода на связи Pd-Pd (рисунок 11).

На обоих кластерах CeO_2 рассчитанные энергии активации ($E_{акт}$) (барьеры реакции) демонстрируют тенденцию к увеличению в ряду $Pd_2<Pd_3<Pd_4$. В тоже время с ростом размера кластера оксида церия $E_{акт}$ снижается в 1,2 – 2,0 раза. Максимальное значение энергии активации не превосходит 0,70 эВ, т. е. является достаточно низким, что свидетельствует о высокой вероятности изучаемого процесса.

Взаимодействие Ag_3 с гранью {111} является в два раза более выгодным, чем адсорбция одного атома, 2,48 эВ против 1,22 эВ [30], поэтому перемещение тримера серебра на грань {111} представляется более вероятным. Однако, даже в этом случае реакция денуклеации $Ag_4\{100\} \rightarrow Ag\{100\}+Ag_3\{111\}$является эндотермической с энергией реакции равной 0,76 эВ. Невыгодность денуклеации тетрамера серебра демонстрируется черезвычайно высоким барьером реакции, $E_{акт}$=3,77 эВ (рисунок 12).

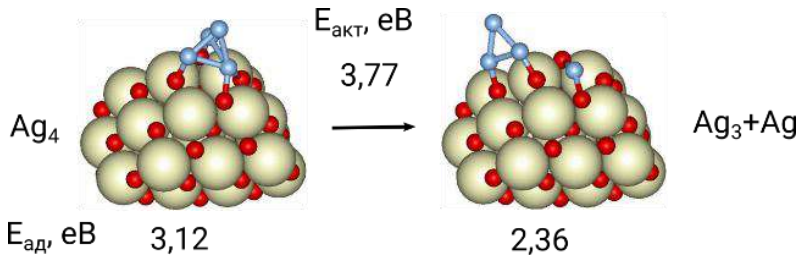


Рисунок 12 - Денуклеация кластера серебра Ag_4, адсорбированного на грани {100} кластера $Ce_{21}O_{42}$

Таким образом, денуклеация (деформация) кластеров Pd_n (n=2-4), закрепленных на грани {100} субнаноразмерных кластеров оксида церия, является не только энергетически выгодной, но и возможной, благодаря относительно низким барьерам реакции. Напротив, кластер серебра Ag_4 демонстрирует высокую стабильность на грани {100}.

Раздел 7. Разработка методики синтеза мезопористого углерода с оксидами металлов (Co, Ni)

Ответственный исполнитель к.х.н., н.с. С.А. Новикова

Одним из современных направлений в области разработки перезаряжаемых химических источников электроэнергии являются исследования по созданию высокоэффективных электрохимических конденсаторов, использующих процессы перезарядки двойного электрического слоя на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью. Основным электродным материалом является высокодисперсный углерод. Среди пористых углеродных материалов мезоструктурированный углерод признан лучшим благодаря его упорядоченной пористой структуре, контролируемому диаметру пор, морфологии и превосходным текстурным параметрам, таким как высокая удельная поверхность и большой объём пор. О популярности упорядоченного мезопористого углерода свидетельствует большое количество работ, посвящённых его изучению в качестве материала электрода для конденсаторов [31-33].

Известно, что для синтеза мезопористого углерода СМК-3 нужен темплат, имеющий определённую структуру и характеристики. В связи с этим, работа была разделена на две части.

В первой части нами было установлено влияние фторид-ионов на параметры тонкой структуры SBA-15, где варьировали количество фторидов, стадию их введения и длительность гидротермальной стабилизации структуры.

Синтез SBA-15 проводили тремя параллельными способами: 1. Стандартный синтез SBA-15 согласно методике, описанной в [34]; 2. Синтез SBA-15 с добавлением фторидов на стадии первичного осаждения; 3. Синтез SBA-15 с добавлением

фторидов на стадии гидротермальной обработки (ГТО). На всех этапах содержание фторидов варьировали в интервале 20-100 мг.

Установлено, что введение фторидов в реакционную среду синтеза мезоструктурированных материалов типа SBA-15 сопровождается увеличением скорости формирования материала и, как следствие, уменьшением длительности периода выстраивания высокоорганизованной мезоструктуры. В результате материал имеет уменьшенную толщину стенки кремнезёма, увеличенный диаметр мезопор и параметр ячейки конечного продукта.

В процессе ГТО фториды вызывают перестройку системы микропор – микропоры объединяются в относительно крупные микропоры внутри силикатной стенки (рисунок 13), которые по причине высокого соотношения диаметра (D) этой поры к её длине (L) практически не регистрируются методами t-plot или α-S.

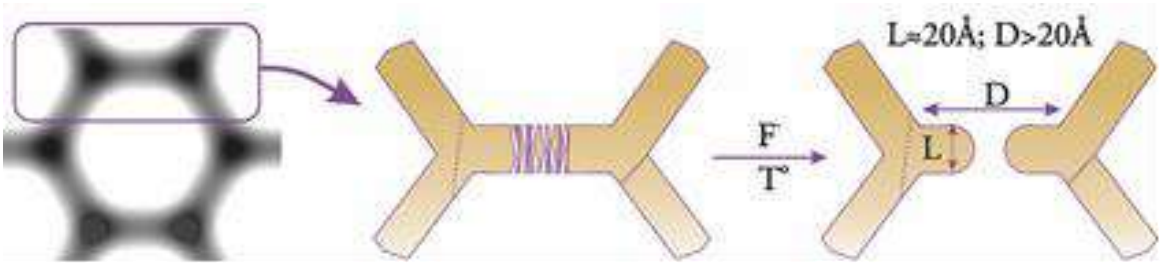


Рисунок 13 - Схема формирования слитых микропор внутри силикатной стенки

Таким образом, показана потенциальная возможность оптимизации синтеза (возможность кратного сокращения длительности стадии первичного осаждения) высокоорганизованных материалов типа SBA-15 путём введения минорных количеств фторид-ионов в состав реакционной среды синтеза на стадии первичного осаждения, что приводит к уменьшению толщины стенки кремнезёма, увеличению диаметра мезопор и параметра ячейки конечного продукта.

Во второй части исследований методом темплатного синтеза нами были получены мезоструктурированные углеродные материалы СМК-3 с включением ионов металлов (Co, Ni и Cu) для использования их в качестве электродов электрохимических конденсаторов.

Силикатный материал SBA-15 со фторид-ионами синтезировали для последующего использования в качестве прекурсора СМК-3 согласно методике, описанной в [35]. В процессе синтеза на стадии первичного осаждения TEOS вводили фторид аммония в количестве 0,25 F/Si, являющимся оптимальным по результатам первой части нашей работы.

Внедрение ионов металлов в углеродный материал проводили непосредственно в процессе синтеза СМК-3 добавлением солей металлов в силикатный материал SBA-15. Расчёт количества металлов в готовом образце СМК-3 проводили исходя из того, что в готовых образцах СМК-3 образуются оксиды металлов в количестве ~10%. Порошок SBA-15 пропитывали водными растворами нитратов металлов и сушили на воздухе. Полученный материал двукратно пропитывали раствором сахарозы согласно методике, описанной в [36]. Структуру полученных материалов исследовали

методами рентгеновской дифракции, газовой адсорбции и ПЭМ. Показано, что высокодисперсные наноразмерные частицы металлов в образцах находятся в виде оксидов Co, Ni и Cu, имеют размеры 30-50 нм, и равномерно распределены в углеродном материале. Электрохимические характеристики исследованы в водных электролитах (1M KCl и 1M KOH). Установлено, что внедрение оксидов металлов приводит к увеличению удельной ёмкости мезопористого углеродного материала примерно на 30% (от 111 до 156 Ф/г) в среде 1M KOH (рисунок 14).

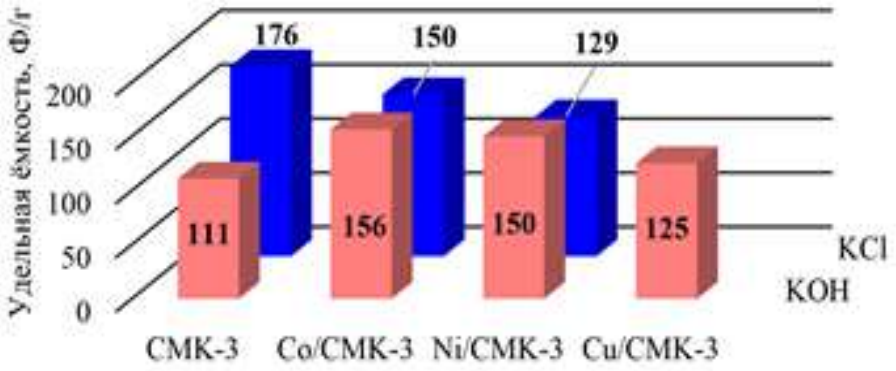


Рисунок 14 - Удельная ёмкость образцов с различными металлами в 1M растворах KCl и KOH

Методом темплатного синтеза получены углеродные материалы СМК-3 для электродов электрохимических конденсаторов с включением ионов металлов (Co, Ni и Cu). Установлено, что мезоструктура в результате внедрения металлов полностью сохраняется. Металлы в углеродном материале присутствуют в виде оксидов (CoO, CuO, Cu_2O, NiO). Импрегнирование оксидов металлов приводит к увеличению удельной ёмкости мезопористого углеродного материала примерно на 30% (от 111 до 156 Ф/г) в среде 1M KOH.

Таким образом, показана перспективность использования мезоструктурированного углерода, полученного темплатным способом, для электродов электрохимических конденсаторов.

Заключение

При исследовании на биологическую активность установлено, что новые препараты, полученные взаимодействием цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном, более эффективны и менее токсичны по сравнению с цисплатином. Продолжатся исследования по взаимодействию препарата с аптамерами с целью эффективной адресной доставки его к опухолевой ткани и дальнейшего снижения токсичности.

Впервые показана возможность введения C≡N-R лигандов в координационное окружение атома платины биядерных μ-винилиденовых RePt комплексов. Получены новые соединения типа $Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(TosMIC)$ [L = PPh_3, $P(OPr^i)_3$].

Изучены физико-химические и редокс-свойства синтезированных соединений, предложено их строение.

Методом аффинного капиллярного электрофореза определены константы устойчивости комплексов эфирных производных бетулина с гидроксипропил-γ-циклодекстрином. Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина для повышения биодоступности этих фармакологически активных соединений.

Получены адамантильные производные 4,4'-диоксибифенилового эфира. Результаты спектроскопических исследований ЯМР ^{13}C и ^{1}H дают возможность для анализа состава смеси продуктов адамантилирования БФЭ и их идентификации.

Для оценки влияния знакопеременного температурного воздействия разработана МРТ методика, позволяющая производить визуализацию фронта замерзания и таяния в материале. Апробация данной методики была осуществлена на образцах пищевых систем, успешность которой позволяет использовать разработанную методику в исследовании композиционных материалов.

Квантово-химическими расчетами показано, что денуклеация (деформация) кластеров Pd_n (n=2-4), закрепленных на грани {100} субнаноразмерных кластеров оксида церия, является не только энергетически выгодной, но и возможной, благодаря относительно низким барьерам реакции. Напротив, кластер серебра Ag_4 демонстрирует высокую стабильность на грани {100}.

Методом темплатного синтеза получены углеродные материалы СМК-3 с включением ионов металлов (Co, Ni и Cu). Показана перспективность их использования для электродов электрохимических конденсаторов.

Исполнителями проекта является 30 сотрудников Института, в том числе: 23 научных сотрудника (из них 3 доктора и 16 кандидатов наук) и 7 ИТР. В числе исполнителей 12 (из них 9 кандидатов наук) ученых и специалистов в возрасте до 39 лет. Проводят экспериментальные исследования 5 студентов СФУ.

По материалам исследований опубликовано 17 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в W&S, Scopus, РИНЦ, получен 1 патент, сделано 8 докладов на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах. По материалам проекта выполнено 3 дипломных работы студентами Сибирского федерального университета.

Список использованной литературы

1. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И. Способ получения препарата на основе взаимодействия цис-диамин(циклобутан-1,1- дикарбоксилат О,О`)платина (II) с арабиногалактаном. Патент РФ МПК А61 К 31/282 № 2679136. С1. – 2019. Опубликовано 06.02.2019. Бюл. №4
2. Старков А.К. Кожуховская, Павленко Н.И. Способ получения препарата на основе взаимодействия цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном. // Патент РФ МПК А61 К 31/282 № 2566290. С1 - 2015 , Опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29
3. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И. Получение и идентификация препарата взаимодействия соли цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном и его терапевтическое действие // Координационная химия. – 2014. – Т. 40(9). – С. 575
4. Старков А.К., Павленко Н.И., Кожуховская Г.А. Продукт взаимодействия комплекса цис-дихлородиамминплатины(II) с матрицей-носителем арабиногалактаном и его свойства // Журнал СФУ. Химия. – 2015. – Т.8. - №2.- С.269-276

5. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И., Кирик С.Д. Продукт взаимодействия комплекса цис-диамин(циклобутан-1,1-дикарбоксилат-O,O`)платина(II) с арабиногалактаном. // Журнал СФУ. Химия. - 2018. - Т. 11. №2. – С.211-218
6. Старков А.К., Верещагин С.Н., Кожуховская Г.А. «Изучение термической устойчивости препаратов, полученных на основе взаимодействия цис-дихлородиамминплатины(II) и цис-диамин(циклобутан-1,1–дикарбоксилат- O,O`)платины(II) с арабиногалактаном и их смесей» // Международный научно-исследовательский журнал (Research Journal of International Studies) – 2019. - №11 (89). – Ч.1. - С.111-118.
7. Замай Т.Н., Старков А.К., Коловская О.С, Инжеваткин Е.В., Замай Г.С., Титова Н.М., Пац Ю.С., Кичкайло А.С. ТЕЗИСЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «Рецепторы и внутриклеточная сигнализация», Пушкино, 20-24 мая 2019 г./ Сборник статей под редакцией В.П. Зинченко, А.В. Бережнова. 2019. - Т. 2. – С. 785-789.
8. Dasari S., Tchounwou P.B. Cisplatin in cancer therapy: molecular mechanisms of action // Eur. J. Pharmacol. - 2014 – 5. – P.364-378
9. Izumov D.S., Avetisyan A.V., Pletjushkina O.Yu. Wages of Fear: transient threefold decrease in intracellular ATP level imposes apoptosis // Biochim. Biophys. Acta. - 2004 – 1658. – P. 141-147.
10. Gore M.G. Spectrophotometry and spectrofluorimetry. Practical Approach // New York Oxford University Press Inc. – 2000. – P.368
11. Petty H.R., Kindzelskii A.L. Dissipative metabolic patterns respond during neutrophic transmembrane signaling // PNAS Biophysics – 2001. – 98. – P.3145-3149
12. 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. Mol. Struc. – 2018. – Vol. 1163. – P. 308-315.
13.Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Piryazev D.A., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXV. Synthesis and reactions of binuclear μ-vinylidene RePt complexes containing phosphite ligands. Spectroscopic, structural and electrochemical study// Inorg. Chim. Acta (отправлено в печать)
14. Barnett B.R., Moore C.E., Rheingold A.L., Figueroa J.S. Cooperative Transition Metal/Lewis Acid Bond-Activation Reactions by a Bidentate (Boryl)iminomethane Complex: A Significant Metal-Borane Interaction Promoted by a Small Bite Angle LZ Chelate // J. Am. Chem. Soc. – 2014 – V.136. P. – 10262-10265.
15. 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.
16. 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.
17. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Максимов Н.Г., Левданский В.А., Рубайло А.И. Исследование растворимости бетулоновой кислоты в присутствии гидроксипропил-γ-циклодекстрина методом капиллярного электрофореза // Журнал СФУ. Химия. - 2016. - Т. 9. - № 2. - С.171-176.
18. Le Saux T., Varenne A., Gareil P. Peak shape modeling by Haarhoff-Van der Linde function for the determination of correct migration times: A new insight into affinity capillary electrophoresis // Electrophoresis - 2005. - Vol. 26. - № 16. - C. 3094-3104.
19. Petránek, J. Oxidation of Tetra-t-Butyl Derivatives of 4,4′-Dihydroxydiphenyl Ether. Tetrahedron. – 1971. - V.27 - P. 5201-5206.
20. Соколенко В.А., Свирская Н.М., Рубайло А.И. Взаимодействие фенолов с 1-адамантанолом в присутствии 1-бромадамантана // Изв. РАН. Сер. Хим. - 2013. - С. 1293-1296.
21. 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. - V.53. - P. 323-326.
22. Blumich B. NMR Imaging of Materials. Clarendon Press, Oxford, 2003.
23. Koptyug I. V. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2012. Vol. 65. - P. 1–65.
24. 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.

25. 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.
26. Wallace W. T., Min B. K., Goodman D. W. The stabilization of supported gold clusters by surface defects // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – N 228. – P. 3–10.
27. Mullins D. R. The surface chemistry of cerium oxide // Surface Science Reports. – 2015. – N 70. – P. 42–85.
28. Carrettin S., Concepcion P., Corma A., Nieto J. M. L., Puntes V. F. Nanocrystalline CeO_2 increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude // Angew. Chem., Int. Ed. – 2004. – N 43. – P. 2538–2540.
29. Migani A., Vayssilov G. N., Bromley S. T., Illas F., Neyman K. M.Dramatic reduction of the oxygen vacancy formation energy in ceria particles: a possible key to their remarkable reactivity at the nanoscale // J. Mater. Chem. – 2010. – N 20. – P. 10535–10546.
30. Nasluzov V. A., Ivanova-Shor E. A., Shor A. M., Neyman K. M. Silver atom, trimer and tetramer species supported on a ceria nanoparticle: A density functional study // Surface Science. – 2019. – N 681. – P. 38–46.
31. Enhanced electrochemical performance for EDLC using ordered mesoporous carbons (CMK-3 and CMK-8): Role of mesopores and mesopore structures / T.N. Phan, M.K. Gong, R. Thangavel, et al. // J. Alloy Compd. - 2019. - Vol. 780. - P. 90-97.
32. Synthesis and electrochemical properties of ordered mesoporous carbon supported well-dispersed cobalt oxide nanoparticles for supercapacitor / C.Zhao, J. Li, W. Chen, et al. // Mater. Res. Bull. - 2015. - Vol. 64. - P. 55-60.
33. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers // V.C. Lokhande, A.C. Lokhande, C.D. Lokhande, et al. // J. Alloy Compd. - 2016. - Vol. 682. - P. 381-403.
34. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable / D. Zhao, Q. Huo, J. Feng // J. Am. Chem. Soc. - 1998. - Vol. 120. - P. 6024-6036.
35. Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica / V.A. Parfenov, I.V. Ponomarenko, S.A. Novikova // Materials Chemistry and Physics. - 2019. - Vol. 232. - P. 193-199.
36. Ordered mesoporous carbons / R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, et al. // Adv. Mater. - 2001. - Vol. 13, N 9. - P. 677-681.

<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
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0034
№ ИКРБС АААА-Б20-220020490011-5
Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Проект направлен на решение фундаментальной проблемы формирования новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами для процессов окислительного превращения метана, пиролиза тяжелого углеводородного сырья, диффузионного выделения гелия из газовых смесей, изоляции радионуклидов жидких отходов в минералоподобных формах, получения композитных материалов высокой прочности, утилизации отходов тепловой энергетики, электрохимического синтеза, электротехнических приложений.

Научная значимость и актуальность проблемы определяется растущим спросом на новые материалы, не уступающие мировым аналогам по прогнозируемым свойствам, необходимостью поиска эффективных и результативных направлений их получения. Своевременность решения указанной проблемы обусловлена истощением сырьевых ресурсов, активным внедрением современных наукоемких технологий, способных обеспечить конкурентные преимущества России.

Научные исследования направлены на достижение прорывных результатов для реализации следующих приоритетных направлений Стратегии научно-технического развития Российской Федерации:

а) 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» и «8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» с целью достижения прорывных результатов для следующих критических технологий: «17. Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов», «9. Технологий атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом».

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Изучение стабильности метастабильных перовскитных систем и закономерностей процесса перехода порядок-беспорядок
Ответственный исполнитель к.х.н., в.н.с. С.Н. Верещагин

Выявление динамики упорядочения катионов Sr^{2+}/Ln^{3+} в А- подрешетке кристаллической структуры перовскита и закономерностей процесса перехода порядок-беспорядок, а также взаимосвязи степени упорядочения А-катионов с подвижностью кислорода и его энергией связи проведено на примере модельного соединения $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ методами синхронного термического и рентгеноструктурного анализа. Синтез метастабильных состояний перовскита с частичным упорядочением проводился путем контролируемой закалки полностью разупорядоченной кубической структуры $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ от температуры 1473 К со скоростями 2-3000 К $мин^{-1}$. Для снижения влияния кислородной нестехиометрии на параметры кристаллической структуры содержание кислорода в образцах стабилизировалось длительной прокалкой на воздухе при 773 К.

Ранее было показано, что при медленном охлаждении $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ (SDC-2) происходило формирование стабильной тетрагональной фазы (далее t-(I)) с упорядоченным расположением А-катионов и увеличением размера элементарной ячейки $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ (симметрия *I4/mmm,* a_p – параметр исходного кубического перовскита), а рентгенограмма закаленного образца (SDC-3000) соответствовала метастабильной кубической фазе (симметрия решетки *Pm3m*, далее c-(II)) с полностью разупорядоченным распределением катионов Sr^{2+} и Dy^{3+} в А-позициях. Обратимое взаимопревращение t-(I) ⇔c-(II) (переход od – порядок/беспорядок) происходит в интервале 1280-1330 К в циклах нагревание-охлаждение и сопровождается эндо/экзо эффектом на ДСК кривых с особенностями, присущими фазовым переходам первого рода.

Поэтому, можно было ожидать, что для образцов $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$, охлажденных с промежуточными скоростями, будет наблюдаться частичное превращение c-(II) в t-(I) с формированием двухфазной системы. С этим согласуется поведение ДСК-кривых охлаждения (рисунок 1.1), на которых наряду со снижением температуры превращения ($T_{m,\beta}$, рисунок 1.1, таблица 1.1) наблюдалось также изменение энтальпии перехода ΔH_β (рисунок 1.1, рисунок 1.2а), что может быть связано с уменьшением степени конверсии c-(II) в t-(I). Однако рентгенограммы образцов SDC-10 – SDC-99 соответствовали системе, состоящей только из одной – кубической или тетрагональной – фазы (таблица 1.1).

Повторный нагрев образцов показал, что величина эндо-эффекта при 1384-1391 К (рисунок 1.3а), приписываемого od-переходу, слабо зависела от предыстории образца и ее величина была близка для упорядоченного (SDC-2) и разупорядоченных (SDC-99, SDC-3000) систем. Такое поведение не может быть объяснено различиями в нестехиометрии образцов, поскольку в условиях od-перехода содержание кислорода во всех образцах практически выравнивается (рисунок 1.3б). Отсутствие сверхструктурных рефлексов и неизменность параметра решетки при прогреве

разупорядоченного образца SDC-3000 до 1253 K (SDC-3000-1253 K, таблица 1.1, рисунок 1.2б) исключает возможность частичного упорядочения Sr^{2+}/Dy^{3+} катионов в метастабильной кубической фазе в условиях проведения термического анализа.

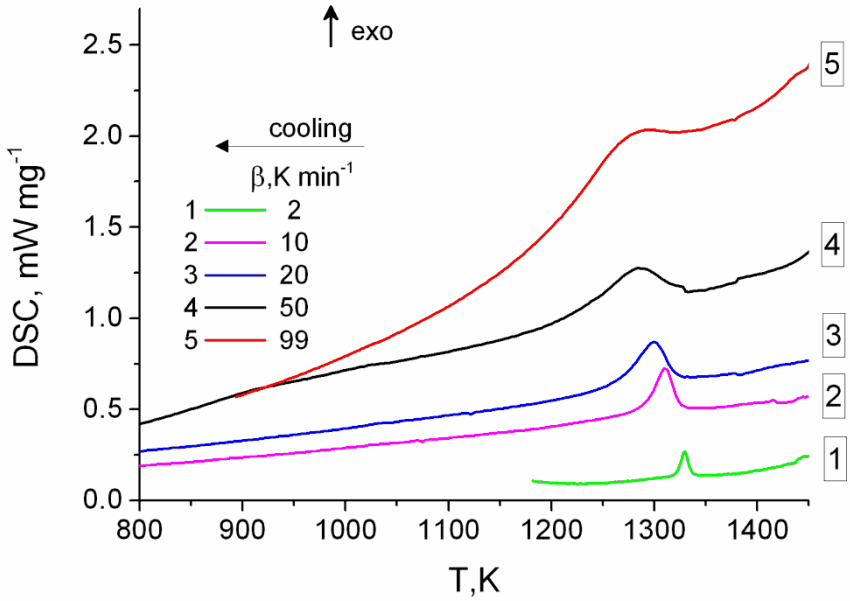


Рисунок 1.1 - ДСК-кривые охлаждения $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ при β=2-99 К мин$^{-1}$, 20% O_2-Ar

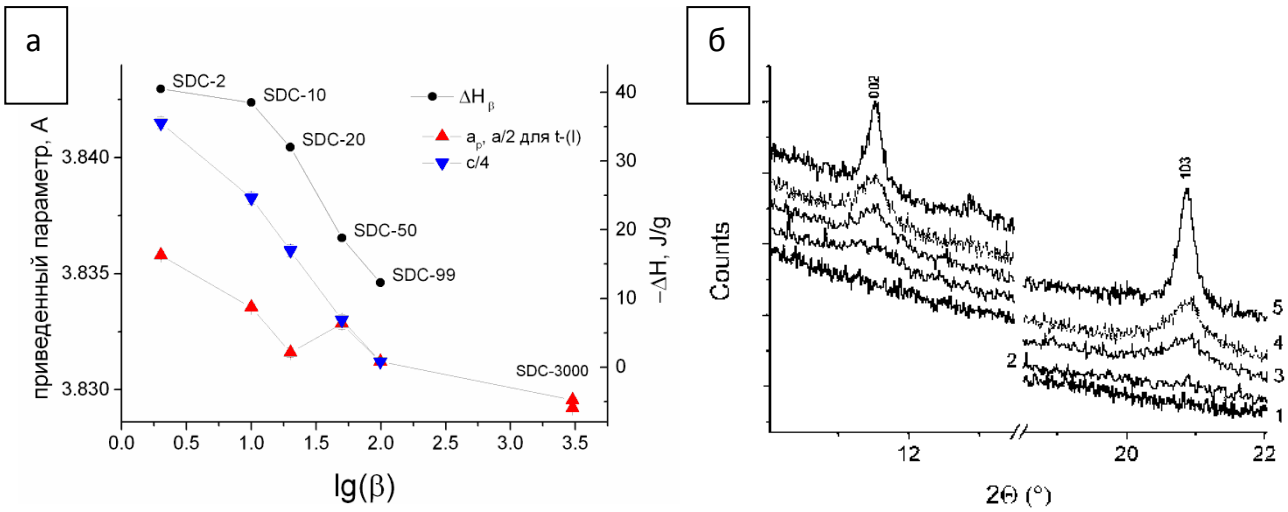


Рисунок 1.2 - Изменение приведенных параметров решетки *a* и энтропии превращения c-(II)->t-(I) (ΔH_β, определено из ДСК-кривых, рисунок 1.1) для образцов SDC-2 - SDC-3000 (а); область суперструктурных рефлексов [002] and [013] для образцов SDC-3000-1253 K (1), SDC-50 (2), SDC-20 (3), SDC-10(4), SDC-2 (5) (б)

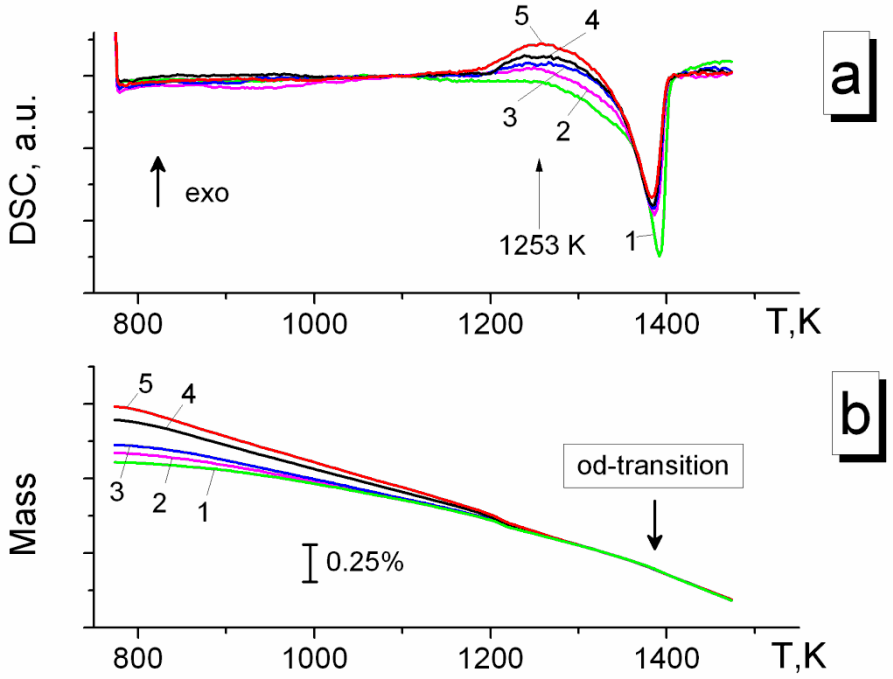


Рисунок 1.3- Изменение профилей ДСК (а) и ТГ (б) кривых при нагревании образцов SDC-2 (1, зеленый), SDC-10 (2, фиолетовый), SDC-20 (3, синий), SDC-50 (4, черный) и SDC-99 (5, красный). β=10 Kmin^{-1}, 20% O_2-Ar

Таблица 1.1 Скорость охлаждения $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ в процессе синтеза (β), температура $T_{m,\beta,}$ перехода c-(II)⇒t-(I), нестехиометрия (3-δ) и кристаллографические параметры образцов.

Образец	β, K мин$^{-1}$	$T_{m,\beta,}$K*	3-δ	Симметрия	*a* (*b*), Å	*c*, Å
SDC-2, упорядоченный	2	1329	2.65	*I4/mmm*	7.6716(3)	15.366(1)
SDC-10	10	1310	2.67	*I4/mmm*	7.6671(3)	15.353(1)
SDC-20	20	1300	2.68	*I4/mmm*	7.6632(4)	15.344(1)
SDC-50	50	1286	2.70	*I4/mmm*	7.6657(5)	15.332(1)
SDC-99	99	1280	2.71	*Pm3m*	3.83121(5)	
SDC-3000, разупорядоченный	~3000 **	н.о.	2.72	*Pm3m*	3.82955(6)	
SDC-3000 -1253 K***	~3000	–	n.d.	*Pm3m*	3.82921(7)	

* – температура максимума ДСК пика в процессе охлаждения со скоростью β,
** – примерная скорость охлаждения при 1250-1350 K,
*** – отожжен дополнительно при 1253 K,
н.о. – не определялась.

Близость величин ΔH_β для всех образцов может быть объяснена, если предположить, что упорядочение/разупорядочение ионов Sr^{2+}/Dy^{3+} происходит параллельно с так называемым “плавлением” А-подрешетки – фазовым переходом первого рода, обнаруженном в ионных суперпроводниках – который и вносит основной вклад в энтропию превращения при 1384-1391 К. Величина приведенной энтропии $\alpha = \Delta S/R = \Delta H/T/\cdot R$ для процесса c-(II) $\Rightarrow$t-(I), оцененная из значенияΔH_β=40.5кДж/г (SDC-2) составляет α = 0.7, что близко к величине конфигурационной энтропии плавления в модели клеточной жидкости α_m=ln(2)=0.693. Таким образом, эндо-эффект при 1291 К (SDC-99) соответствует плавлению разупорядоченной А-подрешетки, а при 1329 К (SDC-2) – плавлению упорядоченной.

Монотонное увеличение величин a_p или *c/4* при снижении скоростей закалки позволяет количественно оценить полноту протекания процесса c-(**II**) $\Rightarrow$t-(**I**) с использованием относительных размеров εфрагмента ABO_3 (уравнение 1.1),

$$\varepsilon = \frac{a - a_{SDC-3000}}{0.25c_{SDC-2} - a_{SDC-3000}} \qquad (1.1)$$

где a – приведенный параметр решетки (a_pили *c/4*).

Для синтезированных образцов методом ТГ/ДСК со ступенчатым изменением состава газовой фазы [*Vereshchagin S.N. et al., Journal of Siberian Federal University:Chemistry 3 (2017) 346*] проведено изучение зависимости количества подвижного кислорода (Δn_β) и энтальпии его удаления ($\Delta H_{O,\beta}$) от полноты протекания процесса c-(II) $\Rightarrow$t-(I). Установлено, что как Δn_β, так и $\Delta H_{O,\beta}$ нелинейно зависят от величины ε (рисунок 1.4). Энтальпия удаления кислорода $\Delta H_{O,\beta}$ слабо менялась в интервале ε =0.0-0.8, после чего изменения приобретали более выраженный характер. На кривой $\Delta n_\beta = f(\varepsilon)$ можно выделить три участка: близкую к линейной зависимость в области ε=0.2-0.74 и относительно медленные изменения при ε< 0.18 и, предположительно, при ε> 0.8.

Изучение микроструктуры полученных перовскитов методом просвечивающей электронной микроскопии (TEM) показало, что в образце SDC-2 (рисунок 1.5а) преобладают протяженные области с упорядоченный структурой тетрагональной фазы t-(I), размер которых превосходит 100 нм. На TEM-снимках образца SDC-3000 (который по данным XRPD является разупорядоченной кубической фазой) можно наблюдать в матрице перовскита перпендикулярно ориентированные нанодомены со структурой t-(I), размеры которых составляют 2-10 нм (рисунок 1.5б).

Закалка приводит к формированию системы когерентно связанных доменов с различной степенью структурного порядка и, соответственно, с различной подвижностью кислорода/анионных вакансий. В этом случае резкое изменение подвижности кислорода, наблюдаемое при ε= 0.24 и 1-ε= 0.2 (рисунок 1.4), может быть объяснено с позиций теории перколяции, как образование бесконечного

перколяционного кластера упорядоченной фазы, который формируется в кубических решетках при x_c=0.20-0.31 в зависимости от типа связности фрагментов [*Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Успехи физ. наук. 117 (1975) 401-435*].

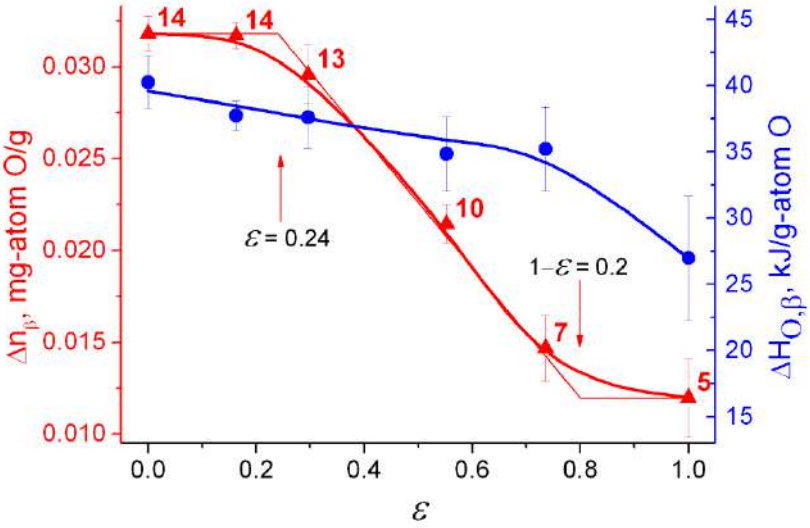


Рисунок 1.4 - Зависимость относительной подвижности кислорода Δn_β (▲) и энтальпии его отрыва $\Delta H_{O,\beta}$ (•) от величины параметра ε (степени протекания процесса c-(II)⇒t-(I)). Значения около точек соответствуют формальному числу монослоев кислорода, обменивающемуся с газовой фазой за время прохождения импульса

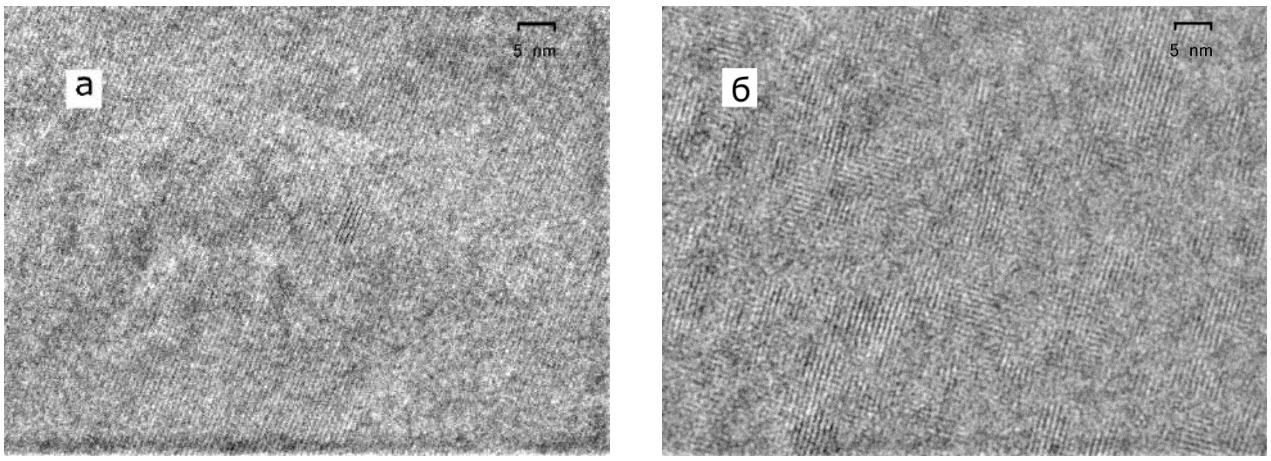


Рисунок 1.5 – TEM-снимки образцов SDC-2 (а) и SDC-3000 (б)

Таким образом, проведенные исследования показали, что высокотемпературное упорядочение/разупорядочение катионов Sr^{2+}/Dy^{3+} происходит параллельно с процессом "плавления/кристаллизации" А-подрешетки перовскита. Контролируемая закалка высокотемпературного кубического $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ позволяет получить формально частично упорядоченные образцы, в которых методом XRD не наблюдается сосуществование кубической и

тетрагональной фаз, при этом даже в разупорядоченном кубическом перовските методом ТЕМ выявляется наличие нанодоменов упорядоченной фазы размером 2-10 нм. Степень превращения кубической фазы в тетрагональную, которая может быть оценена по изменению приведенного параметра решетки, существенно влияет на физико-химические свойства кислорода в твердом теле, причем резкие изменения подвижности происходят в области степеней "упорядочения", совпадающей с образованием перколяционных кластеров. Полученные данные указывают на сложность процессов, происходящих при формировании частично упорядоченных перовскитов, и открывают новые пути для их целенаправленного регулирования их физико-химических свойств.

Раздел 2. Изучение влияния фазового состава катализаторов системы $CaO–Fe_2O_3$ на активность в крекинге тяжелого нефтяного сырья, процессы закоксовывания и концентрирования сернистых соединений на каталитических контактах

Ответственный исполнитель к.х.н. Н.П. Кирик

На данном этапе совместно с ИХН СО РАН был исследован процесс крекинга мазута тяжелой высокоасфальтенистой сернистой нефти Усинского месторождения (ρ = 976,5 кг/м^3, 37,0 мас. % смол, 8,5 мас. % асфальтенов) в присутствии катализаторов с содержанием 35 и 57 мас. % Fe_2O_3 в оксидной смеси $CaO–Fe_2O_3$, (маркировка 35% Fe_2O_3 и 57% Fe_2O_3), фракционного состава −0.2+0.1 и −0.1+0.056 мм. В образце 35% Fe_2O_3 основными кристаллическими фазами являются $Ca_2Fe_2O_5$ (63%) и CaO (35,5%), образец 57% Fe_2O_3 на 93% представлен фазой $Ca_2Fe_2O_5$ (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Содержание кристаллических фаз в катализаторах в исходном состоянии и после крекинга высокоасфальтенистого мазута.

Образец, сод. Fe_2O_3, мас.% (фракция, мм)	Содержание кристаллических фаз, мас. %							
	$CaFe_2O_4$	$Ca_2Fe_2O_5$	CaO	$CaCO_3$	$Ca(OH)_2$	Fe_3O_4	FeS	CaS
35, исх.	1,5	63	35,5	-	-	-	-	-
35 (−0.2+0.1), п/к*	0	21	0	15	48	6	7	3
35 (−0.1+0.056), п/к*	0	31	0	11	44	4	8	2
57, исх.	5,4	93	1,5	–	–	–	–	–
57 (−0.2+0.1), п/к*	7	80	0	4	1	3	5	0
57 (−0.1+0.056), п/к*	5	82	0	4	2	3	4	0

*− без учета аморфной составляющей

Автоклавный процесс крекинга высокоасфальтенистого мазута в присутствии ферритных катализаторов исследовали при 450°С. Выход продуктов крекинга

приведен в таблице 2.2. Видно, что выходы газовых, жидких и твердых продуктов составляют соответственно 16-21, 69-74 и 10-11 мас. %, варьируясь в небольшом интервале.

Анализ фракционного состава жидких продуктов показал, что, при близком выходе на всех катализаторах, фракционный состав существенно различается (таблица 2.2). Выход светлых фракций (н.к. – 360°С) варьируется от 48,8 до 65,4 мас. %, с максимальным выходом на катализаторе 35%Fe_2O_3 (−0.1+0.056) и минимальным – на 57%Fe_2O_3(−0.1+0.056).

В присутствии двухфазных CaO-$Ca_2Fe_2O_5$ катализаторов (35%Fe_2O_3) образуется в 1,5-2 раза меньше бензиновых фракций, по сравнению с однофазными $Ca_2Fe_2O_5$ (57%Fe_2O_3). Для первых катализаторов отношение бензиновых фракций (н.к.-200 °С) к дизельным (200-360°С), *k,* составляет 0,30-0,43, для вторых – 0,61. Следует отметить, что для катализатора 57%Fe_2O_3(−0.1+0.056), кроме отмеченного выше меньшего содержания светлых фракций в жидких продуктах, регистрируется максимальное среди всех образцов содержание тяжелых, выкипающих > 360°С, фракций (таблица 2.2). Приведенные данные свидетельствуют о разной крекирующей способности двухфазных, CaO-$Ca_2Fe_2O_5$ (35%Fe_2O_3), и однофазных, $Ca_2Fe_2O_5$ (57%Fe_2O_3), катализаторов, что может быть обусловлено различием в процессах восстановления катализаторов под воздействием высокомолекулярных компонентов сырья; закоксовывания поверхности катализаторов, приводящих к их дезактивации; частичного блокирования активной поверхности катализаторов фазами, образующимися при восстановлении феррита кальция.

Таблица 2.2. Компонентный состав продуктов термолиза мазута в присутствии ферритных катализаторов и фракционный состав образующихся жидких продуктов (автоклавный процесс, 450 °С, 2 ч., 10 мас. % катализатора).

Образец, сод. Fe_2O_3, мас. % (фракция, мм)	Компонентный состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %				*k*, бенз./ диз.
	Газо-вые	Жид-кие	Твёр-дые	н.к.-200°С	200 - 360°С	н.к. - 360°С	> 360°С	
35 (−0.2+0.1)	18,5	70,5	11,0	13,4	44,2	57,6	12,9	0,30
35 (−0.1+0.056)	15,8	73,8	10,4	19,7	45,6	65,3	8,5	0,43
57 (−0.2+0.1)	21,0	68,8	10,2	24,1	39,6	63,7	5,1	0,61
57 (−0.1+0.056)	19,4	71,0	9,6	18,5	30,4	48,9	22,1	0,61

Фазовый состав катализаторов после крекинга приведен в таблице 2.1. В образцах 35% Fe_2O_3 из исходных фаз частично остается фаза $Ca_2Fe_2O_5$, и регистрируются новые фазы $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, Fe_3O_4, FeS, CaS. В образцах 57% Fe_2O_3 присутствуют исходные фазы ферритов кальция, итакже, за исключением фазы CaS, появляются фазы $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, Fe_3O_4, FeS. Присутствие фаз Fe_3O_4, FeS в катализаторах после крекинга свидетельствует о процессе восстановления фазы $Ca_2Fe_2O_5$. В образцах 35% Fe_2O_3 степень восстановления феррита составляет 40-60%, в образцах 57% Fe_2O_3 степень восстановления существенно меньше, составляет ~ 11%. Наличие в катализаторах после крекинга сульфидных фаз, которые образуются при крекинге сернистых компонентов нефтяного сырья, говорит о снижении содержания серы в продуктах крекинга. Образование новых фаз может приводить к частичному блокированию и/или модифицированию поверхности катализаторов, а также влиять на процессы отложения кокса.

Для определения степени закоксованности катализаторов в процессе крекинга и изучения реакционной способности в окислении поверхностных коксовых отложений было исследовано термопрограммированное окисление (7 об. % O_2 в Ar) образцов катализаторов после крекинга в температурном интервале 40−800 °С, нагрев 10°/мин, с синхронным масс-спектрометрическим анализом продуктов.

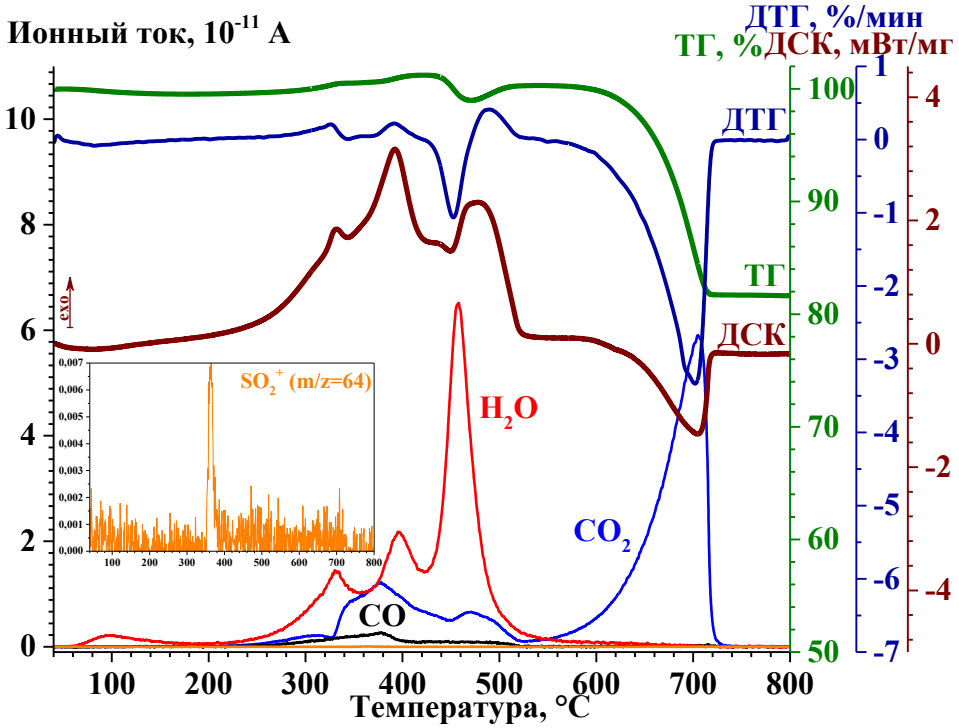
На рисунке 2.1 в качестве примера приведены результаты ТПО двухфазного (35% Fe_2O_3) и однофазного (57% Fe_2O_3) образцов, фракция (−0.2+0.1). Анализ данных ТПО катализаторов показал, что в интервале 200-800°С для образцов 35% Fe_2O_3 наблюдается потеря массы 12,3 и 19,6% для мелкой и крупной фракций соответственно. Для образцов 57% Fe_2O_3 потеря массы существенно меньше, составляет 1,4-1,7%, что согласуется с меньшим содержанием в них фаз $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. В коксовых отложениях на этих образцах по сравнению с 35% Fe_2O_3 наблюдается значительно бóльшее содержание серы (кривая m/z=64), которая присутствует в двух формах (рисунок 2.1). В температурном интервале 400−540 °С выделение воды (кривая m/z=18) на всех исследованных катализаторах обусловлено протеканием двух процессов − дегидратации гидроксида кальция и окисления коксовых отложений (рисунок 2.1).

С учетом содержания в образцах после крекинга фаз $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ (данные РФА), процессов карбонизации $Ca(OH)_2$/CaO и разложении карбоната кальция при температурах >560°С, протекающих при ТПО, была сделана оценка содержания поверхностных коксогенных отложений. Для двухфазных образцов крупной и мелкой фракций содержание кокса составило 7 и 2 мас. %, для однофазных – около 1 мас. %.

На основании анализа данных ТПО образцов (температурные экстремумы на ионных спектрах продуктов (CO_2, CO, H_2O и SO_2), кривых ДТГ и ДСК (экзо-эффект)) в температурном интервале окисления коксовых отложений, 200-590°С, и с учетом вторичных процессов поглощения оксидов углерода можно говорить о присутствии на поверхности катализаторов по крайней мере четырех, различающихся по реакционной способности, форм коксогенных отложений. На двухфазных катализаторах (35% Fe_2O_3) экстремумы проявляются при температурах 340, 405, 440-450 и 480°С, на однофазных (57% Fe_2O_3) – при 320, 390-400, 455-460 и 530-540°С. Отсутствие

высокотемпературной формы на образцах 35% Fe_2O_3 свидетельствует о более высокой реакционной способности коксовых отложений по сравнению с катализаторами 57% Fe_2O_3.

а



б

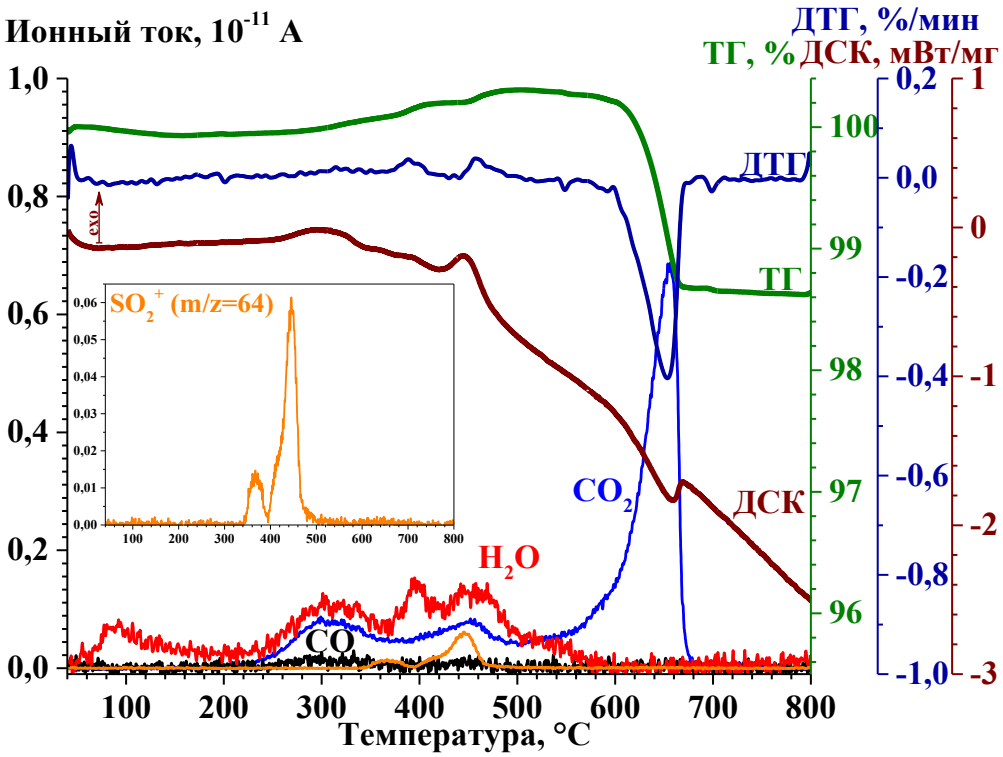


Рисунок 2.1 − Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и масс-спектры молекулярных ионов H_2O, CO, CO_2, SO_2 при ТПО катализаторов после крекинга мазута: а – 35% Fe_2O_3 (–0.2+0.1), б – 57% Fe_2O_3 (–0.2+0.1), на вставках – спектр иона SO_2^+

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 крекинге мазута высокоасфальтенистой сернистой нефти, с образованием от 49 до 65 мас. % светлых фракций. Доля бензиновых фракций в светлых продуктах на двухфазных катализаторах ниже по сравнению с однофазными, составляет 23-30 и ~38% соответственно. Большой суммарный выход газовых и твердых продуктов, 26-31 мас. %, приводит к низкому содержанию выкипающих > 360°С фракций. Коксоотложение на поверхности катализаторов в процессе крекинга высокоасфальтенистого сернистого сырья незначительно.

Раздел 3. СЭМ-ЭДС исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки индивидуальных глобул узких фракций ценосфер с высокой гелиевой проницаемостью. Моделирование процесса стеклообразования кремнезема в условиях однородного растяжения расплава; исследование зависимостей коэффициентов диффузии полученных образцов от плотности матрицы

Ответственные исполнители: к.х.н. Е.В. Фоменко, к.ф.-м.н. С.В .Кухтецкий

На предыдущем этапе выполнения Проекта было показано [*Раздел 3 отчета НИР за 2018 г.*], что коэффициенты гелиевой проницаемости стеклокристаллических мембранных материалов на основе алюмосиликатных ценосфер сетчатого строения существенно превышают аналогичные значения для ценосфер с кольцевой оболочкой и силикатных стекол. Для установления взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер с высокой Не-проницаемостью проведено систематическое СЭМ-ЭДС исследование химического состава индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер НМ-R-5A−0.25+0.2. Среди изученных стеклокристаллических мембранных материалов выбранная фракция характеризуется максимальным содержанием частиц сетчатого строения и лучшими диффузионными свойствами: доля ценосфер сетчатого строения составляет более половины фракции – 57 об. %, коэффициент гелиевой проницаемости превышает аналогичные значения для ценосфер кольцевого строения близкого состава в 2 раза, а в сравнении с силикатным стеклом наблюдаемое превышение составляет один порядок. Исследование включало определение брутто-состава полированных срезов оболочки индивидуальных глобул различного строения и составов локальных участков, расположенных на пересечении диаметров под углом 45° друг от друга. Диаметр анализа локальных участков соответствовал толщине оболочки, однородность распределения элементов определяли элементным картированием.

Химические брутто-составы полированных срезов оболочки индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер НМ-R-5A−0.25+0.2 приведены в таблице 3.1. Преобладающими компонентами в составе исследованных частиц являются SiO_2 – 47-58 мас. % и Al_2O_3 – 34-51 мас. %. СЭМ-снимки глобул, карты распределения Si, Al и некоторых примесных элементов в срезе оболочки представлены на рисунке 3.1. в порядке возрастания концентрации Al_2O_3 в брутто-составе частицы. Анализ СЭМ-

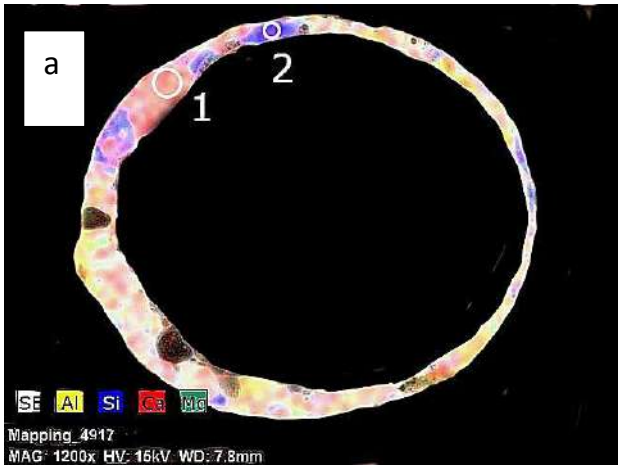
снимков позволил установить, что с увеличением концентрации Al_2O_3 наблюдается монотонное изменение строения оболочки ценосфер. Так, в интервале концентраций Al_2O_3 34–43 мас. % глобулы имеют оболочку типичного кольцевого строения, толщина и пористость которой постепенно увеличивается в указанном диапазоне (рисунок 3.1а-г). С дальнейшим ростом содержания Al_2O_3 до 46 мас. % появляются сферы переходного строения с двумя крупными полостями (рисунок 3.1д), затем количество полостей возрастает, и при концентрации 47–51 мас. % глобулы приобретают характерное сетчатое строение (рисунок 3.1е, ж, з).

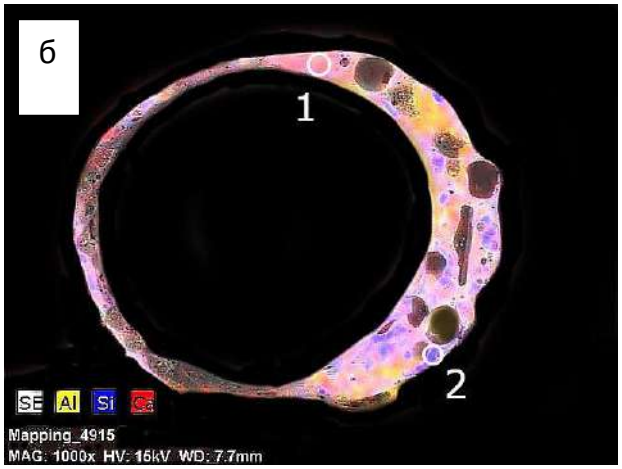
Суммарное содержание оксидов SiO_2 и Al_2O_3 в полном срезе оболочки ценосфер кольцевого строения меньше, чем для сетчатых глобул – 90-94 и 93-98 мас.% соответственно. При этом в кольцевой оболочке наблюдается повышенное содержание FeO, достигающее 5,2 мас. %, CaO – до 1,4 мас. %, MgO – до 2,0 мас. % по сравнению с ценосферами сетчатого строения (таблица 3.1), для которых концентрации этих компонентов не превышают значений 1,5; 0,7 и 0,4 мас. % соответственно. В отдельных глобулах сетчатого строения обнаружено повышенное содержание TiO_2 – до 4 мас. %.

Карты распределения элементов (рисунок 3.1) наглядно показывают, что для обоих типов глобул характерна неоднородная по составу оболочка фрагментарного строения. Дополнительный анализ позволил выявить гетерогенные участки оболочки с повышенным содержанием как основных макрокомпонентов Si и Al, так и примесных включений Ca, Mg, Ti. Составы гетерогенных участков приведены на рисунке 3.1 с указанием областей анализа. Так, для некоторых из них содержание SiO_2 достигает 92 мас. % (рисунок 3.1а), Al_2O_3 – до 60 мас. % (рисунок 3.1з), CaO – до 9 мас. % (рисунок 3.1г), MgO – до 5 мас. % (рисунок 3.1г), TiO_2 – до 6 мас. % (рисунок 3.1в).

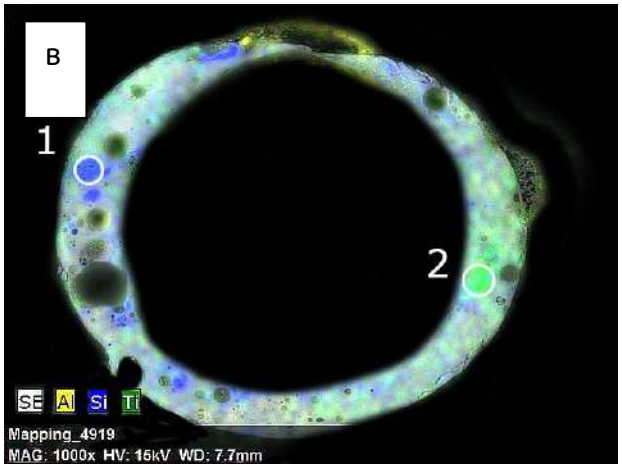
Таблица 3.1. Химические брутто-составы полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A−0.25+0.2.

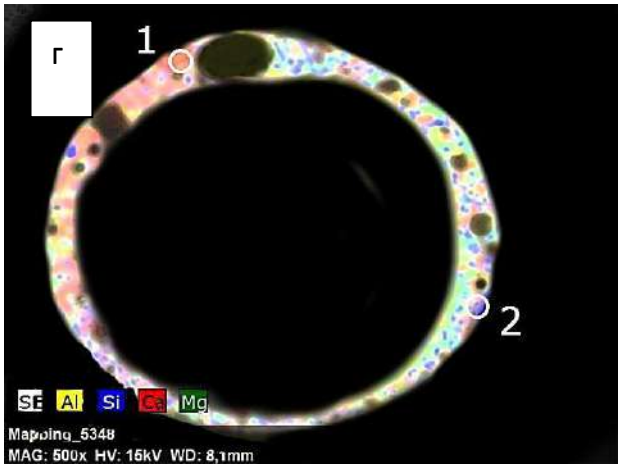
№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	SiO_2/ Al_2O_3
Глобулы кольцевого строения										
4917	57,67	34,26	3,76	0,75	0,71	0,76	0,66	1,36	0,07	1,68
4915	54,99	35,91	5,18	0,65	0,57	0,86	1,02	0,83	0	1,53
4919	52,93	40,63	0,93	1,38	0,75	0,71	0,57	2,10	0	1,30
5348	47,10	42,51	4,14	1,34	1,99	1,02	1,31	0,59	0	1,11
Глобулы сетчатого строения										
5346	46,84	45,92	1,45	0,51	0,42	0,72	0,11	3,94	0,09	1,02
5347	50,55	46,05	1,11	0,33	0	0,45	1,12	0,37	0,03	1,10
5344	46,92	47,15	1,03	0,42	0	0,36	0,21	3,90	0	1,00
5345	47,02	50,88	1,01	0,66	0	0,04	0,00	0,39	0	0,92



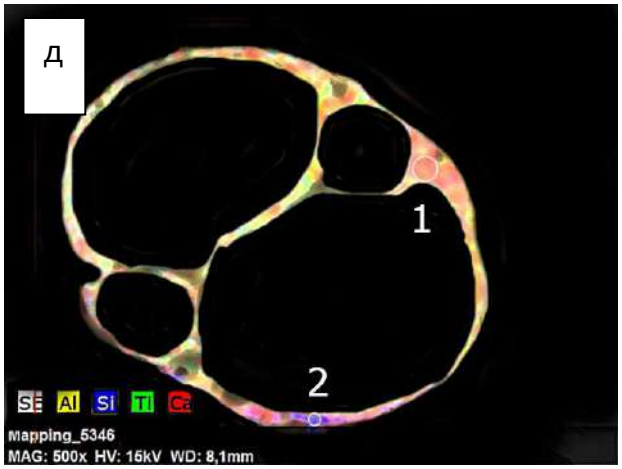


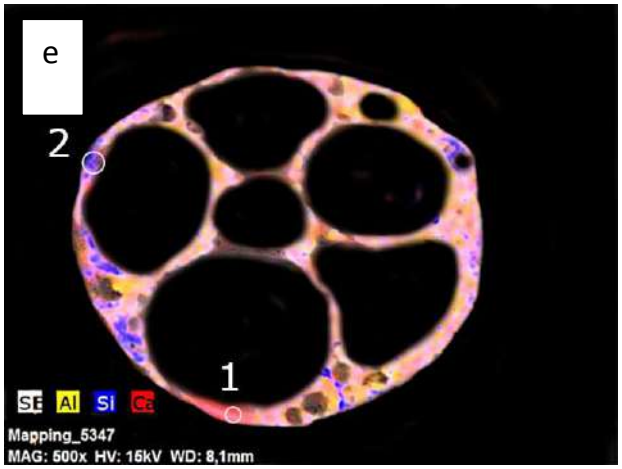
№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
1	60,72	29,03	1,95	4,37	2,65	0,18	0,19	0,91	1	58,14	33,76	2,23	2,56	1,05	0,84	0,64	0,71
2	91,75	6,04	0,58	0,45	0,00	0,43	0,22	0,54	2	77,25	20,02	0,00	0,04	0,00	0,63	0,98	0,71



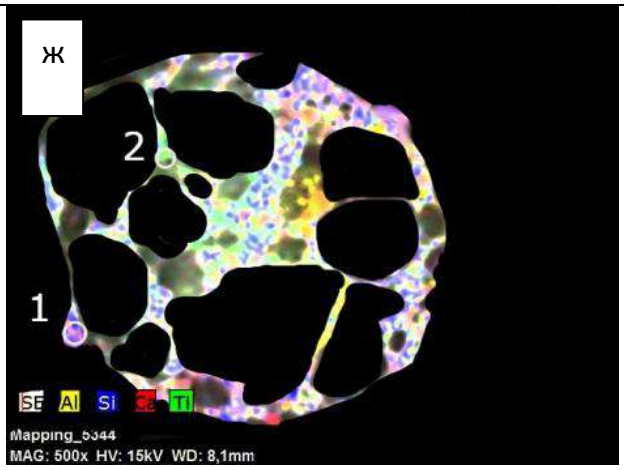


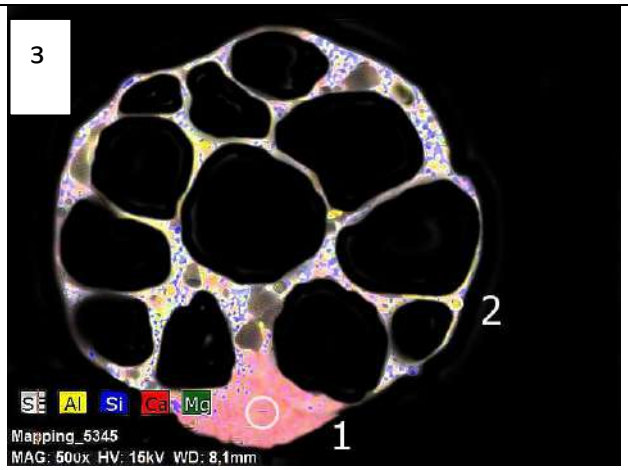
№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
1	78,18	17,13	0,55	0,89	0,41	0,29	0,45	2,11	1	49,18	32,58	2,84	9,38	4,70	0,35	0,64	0,00
2	53,81	37,53	0,88	0,86	0,64	0,28	0,27	5,73	2	62,58	30,25	1,72	1,14	1,69	0,33	1,99	0,29





№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
1	48,12	43,77	0,32	2,36	0,49	0,00	0,00	4,93	1	50,03	39,65	1,93	5,30	0,00	0,60	0,50	0,92
2	75,10	21,70	1,21	0,93	0,36	0,36	0,21	0,09	2	70,15	26,96	0,11	1,39	0,00	0,00	0,87	0,41





№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	№	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2
1	59,10	31,73	1,48	2,52	0,79	0,73	0,93	1,93	1	51,38	36,19	2,61	5,98	2,34	0,34	0,26	0,89
2	45,85	46,88	0,00	0,24	0,00	0,00	0,46	6,57	2	37,03	60,33	0,44	0,45	0,14	0,22	0,27	0,56

Рисунок 3.1 - СЭМ-снимки и карты распределения отдельных элементов в полированных срезах оболочки индивидуальных глобул различного строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A−0.25+0.2
с указанием гетерогенных участков и их составов

Количественный анализ составов локальных участков оболочки (без включения дополнительных анализов гетерогенных участков) показал, что характерный диапазон содержаний Al_2O_3 для ценосфер кольцевого и сетчатого строения составляет 26-44 и 43-60 мас. % соответственно и включает брутто-составы глобул каждого типа в отдельности. В зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 составы локальных участков оболочки различного строения могут быть отнесены к отдельным группам, в которых $SiO_2 + Al_2O_3 > 95$ мас. % (1); $SiO_2 + Al_2O_3 = 90–95$ мас. % (2); $SiO_2 + Al_2O_3 < 90$ мас. % (3). В таблице 3.2 представлены минимальные и максимальные содержания оксидов в локальных участках оболочки кольцевого и сетчатого строения, удовлетворяющие по составу критериям различных групп.

Так, оболочка глобул кольцевого строения включает единичные области, принадлежащие по составу к группе (1) с минимальным содержанием примесных компонентов; основная доля участков характеризуется повышенным содержанием Fe, Ca, Mg и Ti, составляя группу (2). В отдельных областях кольцевой оболочки, относящихся к группе (3), наблюдается увеличение содержания Fe, Mg, K по сравнению с составами участков предыдущих групп (таблица 3.2).

Более половины локальных участков оболочки глобул сетчатого строения характеризуются минимальным содержанием примесей и относится к группе (1); в остальных областях наблюдается рост содержания Fe, Ti и K, определяя их принадлежность к группе (2). Единичные участки с повышенным содержанием примесных включений, удовлетворяющие критерию составов группы (3), в глобулах сетчатого строения были обнаружены лишь при дополнительном анализе гетерогенных областей (рисунок 3.1е, з).

Таблица 3.2**.** Минимальное и максимальное содержания оксидов в локальных участках полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A−0.25+0.2.

Группа	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	SiO_2/Al_2O_3
Глобулы кольцевого строения										
1	$SiO_2 + Al_2O_3 >$ 95 мас. %									
min	51,52	34,18	0,22	0,40	0	0,20	0,23	0	0	1,18
max	60,89	43,77	1,47	1,62	0,79	1,20	1,33	1,73	0,62	1,78
2	$SiO_2 + Al_2O_3$ = 90 – 95 мас. %									
min	48,23	26,39	0,51	0	0,19	0,24	0,26	0,10	0	1,11
max	63,68	43,55	5,20	4,16	2,73	0,87	1,84	4,46	0,83	2,41
3	$SiO_2 + Al_2O_3 <$ 90 мас. %									
min	42,36	33,01	3,07	1,50	1,41	0,52	0,91	0	0	0,99
max	56,08	42,72	6,73	1,98	3,29	0,84	2,11	1,29	0,21	1,70
Глобулы сетчатого строения										
1	$SiO_2 + Al_2O_3 >$ 95 мас. %									
min	40,33	44,16	0	0	0	0	0	0	0	0,70
max	52,14	57,74	1,19	0,95	0,73	1,96	1,36	3,76	0,31	1,18
2	$SiO_2 + Al_2O_3$ = 90 – 95 мас. %									
min	34,79	43,48	0	0,02	0	0	0,13	0,25	0	0,58
max	51,13	59,91	3,29	1,38	1,09	1,70	2,35	4,88	0,74	1,18

Алюмосиликатные составы локальных участков оболочки ценосфер, отличающихся строением и отнесенные в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 к различным группам, описываются отдельными функциональными зависимостями $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ с высокими значениями коэффициентов корреляции (рисунок 3.2):

- **Группа (1):**
  ценосферы кольцевого строения $[SiO_2] = 95{,}56 – 1{,}00\ [Al_2O_3]$, $r = -1{,}00$ (3.1)
  ценосферы сетчатого строения $[SiO_2] = 89{,}43 – 0{,}85\ [Al_2O_3]$, $r = -0.96$ (3.2)
- **Группа (2):**
  ценосферы кольцевого строения $[SiO_2] = 90{,}82 – 0{,}97\ [Al_2O_3]$, $r = -0{,}94$ (3.3)
  ценосферы сетчатого строения $[SiO_2] = 88{,}93 – 0{,}90\ [Al_2O_3]$, $r = -0{,}96$ (3.4)

Уравнения линейной регрессии для составов локальных участков оболочки ценосфер кольцевого и сетчатого строения различных групп (уравнения 3.1 и 3.3, уравнения 3.2 и 3.4 соответственно) отличаются свободным членом при близких значениях углового коэффициента. Графически это отображается параллельным сдвигом прямых при переходе от одной группы составов к другой, локализуясь для глобул различного строения в характерном диапазоне содержаний основных макрокомпонентов (рисунок 3.2), что свидетельствует об изменении структурообразующих минеральных прекурсоров.

Функциональным зависимостям $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ составов оболочки ценосфер различного строения удовлетворяют алюмосиликатные составы дегидроксилированных глинистых минералов, продуктов их генезиса и термохимического превращения (рисунок 3.2):

- NH_4-Иллит– $(NH_{4\ 0.67},K_{0.11})(Al_{1.90},Fe_{0.06},Mg_{0.04})(Al_{0.68},Si_{3.32})O_{10}(OH)_2$;
- Монтморрилонит – $Na_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$;
- K-Иллит– $K_{1.5}Al_4(Si_{6.5}Al_{1.5})O_{20}(OH)_4$;
- Каолинит – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$;
- Муллит – $Al_6Si_2O_{13}$.

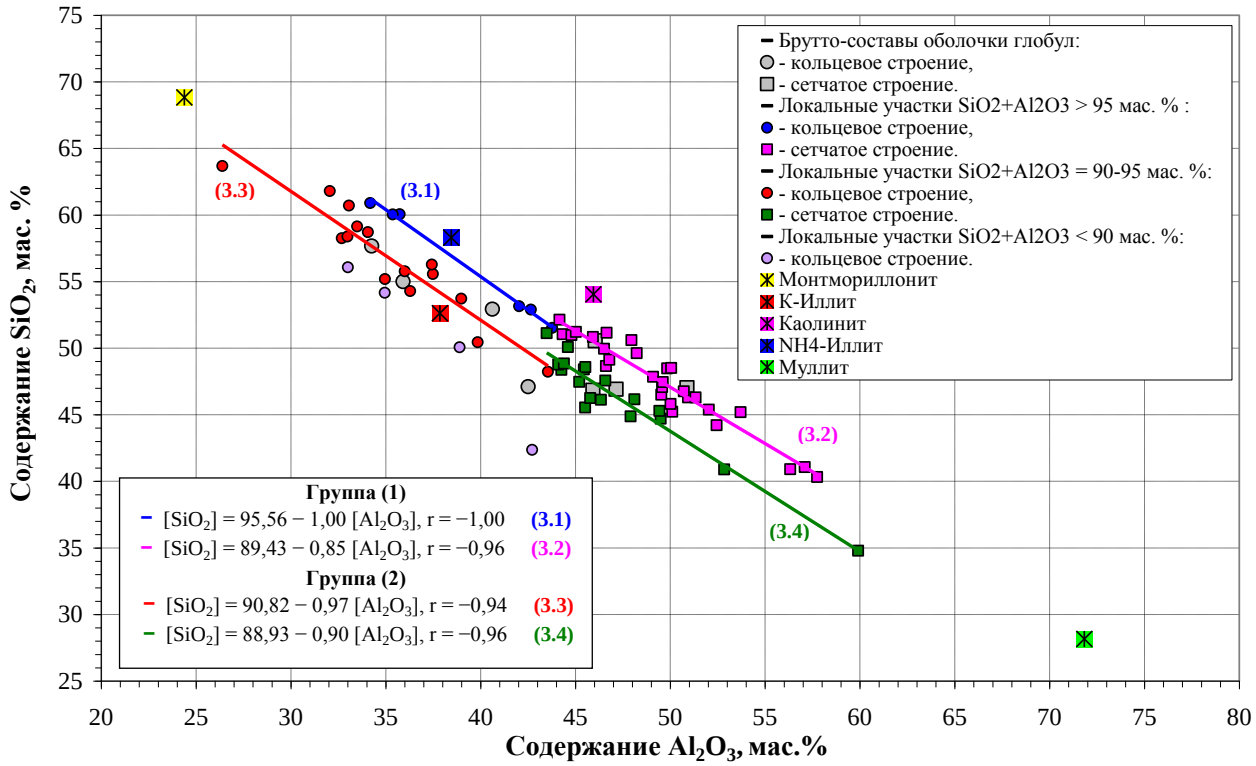


Рисунок 3.2 - Зависимости содержаний SiO_2 от Al_2O_3 для брутто-составов и локальных участков полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер НМ-R-5А−0.25+0.2

Характерной особенностью глинистых минералов, благодаря их слоистой структуре, является способность к изоморфным замещениям и обмену межслоевых катионов, что приводит к разнообразию составов смешанно-слоистых фаз, включая многокомпонентные смеси, а также переходу одного минерала в другой. В случае кольцевой оболочки тренды зависимостей (3.1) и (3.2) практически проходят через состав NH_4-иллита и K-иллита соответственно, обеим зависимостям соответствует состав монтмориллонита. Для оболочки сетчатого строения в непосредственной близости от основной плотности составов находится состав каолинита, трендам (3.2) и (3.4) удовлетворяет состав муллита, образующегося в результате термохимического превращения каолинита (рисунок 3.2). Микрокристаллический муллит покрывает не

только поверхность частиц (рисунок 3.3), но и пронизывает весь объем оболочки (рисунок 3.3 г, е), обеспечивая структурную устойчивость глобул.

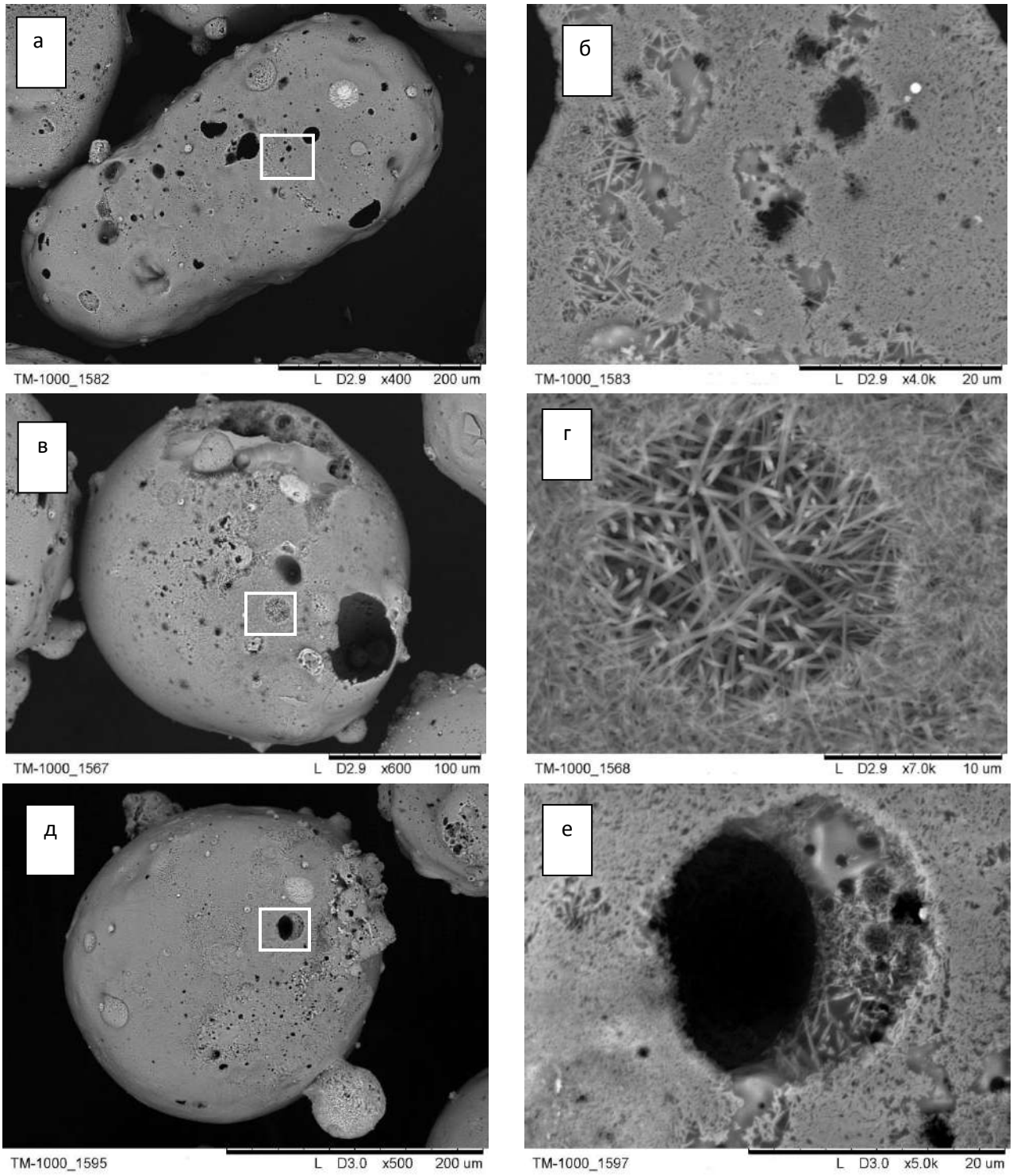


Рисунок 3.3 - СЭМ-снимки индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер НМ-R-5А−0.25+0.2 после травления HF (а, в, д), демонстрирующие локализацию кристллитов муллита на внешней поверхности (б, г) и внутри оболочки (г, е)

Отдельные локальные участки оболочки глобул различного строения с высоким содержанием Ca, Mg, Ti (рисунок 3.1) образованы с участием примесных минералов исходного угля: кальцита, доломита, гипса, магнезита, рутила.

Таким образом, СЭМ-ЭДС исследование стеклокристаллической оболочки индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер НМ-R-5A−0.25+0.2, характеризующейся высокой Не-проницаемостью, показало существенные различия в составе частиц кольцевого и сетчатого строения, касающиеся как основных макрокомпонентов SiO_2 и Al_2O_3, так и примесных оксидов FeO, CaO, MgO, TiO_2. Установление функциональных зависимостей и сопоставление составов позволило заключить, что структурообразующими минеральными прекурсорами ценосфер с оболочкой кольцевого строения являются NH_4- и K-иллит, а ценосфер сетчатого строения – каолинит. Оболочка глобул обоих типов неоднородна по составу и содержит фрагменты с повышенным содержанием кремния, алюминия, кальция, магния, титана. Фрагментарное строение оболочки и наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO_2, позволяет объяснить наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов гелиевой проницаемости мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер по сравнению с силикатными стеклами близкого состава. Характерное для ценосфер сетчатого строения минимальное содержание оксидов-модификаторов приводит к улучшению их диффузионных свойств по сравнению с ценосферами кольцевого строения.

Ранее при выполнении Проекта теоретически было показано [*Раздел 3 отчета НИР за 2018 г.*], что стеклование кремнезема в атмосфере гелия высокого давления может приводить к формированию кварцевого стекла с пониженной до 40–50% плотностью по сравнению с обычным кварцевым стеклом с плотность 2,2 г/см^3. Расширенное кварцевое стекло представляет собой перспективный мембранный материал, так как обладает высокой гелиевой проницаемостью – на 1-2 порядка выше, чем обычное кварцевое стекло. В рамках данного этапа выполнения Проекта был исследован альтернативный способ получения расширенного кварцевого стекла – путем закалки в условиях сильного трехосного расширения (т.е. в условиях больших отрицательных давлений). Для стекол, полученных в таких условиях закалки, характерны отличительные от обычных стекол свойства, например повышенная прочность, обусловленная сильным сжимающим напряжением (отрицательные давления порядка 400-700 MPa), как показано на примере знаменитых «капель принца Руперта» [*AbenH., etal.,Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 231903*], известных еще с начала XVII века.

Теоретически механизм закалки моделировался путем охлаждения расплава кремнезема в рамках NVT-ансамбля при фиксированном объеме (V). После закалки расплава и релаксации полученного стекла при комнатной температуре производился анализ структуры полученных образцов, вычислялись их плотность и коэффициент диффузии гелия. Моделирование производилось методом классической молекулярной динамики. Используемые потенциалы и методики расчетов подробно описаны в статье [*Kuhtetskiy S.V. et al., J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 47*].

Установлено, что однородное расширение кварцевого стекла происходит до плотности 1,9 г/см^3. При более низких плотностях однородные структуры становятся неустойчивыми и в стекле образуются полости нанометрового (и более) масштаба. Предел однородного расширения хорошо виден на рисунке 3.4, на котором

представлена зависимость отрицательного давления в стекле от его плотности. Зависимость на рисунке 3.4 представляет собой две ветви. Правая ветвь – зона устойчивого однородного расширения, левая – неустойчивого, при котором образуются полости. Примечательно, что граница устойчивости расширенного стекла 1,9 г/см^3, полученного при помощи однородного трехосного расширения, совпадает с границей устойчивости расширенного стекла, получаемого при помощи гелия высокого давления. Это говорит о том, граница устойчивости расширенного стекла является его собственным (внутренним) параметром и не зависит от способа синтеза. На этом же рисунке представлены примеры структур расширенных стекол разной плотности. Белыми областями изображена топология свободного пространства.

На рисунке 3.5 представлены зависимости максимальных размеров полостей (пор) от плотности кварцевого стекла. Хорошо виден пороговый характер зависимости в точке неустойчивости расширенной структуры стекла. Следует отметить, что размеры пор при малых плотностях (сопоставимые с размером расчетной ячейки) могут быть ограничены периодическими граничными условиями, которые использовались при моделировании.

Построены зависимости коэффициента диффузии гелия в образцах расширенного кварцевого стекла, полученных закалкой при отрицательных давлениях (рисунок 3.6). Равновесные коэффициенты диффузии рассчитывались по зависимостям среднеквадратичного смещения пробных частиц от времени. Подробно методика расчета коэффициента диффузии описана в работе [*Kuhtetskiy S.V. etal., J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 47*].

Видно (рисунок 3.6), что с уменьшением плотности коэффициент диффузии растет практически экспоненциально. Поскольку рассчитывалось среднеквадратичное смещение атомов гелия, то в данном случае речь идет о некотором «эффективном» коэффициенте диффузии с учетом полостей в свободном пространстве матрицы. Тем не менее, до тех пор, пока полости не перекрываются (т.е. при плотностях выше 1,8-1,85 г/см^3), диффузия носит активационный характер. Поэтому существенной потери селективности по сравнению с обычным кварцевым стеклом быть не должно (детальное исследование селективности системы He-Ne в различных структурах кремнезема запланировано на 2020 год).

Таким образом, моделирование процесса стеклообразования кремнезема в условиях больших отрицательных давлений показало, что однородное расширение кварцевого стекла происходит до плотности 1,9 г/см^3. Коэффициент диффузии гелия в образцах расширенного кварцевого стекла с уменьшением их плотности растет практически экспоненциально. Для образцов с плотностью выше 1,8-1,85 г/см^3 процесс диффузии гелия носит активационный характер, что предполагает сохранение для образцов расширенного кварцевого стекла значений селективности на высоком уровне, характерном для обычного кварцевого стекла.

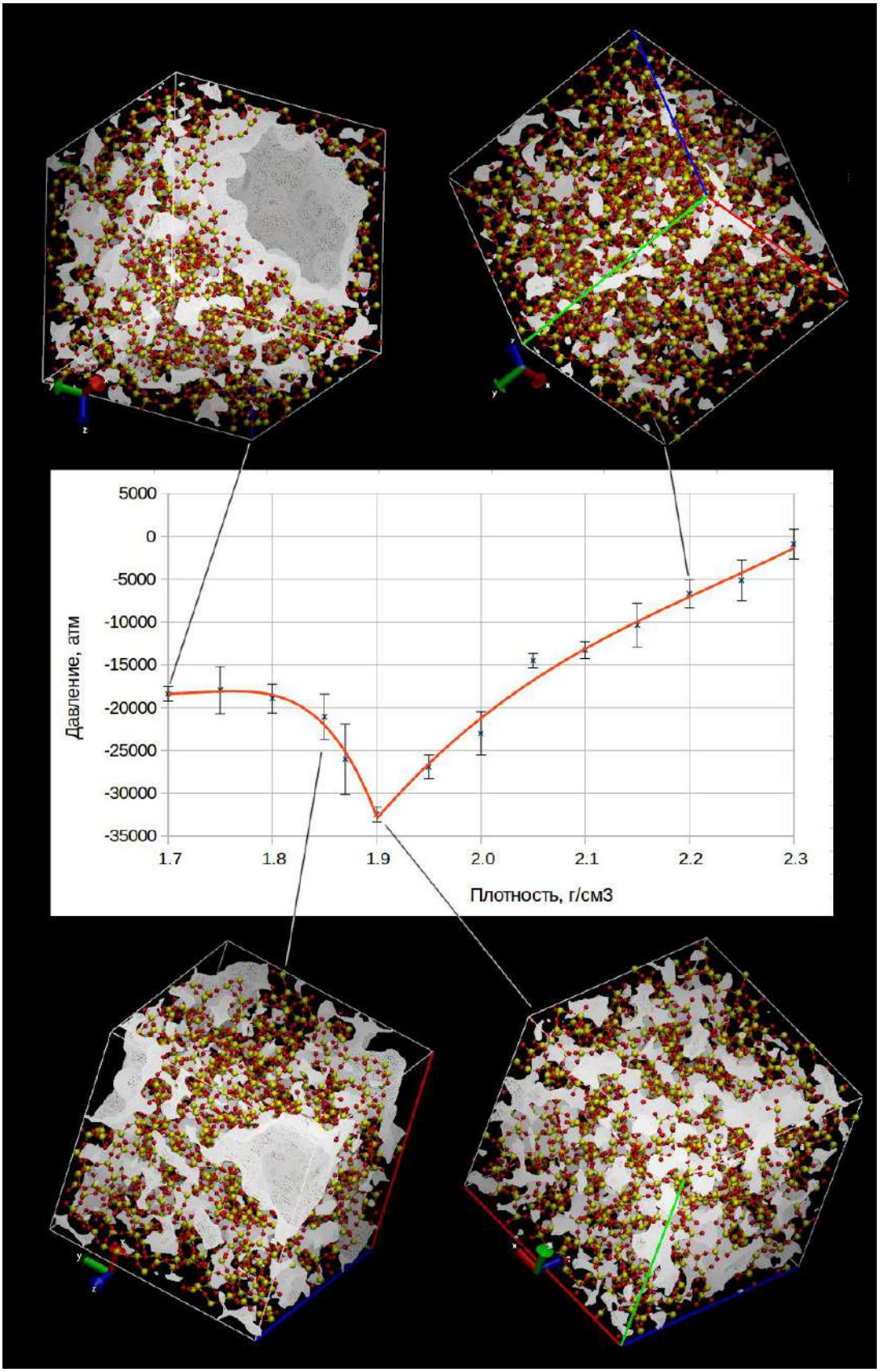


Рисунок 3.4 - Зависимость отрицательного давления от конечной плотности стекла

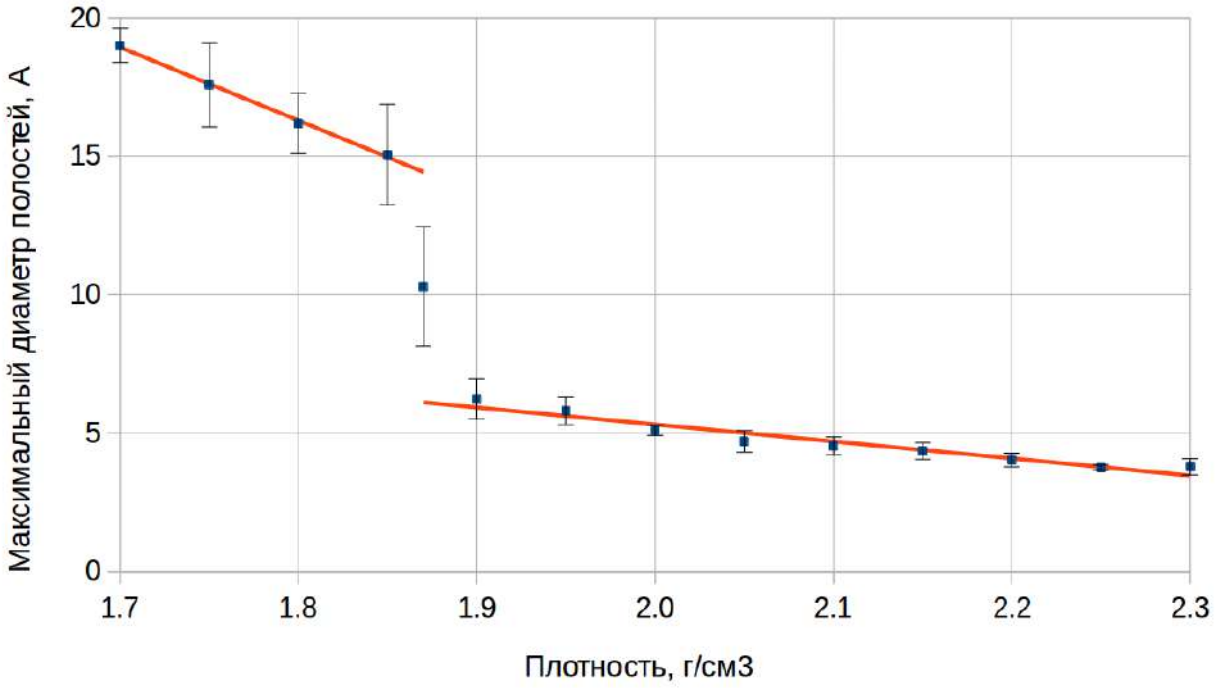


Рисунок 3.5 - Зависимости максимальных размеров полостей (пор) от плотности кварцевого стекла

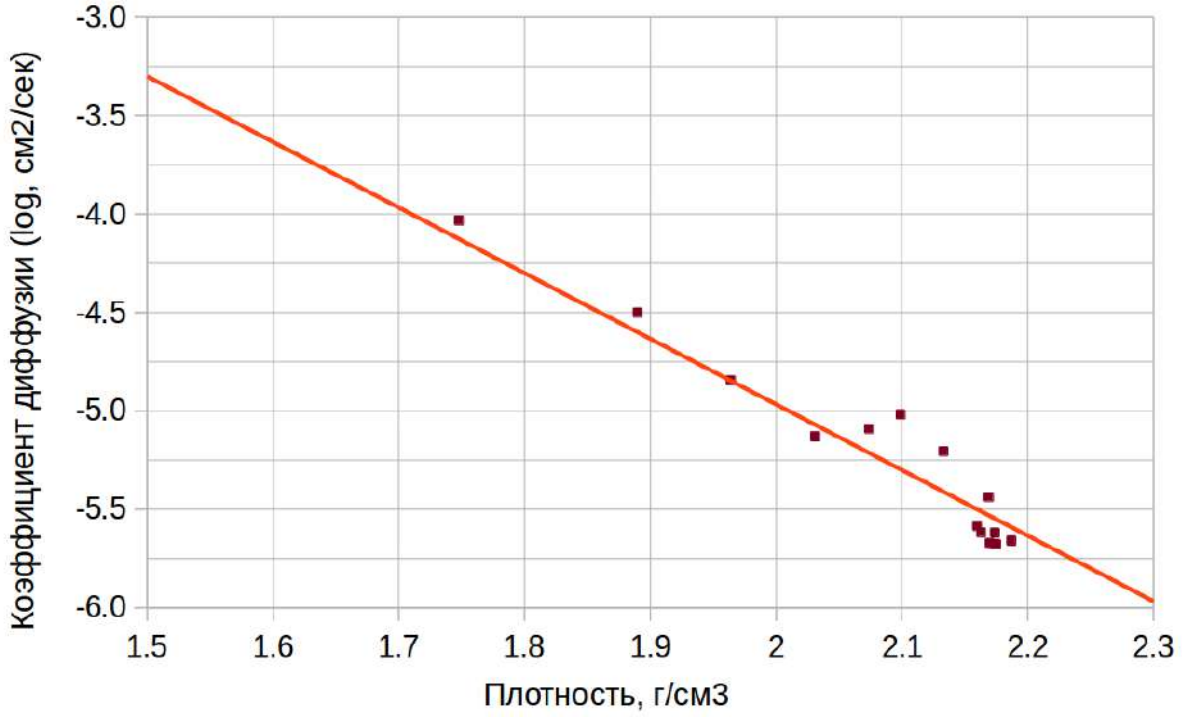


Рисунок 3.6 - Зависимость коэффициента диффузии гелия от плотности расширенного кварцевого стекла при температуре 500 K

Раздел 4. Изучение влияния состава реакционных сред и условий синтеза на формирование Zr-содержащих функциональных слоев с ионообменными свойствами на поверхности дисперсных микросфер системы SiO_2–Al_2O_3 разного состава

Ответственный исполнитель д.х.н. Верещагина Т.А.

На данном этапе выполнения Проекта решалась задача создания на поверхности микросферического носителя Zr-содержащих покрытий разного состава с ионообменными свойствами, обеспечивающих эффективную ($K_D=10^4–10^5$ мл/г) сорбцию из водных растворов катионов Cs^+ и/или Sr^{2+} как имитаторов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Микросферические сорбенты получали с использованием узкой фракции стеклокристаллических микросфер системы $SiO_2–Al_2O_3$ в качестве подложек, а в качестве покрытия осуществляли нанесение цирконосиликатных систем в виде микропористых цеолитоподобных цирконосиликатов структурных типов илерит (HIL) и гейдоннеит (GAI). Степень нанесения составила около 5 мас. %. Предварительно микросферы подвергали последовательной обработке в среде NH_4F и 1М HCl, позволяющей получить носитель с открытой макропористой структурой. Макроэлементный и фазовый состав исходных микросфер приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных микросфер.

Образец	ρ, г/см^3	$D_{ср.}$, мкм	Макроэлементный состав			$(SiO_2/Al_2O_3)_{стекло}$	Фазовый состав			
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3		кварц	муллит	кальцит	стеклофаза
НМ-М-5А −0.2+0.16	0,35	178	65,92	26,51	2,71	2,73	3,1	5,3	0,3	91,3

Выбор микропористых цирконосиликатов в качестве сорбционно-активного компонента обусловлен высокой способностью их структур к ионному обмену [*Чуканов Н.В. и др., Успехи химии 73 (2004) 227; ChukanovN.V. etal., Rev. Mineral. Geochem. 57 (2005) 105*].В настоящее время детально изучены структура и сорбционные свойства большинства природных цирконосиликатов, разрабатываются методы синтеза их синтетических аналогов, которые получают только в порошковом виде [*Bortun A.I. et al., Chem.Mater.9 (1997) 1854*].К перспективным типам цирконосиликатов относят структуры с гетерополиэдрическим каркасом состава $ZrSi_3O_9$, как например, илерит $Na_2ZrSi_3O_9·3H_2O$ (HIL, гекс. синг., пр. гр. *R*32, *a* = 10.56 Å, *c* = 15.85 Å) и гейдоннеит $Na_2ZrSi_3O_9·2H_2O$ (GAI, орторомб. синг., пр. гр. $P2_1nb$, *a* =

11.74, *b* = 12.97, *c* = 6.73 Å) с размерами входных каналов 4,1 Å и 4,8 Å соответственно (рисунок 4.1).

Данные системы были синтезированы в гидротермальных условиях из реакционных сред, содержащих 3M NaOH, $ZrOCl_2$ и H_2SiO_3, при 160 и 180°C соответственно. Дифрактограммы цирконосиликатных фаз и их микроструктура по данным РЭМ представлены на рисунке 4.1, рисунке 4.2а и рисунке 4.2б. По данным РФА илерит и гейдоннеит являются основными фазами в продуктах синтеза. Микроструктура участков поверхности нанесенных композиций HIL/(SiO_2-Al_2O_3) и GAI/(SiO_2–Al_2O_3) представлена на рисунке 4.2в и рисунке 4.2г.

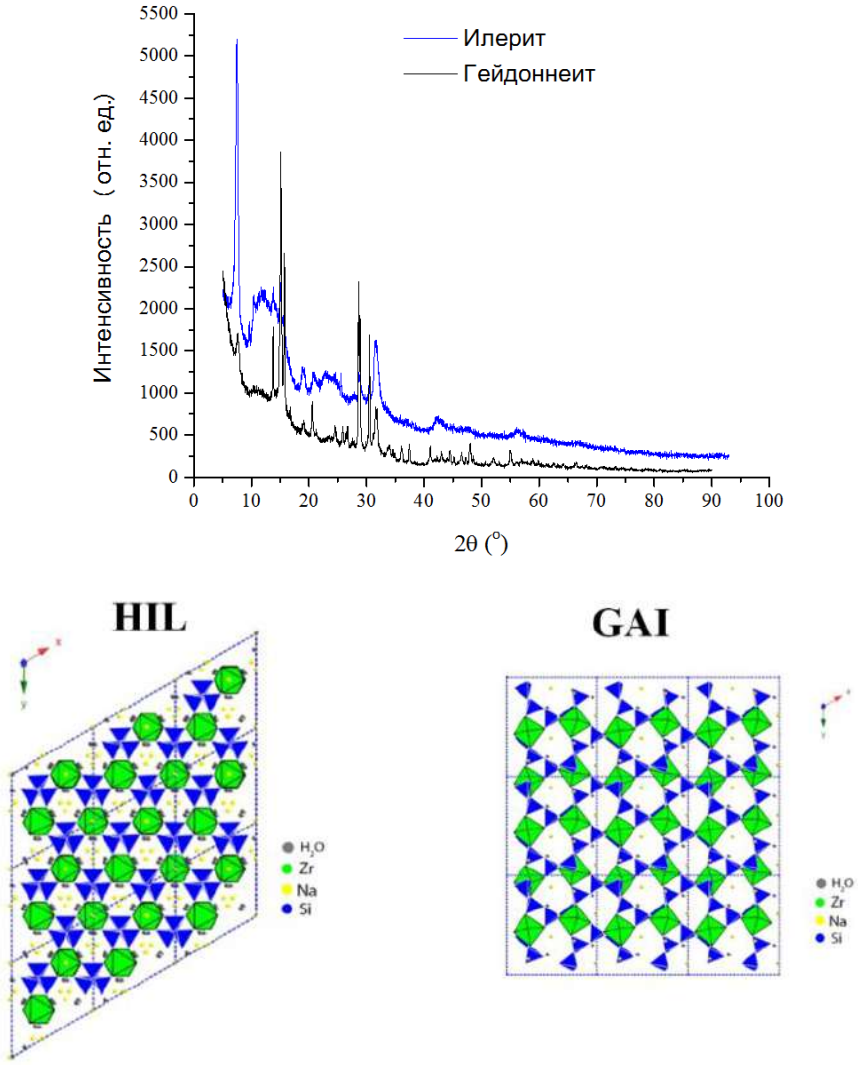


Рисунок 4.1 - Дифрактограммы и структура цирконосиликатных фаз

Сорбцию катионов Cs^+ и Sr^{2+} проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с монокомпонентным раствором $CsNO_3$ или $Sr(NO_3)_2$ заданной концентрации в интервале 0,5–50 мг/л Cs^+/Sr^{2+}, а также бикомпонентным раствором, содержащим $CsNO_3$ и $Sr(NO_3)_2$ в этом же диапазоне концентраций для индивидуального компонента при массовом отношении Cs^+/Sr^{2+}=1/1. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, а фильтрат и

исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) (AAS-30, CarlZeiss, Germany). В области концентраций ниже предела обнаружения методом ААС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS7500a, Agilent, США).

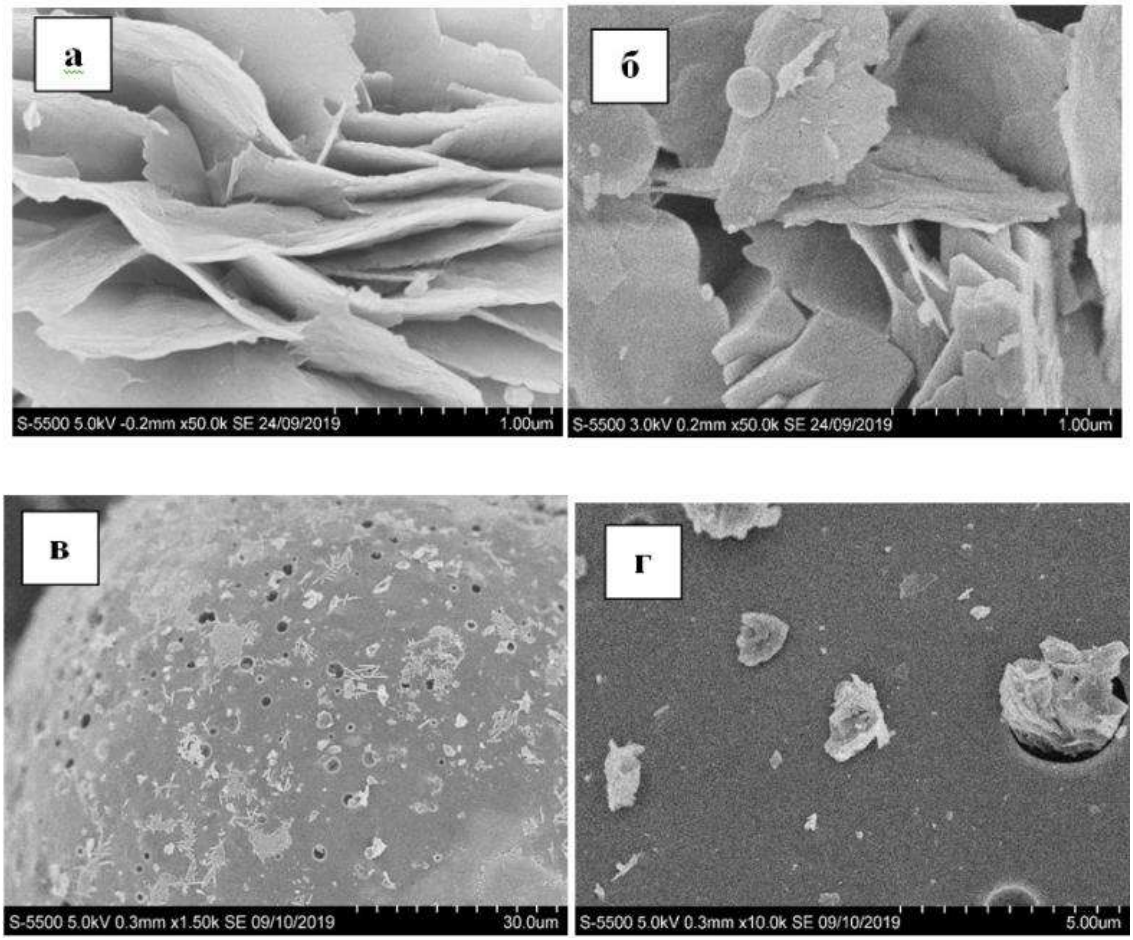


Рисунок 4.2 - РЭМ-снимки цирконосиликатных фаз и фрагментов поверхности микросферических композиций: а – илерит, б – гейдоннеит, в – GAI/(SiO_2-Al_2O_3), г – HIL/(SiO_2-Al_2O_3)

Равновесную сорбционную емкость (A_p, мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (4.1):

$$Ap = \frac{(C_0 - C_p)\cdot V}{m}, \qquad (4.1)$$

где C_0– исходная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л; C_P– равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л; V– объем исходного раствора, л; m– масса навески сорбента, г.

Результаты представляли в виде зависимости $A_p = f(C_p)$, а эффективность сорбции оценивали на основании величины коэффициента распределения ($K_D=A_p/C_p$, мл/г), рассчитанной для линейной части изотермы при $C_p<1$ мг/л.

На рисунке 4.3 приведены изотермы сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} на индивидуальных фазах и композициях с нанесенными илеритом и гейдоннеитом. Можно видеть, что на чистых фазах в области выбранных исходных концентраций

(5–50 мг/г) сорбция Cs^+ и Sr^{2+} протекает практически количественно с высокими значениями коэффициента распределения, превышающими 10^5 мл/г (таблица 4.2), и не достигает уровня насыщения сорбента.

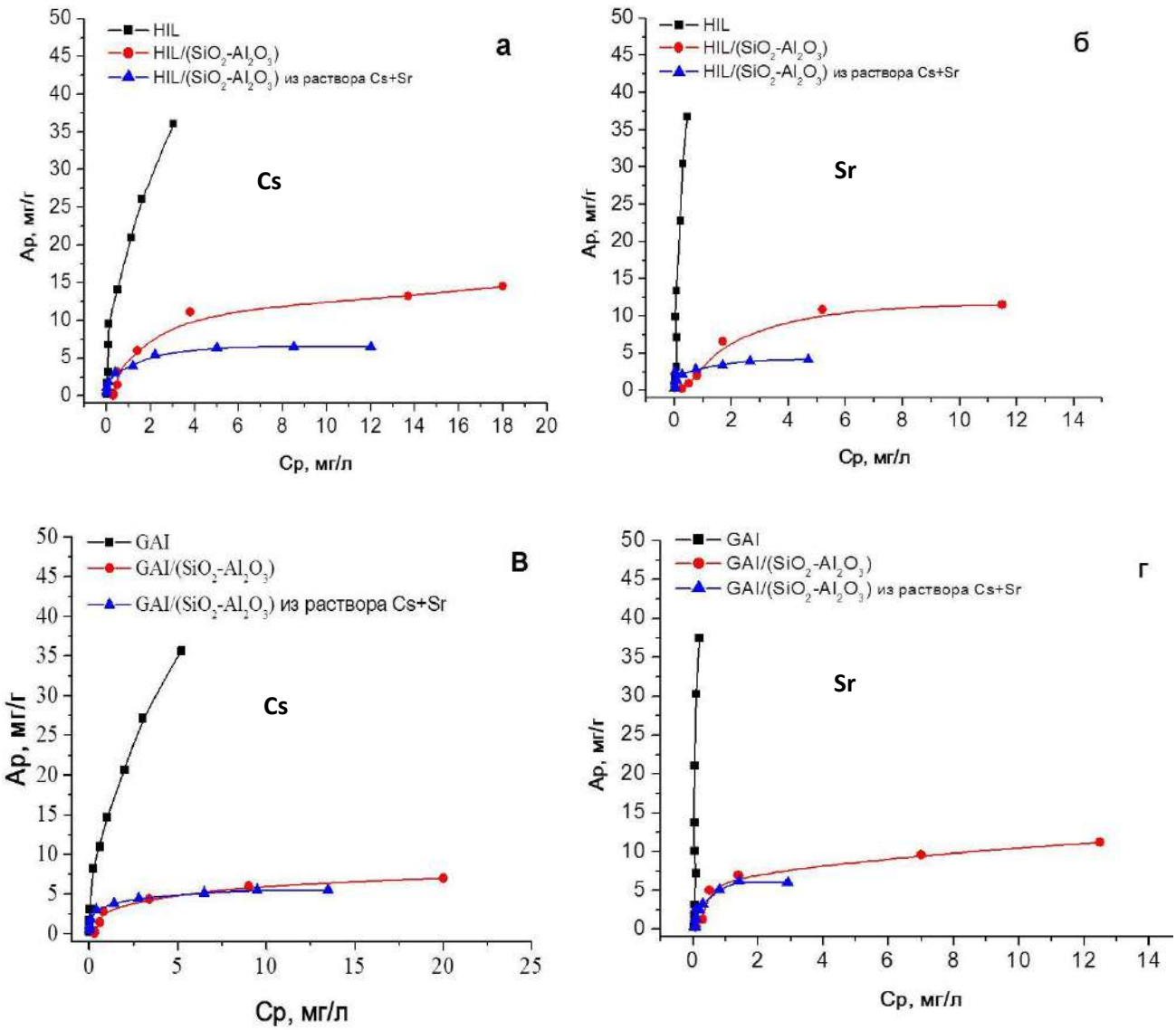


Рисунок 4.3 Изотермы сорбции Cs^+ (а, в) и Sr^{2+} (б, г):
а, б – илерит и HIL/(SiO_2-Al_2O_3); в, г – гейдоннеит и GAI/(SiO_2-Al_2O_3)

Для изотерм сорбции Cs^+ и Sr^{2+} на нанесенных композициях наблюдается выход кривых на плато на более низком уровне при сохранении достаточно высоких K_D (~10^4–10^5 мл/г) в области низких равновесных концентраций. Для илерит-содержащих композиций при совместном присутствии Cs^+ и Sr^{2+} наблюдается снижение сорбционной емкости по обоим катионам по сравнению с сорбцией из монокомпонентных растворов. В свою очередь гейдоннеит-содержащие композиции поглощают Cs^+ и Sr^{2+} примерно одинаково как из моно-, так и бикомпонентных растворов. Наблюдаемое различие может быть связано с особенностями структуры цирконосиликатов и возможной конкуренцией сорбируемых катионов за одинаковые центры связывания в каркасе илерита [*Пеков И.В. и др., Кристаллография 55 (2010) 1091*].

Таблица 4.2. Значения K_D (мл/г) для процессов сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из моно- (Cs или Sr) и бикомпонентных (Cs+Sr) растворов для цирконосиликатных сорбентов.

Образец	Сорбция катионов Cs^+		Сорбция катионов Sr^{2+}	
	Cs	Cs+Sr	Sr	Cs+Sr
HIL	$1{,}2\cdot10^5$	н.о.*	$>10^5$	н.о.
GAI	$0{,}9\cdot10^5$	н.о.	$>10^5$	н.о.
HIL/(SiO_2-Al_2O_3)	$0{,}4\cdot10^4$	$2{,}1\cdot10^4$	$1{,}2\cdot10^5$	$0{,}3\cdot10^4$
GAI/(SiO_2-Al_2O_3)	$0{,}6\cdot10^4$	$1{,}9\cdot10^4$	$0{,}8\cdot10^5$	$0{,}6\cdot10^4$

* н.о. – не определяли

Таким образом, в результате проведенных исследований получены микросферические сорбенты со структурой «ядро-оболочка» в виде композиций микросфер с нанесенным цирконосиликатным компонентом разного состава на основе цеолитоподобных цирконосиликатов структурных типов илерит $Na_2ZrSi_3O_9{\cdot}3H_2O$ и гейдоннеит $Na_2ZrSi_3O_9{\cdot}2H_2O$, позволяющие проводить сорбционное извлечение Cs^+ и Sr^{2+} из растворов с K_D порядка 10^4–10^5 мл/г. Показано, что цирконосиликатные сорбенты обладают высокой эффективностью сорбции какCs^+, так и Sr^{2+} из монокомпонентных растворов. Совместное присутствие Cs^+ и Sr^{2+} в растворе ведет к снижению величины сорбции обоих компонентов на илерит-содержащей композиции, но не оказывает влияния на сорбционную способность гейдоннеит-содержащего сорбента, что может быть связано с различной локализацией Cs^+ и Sr^{2+} в каркасе гейдоннеита и конкуренцией сорбируемых катионов за одинаковые центры связывания в каркасе илерита.

Раздел 5. Получение узких фракции дисперсных магнитных микросфер системы FeO–SiO_2–Al_2O_3 и их характеристика, включая исследование состава индивидуальных глобул. Изучение влияния концентрации суперпластификатора и добавок-регуляторов на прочностные свойства композитного материала на основе тонкодисперсной фракции микросфер системы CaO–SiO_2–Al_2O_3

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

Дисперсные магнитные микросферы обладают уникальными свойствами и перспективны для создания на их основе микросферических композитных сорбентов со структурой «ядро–оболочка», магнитных носителей, аффинных сорбентов и биосенсоров [*Vereshchagina T.A. et al., Dalton Trans. 45 (2016) 1582*].

Узкие фракции дисперсных магнитных микросфер (*ферросфер*) определенного размера, химического и фазового состава были получены в результате магнитной сепарации дисперсных фракций, выделенных аэродинамическим методом из золы-уноса от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля марки СС на Рефтинской ГРЭС. Средний диаметр глобул в полученных магнитных фракциях FG136_M, FG137_M, FG141_M и FG140_M (рисунок 5.1) составляет $d_{ср}$ – 1, 2, 3 и 7 мкм соответственно. По своему химическому составу (таблица 5.1) дисперсные

фракции ферросфер относятся к системе Fe_2O_3–SiO_2–Al_2O_3, сумма основных компонентов которой достигает 95-96 мас. %, в том числе Fe_2O_3 – 57-60, SiO_2 – 25-28, Al_2O_3 – 10-12 мас. %. Рентгенофазовый анализ (таблица 5.2) идентифицировал в составе узких фракций ферросфер кристаллические железосодержащие фазы, среди которых Fe-шпинель, α–Fe_2O_3 и ε–Fe_2O_3, а также фазы муллита, кварца и стеклофазу.
Установлены зависимости содержания отдельных компонентов химического состава узких фракций ферросфер от размера частиц, с ростом $d_{ср}$ от 1 до 7 мкм наблюдается увеличение содержаний Fe_2O_3 и CaO. Оценку изменений фазового состава в зависимости от размера частиц корректно позволяет произвести количественный анализ фракций FG141_M и FG140_M, включающий содержание стеклофазы (таблица 5.2). Так, с ростом $d_{ср}$ от 3 до 7 мкм доля стеклофазы увеличивается, прослеживается снижение концентрации фазы муллита и кварца. Для железосодержащих фаз наблюдается уменьшение концентрации ε–Fe_2O_3и рост α–Fe_2O_3 при неизменном содержании Fe-шпинельной фазы (таблица 5.2).

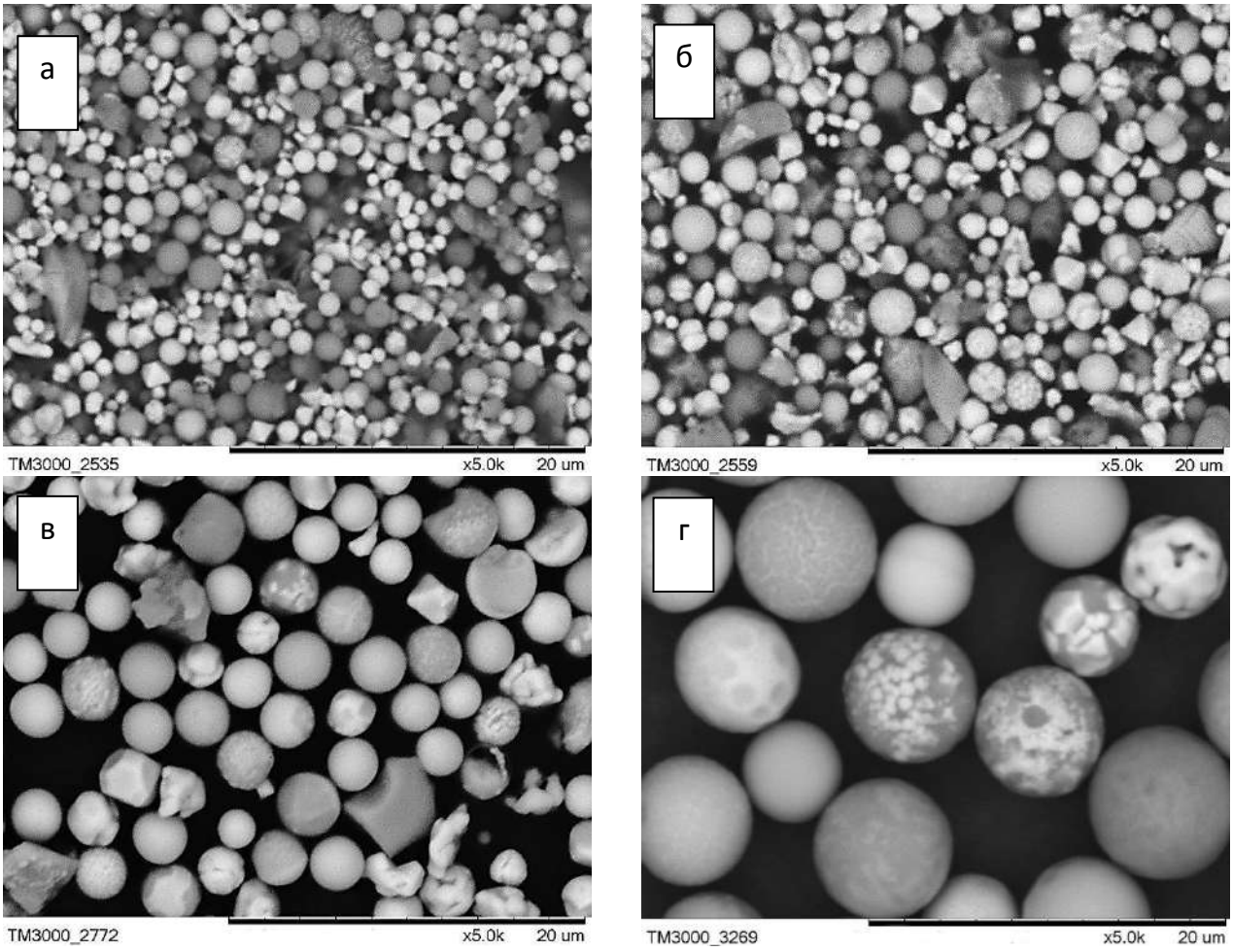


Рисунок 5.1 -СЭМ-снимки узких фракций дисперсных ферросфер FG136_M (а), FG137_M (б), FG141_M (в) и FG140_M (г)

Таблица 5.1. Химический состав узких фракций дисперсных ферросфер.

Образец	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
FG136_M	26,49	12,28	57,05	1,44	1,99	0,46	0,25	0,04
FG137_M	27,76	11,33	56,96	1,48	1,82	0,40	0,25	0
FG141_M	27,39	9,81	58,89	1,66	1,76	0,30	0,19	0
FG140_M	25,19	10,00	60,11	2,26	1,90	0,38	0,16	0

Таблица 5.2. Фазовый состав узких фракций дисперсных ферросфер.

Образец	Стеклофаза	Муллит	Кварц	Fe–Шпинель	α–Fe_2O_3	ε–Fe_2O_3
FG136_M	н/о	6,0	5,0	66,0	2,0	21,0
FG137_M	н/о	6,0	6,0	64,0	2,0	22,0
FG141_M	38,9	2,5	2,3	39,9	2,5	13,9
FG140_M	44,5	1,4	1,4	39,9	3,6	9,2

н/о – содержание стеклофазы не определялось, приведен количественный фазовый состав только кристаллической составляющей.

Микрозондовые исследования состава индивидуальных глобул выполнены методом СЭМ-ЭДС на примере 138 микросфер $PM_{2.5}$ размером 1,6–2,3 мкм узких фракций ферросфер FG136_M и FG137_M, химический и фазовый состав которых практически не отличается (таблица 5.1, таблица 5.2). Установлено, что состав индивидуальных глобул изменяется в широких пределах. При снижении концентрации FeO в интервале 92–32 мас. % наблюдается рост концентрации SiO_2, Al_2O_3, MgO в интервале 3–48; 2–19; 0.6–8 мас. % соответственно. Содержание CaO, Na_2O и K_2O не превышает 3, 2 и 0,6 мас. %.

Для изучения влияния состава на строение индивидуальных ферросфер использовали зависимости $SiO_2 = f(FeO)$, характеризующую железосиликатную основу, и $SiO_2 = f(Al_2O_3)$, позволяющую определить природу алюмосиликатных прекурсоров, участвующих в образовании ферросфер. Анализ СЭМ-снимков исследованных глобул позволил выделить ферросферы блочного строения (рисунок 5.2), которые на зависимостях $SiO_2 = f(FeO)$ и $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ обозначены красными точками.

На зависимости $SiO_2 = f(FeO)$ (рисунок 5.3) можно выделить три группы ферросфер блочного типа, состав которых описывается уравнениями регрессии: (1) $[SiO_2] = 55.33 – 0.62[FeO]$, (2) $[SiO_2] = 57.87 – 0.62[FeO]$, (3) $[SiO_2] = 69.76 – 0.72[FeO]$ с коэффициентами корреляции (r), равными –0.997÷1. Наличие двух уравнений с одинаковыми коэффициентами 0.62 свидетельствует о формировании ферросфер из однотипных железосиликатных ассоциаций прекурсоров, в которых содержание кремнезема отличается примерно на 2,5 мас. %. Важно отметить, что свободный член и коэффициент в уравнении 2 практически совпадают с соответствующими величинами в уравнении (2) $[SiO_2] = 57.13 – 0.61 [FeO]$, характеризующим состав ферросфер блочного типа с переменным составом

стеклофазы фракции –0.05 мм, выделенной из летучих зол от сжигания Тугнуйского угля марки Д и ДГ.

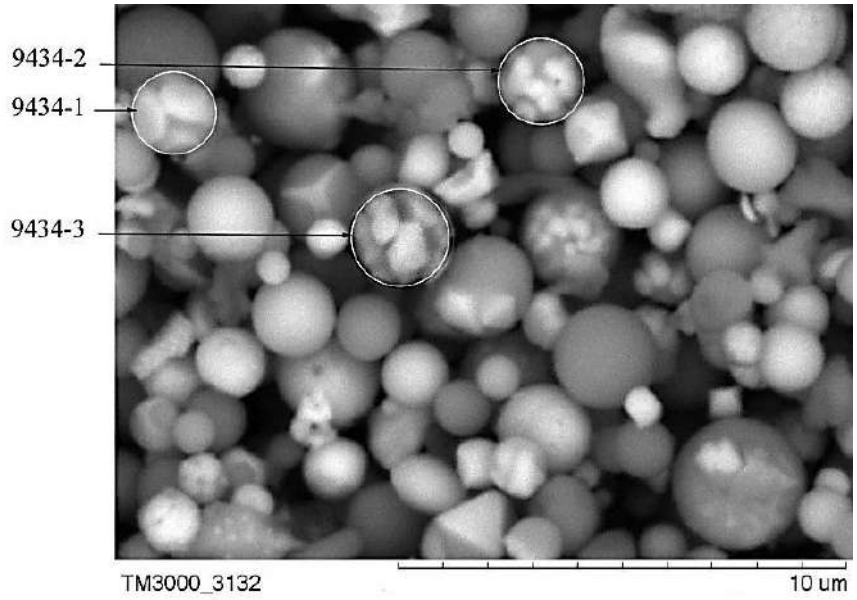


Рисунок 5.2 – СЭМ-снимок ферросфер фракции FG137_M с обозначением глобул 9434-1, 9434-2, 9434-3 блочного типа

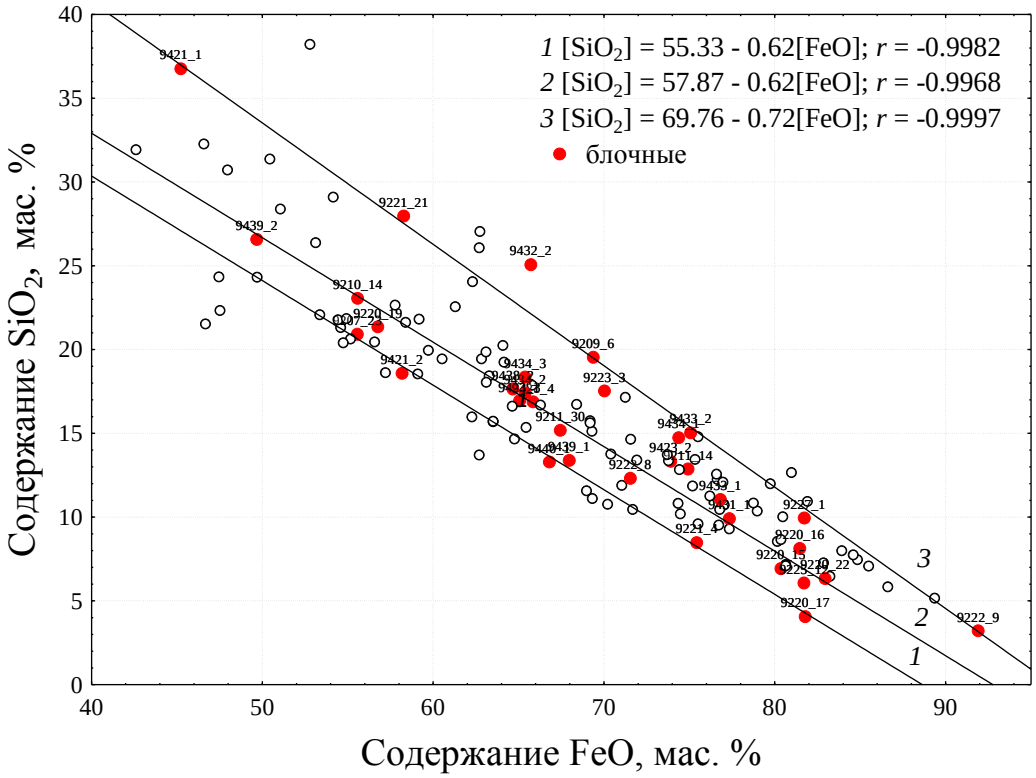


Рисунок 5.3 - Зависимость концентрации SiO_2 от содержания FeO в ферросферах блочного типа микронного размера

Наличие нескольких уравнений взаимосвязи $SiO_2 = f(FeO)$ и значительных концентраций Al_2O_3 в составе ферросфер может свидетельствовать об их формировании с участием других алюмосиликатных форм исходного угля наряду с кремнеземом.

На зависимости $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ (рисунок 5.4) можно выделить четыре группы глобул, составы которых соответствуют четырем линейным уравнениям регрессии: (1) $[SiO_2] = 0.38 + 1.18[Al_2O_3]$, $r = 0.999$, (2) $[SiO_2] = 2.62 + 1.20[Al_2O_3]$, $r = 0.997$, (3) $[SiO_2] = 4.61 + 1.18[Al_2O_3]$, $r = 0.994$, (4) $[SiO_2] = 6.02 + 1.17[Al_2O_3]$, $r = 1.0$. В образовании этих глобул участвует алюмосиликатная форма с близкими значениями (1.17–1.2) силикатного модуля SiO_2/Al_2O_3, о чем свидетельствуют коэффициенты в приведенных уравнениях 1-4. Приведенные группы глобул отличаются количеством SiO_2, который участвует в их образовании. Согласно величине свободного члена в уравнении, количество кремнезема во второй, третьей и четвертой группах составляет 2,6; 4,6; 6,0 мас. %, соответственно. Можно полагать, что ферросферы блочного строения, не вошедшие в четыре основные группы, также формируются с участием того же алюмосиликатного прекурсора и большего количества SiO_2 по сравнению с четырьмя выделенными группами.

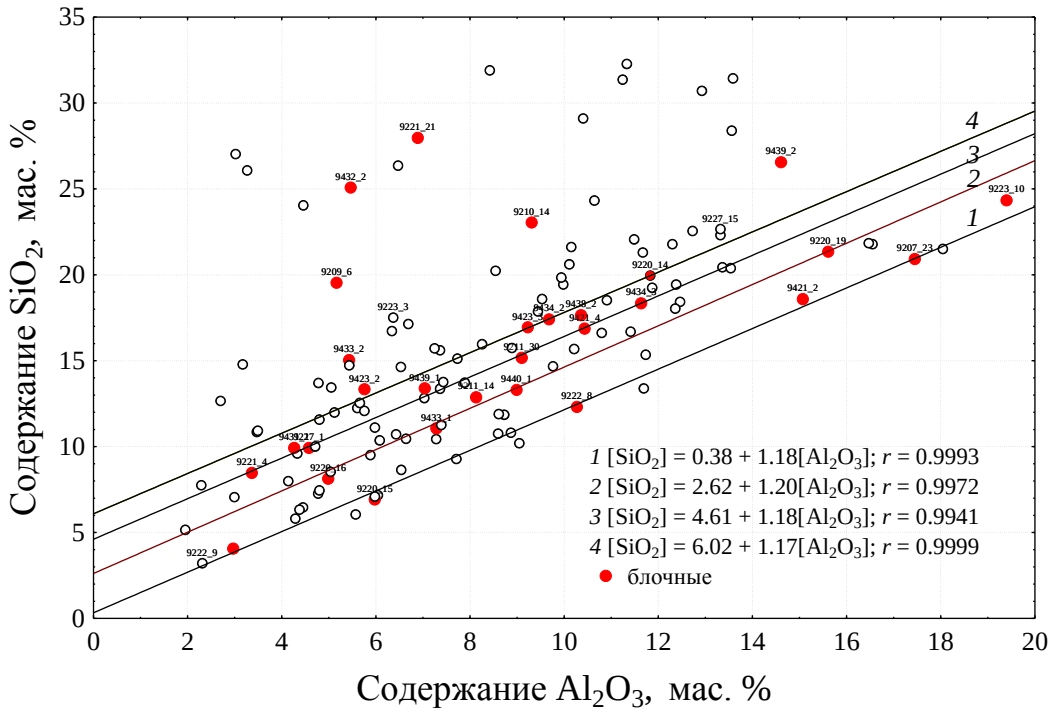


Рисунок 5.4 - Зависимость концентрации SiO_2 от содержания Al_2O_3 в ферросферах блочного типа микронного размера

Следует отметить, что свободный член и коэффициент в уравнении 1 совпадает с соответствующими величинами в уравнении (1) $[SiO_2] = 0.40 + 1.19[Al_2O_3]$, характеризующим состав ферросфер, образующихся при сжигании угля Тугнуйского

месторождения. Это означает, что ферросферы, выделенные из зол от сжигания двух разных углей, формируются с участием одних и тех же минеральных прекурсоров.

Из всех алюмосиликатных минеральных форм исходного экибастузского угля только для анортита ($CaAl_2Si_2O_8$) отношение SiO_2/Al_2O_3 составляет 1.18, которое совпадает со значением коэффициента в уравнениях 1, 3 и близко к величинам в уравнениях 2 и 4. В процессе горения угля анортит и его ассоциации с кремнеземом и железосодержащим прекурсором плавятся с образованием стеклофазы, доля которой в составе ферросфер при низком содержании CaO < 3 мас. % определяется в основном SiO_2. Высокое содержание MgO и MnO – 8 и 4 мас. %, соответственно, в составе ферросфер свидетельствует об их формировании из дисперсных частиц сидерита, содержащего изоморфные примеси карбонатов магния и марганца.

Таким образом, в результате аэродинамического разделения золы-уноса с последующей магнитной сепарацией выделены однородные узкие фракции дисперсных магнитных микросфер системы $FeO–SiO_2–Al_2O_3$ с $d_{ср}$ – 1, 2, 3 и 7 мкм, получены новые данные об их химическом, фазовом составе и составе индивидуальных глобул. Показано, что ферросферы блочного типа размером 1,6–2,3 мкм формируются в процессе термохимического превращения внутренних дисперсных частиц сидерита и их коалесценции с дисперсными продуктами превращения анортита и кварца с образованием низкотемпературной эвтектики, с последующим ее окислением до феррошпинели и гематита. Быстрое охлаждение дисперсных ферросфер приводит к стабилизации метастабильной фазы ε-Fe_2O_3 в стеклофазе.

Поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F способствует диспергированию микрочастиц в жидкой фазе, улучшению текучести при более низком отношении «вода/цементирующий материал» (В/Ц) и, как следствие, повышению прочности. Влияние концентрации суперпластификатора Melflux 5581F изучено в интервале от 0,06 до 0,6 мас.% (рисунок 5.5) для образцов, приготовленных из тонкодисперсной фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ при В/Ц=0,25. Для сравнения приведены данные для образцов, приготовленных без суперпластификатора при В/Ц=0,4. На зависимости прочности на сжатие от концентрации суперпластификатора наблюдается максимум около 0,3 мас. %, который свидетельствует об увеличении прочности образцов до ~ 45, 60 и 78 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 суток соответственно. Дальнейшее повышение концентрации суперпластификатора приводит к уменьшению прочности композитных образцов. В литературе аналогичные результаты объясняются неоднородностью распределения жидкости и твердой фазы вследствие локального расслоения в цементирующих растворах высокой текучести.

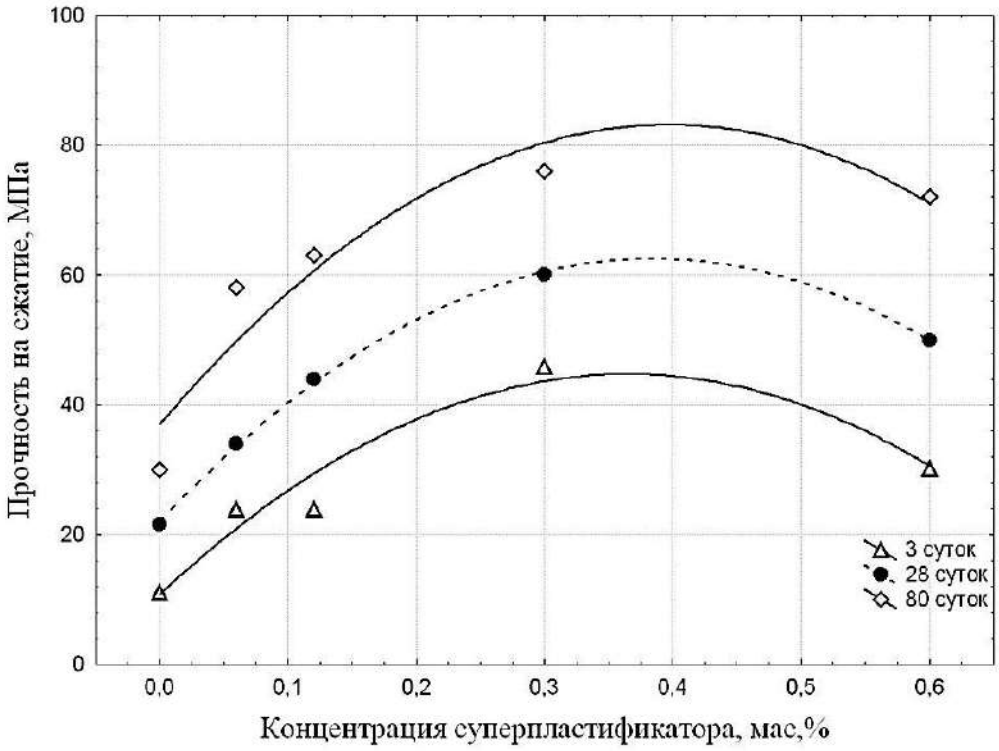


Рисунок 5.5 - Зависимость прочности на сжатие от концентрации суперпластификатора для композитных образцов на основе тонкодисперсной фракции микросфер при В/Ц=0,25

На рисунке 5.6 представлены данные по величине прочности на сжатие для образцов с добавкой суперпластификатора 0,12 и 0,3 мас. % при В/Ц=0,25 и для образцов без его добавки, приготовленных из 100 % тонкодисперсной фракции микросфер и из 100% портландцемента ПЦ 42.5 Н при соотношении В/Ц=0,4. Относительно низкую величину прочности (11-30 МПа) имеют образцы на основе тонкодисперсной фракции микросфер при В/Ц=0,4 (рисунок 5.6, кривая 1), которая в 2 раза ниже прочности образцов (24-66 МПа), полученных аналогичным образом на основе 100% портландцемента ПЦ 42.5Н (рисунок 5.6, кривая 2). Механизм диспергирования с помощью Melflux 5581F объясняется действием электростатических сил отталкивания, создаваемых карбоксильными функциональными группами ($-COO^-$) основной цепи на поверхности зерен цемента, и эффектом стерического затруднения, создаваемым гидрофобными боковыми цепями метоксиполиэтиленгликоля. Добавка суперпластификатора Melflux 5581F с концентрацией 0,12 мас.% позволила снизить отношение В/Ц до 0,25 и получить в эти же сроки твердения величину прочности на сжатие 24-68 МПа (рисунок 5.6, кривая 3), которая сопоставима с прочностью образцов на основе ПЦ 42.5Н без добавки суперпластификатора (рисунок 5.6, кривая 2). При увеличении концентрации суперпластификатора до 0,3 мас.% прочность образцов возрастает до ~ 45-84 МПа (рисунок 5.6, кривая 4).

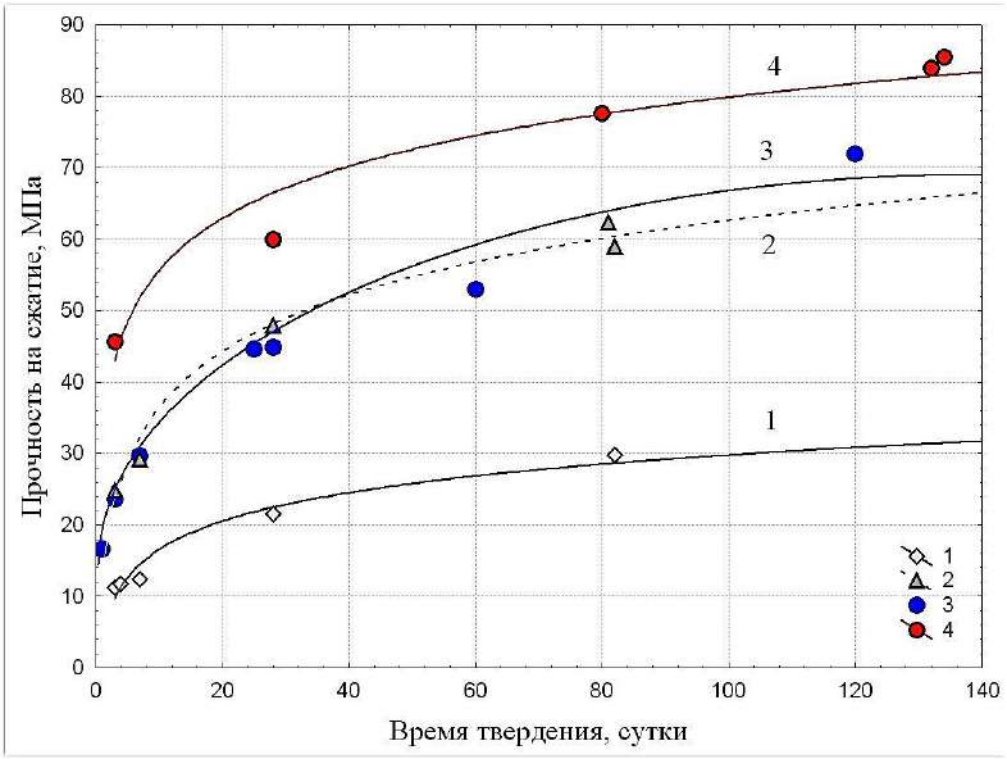


Рисунок 5.6 - Зависимость прочности на сжатие от времени твердения для образцов, приготовленных при В/Ц=0,4 на основе тонкодисперсной фракции микросфер (1), на основе портландцемента ПЦ 42.5 Н (2) и при В/Ц=0,25 на основе тонкодисперсной фракции микросфер с добавкой суперпластификатора 0,12% (3) и 0,3% (4)

Создание прочностной структуры обусловлено активными фазовыми превращениями Са-содержащих фаз. В частности, из данных таблицы 5.3 следует, что уже на 3 сутки гидратационного твердения исчезли фазы алюмоферрита и сульфата кальция – $Ca_2Fe_xAl_yO_5$ и $CaSO_4$, снизилось содержание аморфной фазы микросфер, которая по составу представляет собой (Са, Fe)-силикатное стекло, наблюдается значительное увеличение фаз $CaCO_3$ и эттрингита $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$. При твердении в течение 28 суток значительно уменьшилось содержание $CaCO_3$, увеличилось содержание $Ca(OH)_2$ и эттрингита, образовалось около 19 мас.% гидратов 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 степенью кристалличности. При этом прочность образцов возросла от 24 до 45 МПа.

Кроме суперпластификаторов в технологии цементов применяют активаторы и замедлители твердения, которые оказывают влияние на процесс гидратации, структурообразование и прочностные характеристики. Одной из добавок активаторов гидратации является сульфат натрия Na_2SO_4, который повышает pH раствора, способствует растворению Са-содержащих фаз и стеклофазы, образованию дополнительного количества $CaSO_4$ и эттрингита.

В таблице 5.3 приведены данные по фазовому составу композитных образцов на основе тонкодисперсной фракции микросфер с В/Ц=0,25, концентрации суперпластификатора 0,12 мас. % и с добавкой 5 мас. % Na_2SO_4.

Таблица 5.3. Фазовый состав (мас. %) исходной фракции микросфер и композитных образцов на ее основе при В/Ц=0,25 и концентрации суперпластификатора 0,12 мас. % после 3 и 28 суток твердения и с дополнительной добавкой 5% Na_2SO_4.

Фаза	Исходная фракция	3 суток	28 суток	28 суток (5% Na_2SO_4)
Кристаллические фазы				
$Ca_2Fe_xAl_yO_5$	16,9	-	-	-
$Ca_3Al_2O_6$	9,9	11,9	8,1	8,7
$CaSO_4$	6,5	–	–	–
MgO	5,7	6,1	4,0	4,7
α-SiO_2 (кварц)	5,3	5,6	5,7	5,6
$CaCO_3$	4,9	12,6	2,1	2,8
CaO	4,2	3,3	2,3	2,4
Феррошпинель	2,4	2,9	2,7	2,9
$Ca(OH)_2$	2,1	4,0	9,6	5,9
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O$ (эттрингит)	–	8,6	12,4	13,4
Ca_2SiO_4 (ларнит)	–	5,7	3,4	3,3
Σ	57,9	60,7	50,3	49,7
Слабоокристаллизованные и аморфная фазы				
$Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0.5}\cdot 4H_2O$	–	2,0	14,1	3,6
$Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3\cdot 5H_2O$	–	–	5,3	–
Аморфная фаза	42,1	37,3	30,3	46,7
Σ	42,1	39,3	49,7	50,3
Прочность на сжатие, МПа	–	**24**	**45**	**49**

Из этих данных следует, что содержание эттрингита увеличилось от 12,4 до 13,4 мас. %. Более значительные изменения наблюдаются, главным образом, в превращении гидратов карбоалюминатов – исчезла фаза монокарбоалюмината $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3\cdot 5H_2O$ и уменьшилась от 14,1 до 3,6 мас. % фаза полукарбоалюмината $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0.5}\cdot 4H_2O$, а также – в увеличении количества аморфной фазы от 30,3 до 46,7 мас. %. При этом прочность отвержденных образцов несколько увеличилась (от 45 до 49 МПа). Наиболее вероятным результатом этих превращений является образование аморфных фаз моносульфоалюмината $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$ и фаз AFm общего состава $[Ca_2(Al,Fe)\ (OH)_6]\cdot X\cdot xH_2O$, где в качестве X могут быть анионы OH^-, SO_4^{2-} и CO_3^{2-}, содержащих меньшее количество воды по сравнению с эттрингитом.

Из данных синхронного термического анализа (СТА) следует, что при добавлении 5% Na_2SO_4 на кривых ТГ, ДТГ, ДСК наблюдаются видимые изменения (рисунок 5.7), включая уменьшение потерь массы во всех обозначенных интервалах температур (рисунок 5.7, кривая ТГ), означающих различия в составе гидратных фаз. Исчезновение точек перегиба при 195 и 362°С в образце с Na_2SO_4 связано с уменьшением содержания фаз карбоалюминатов. Снижение массы в 1,5 раза

наблюдалось в интервале дегидратации $Ca(OH)_2$ (410-520°C), что согласуется с данными РФА (таблица 5.3) и означает активирующее действие Na_2SO_4 на степень превращения $Ca(OH)_2$ по сравнению с бездобавочным образцом.

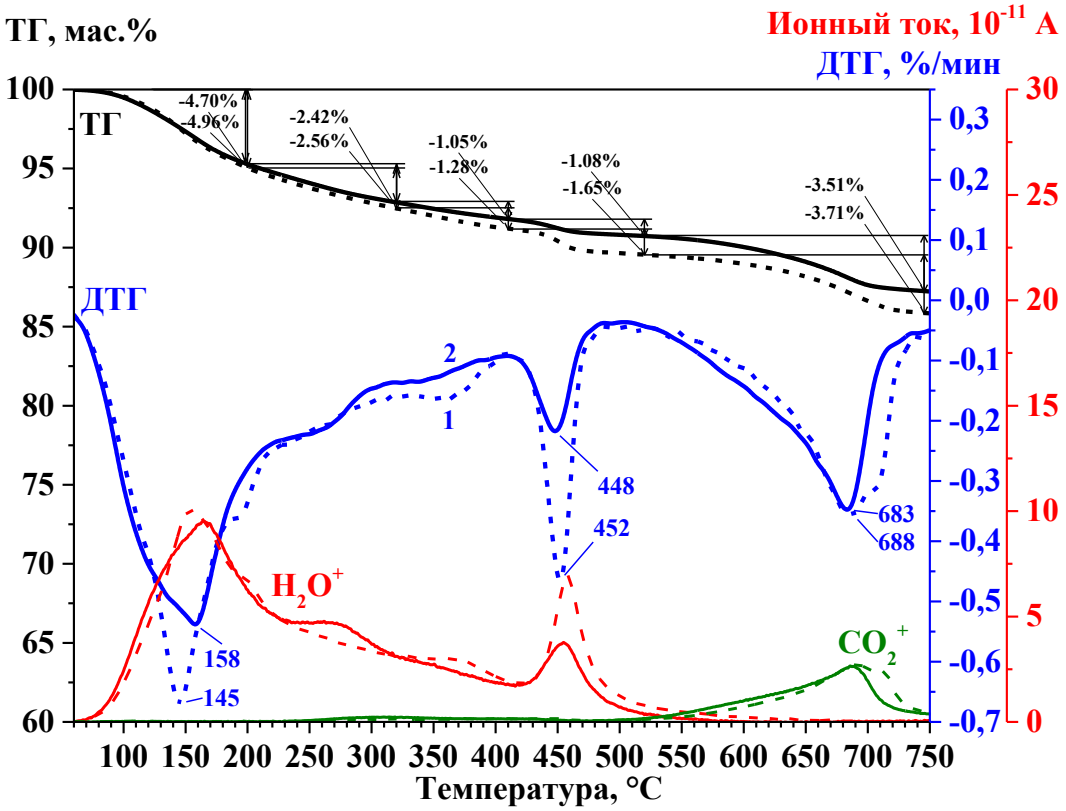


Рисунок 5.7 - Данные СТА (ТГ/ДТГ и масс-спектры H_2O и CO_2) для образцов, приготовленных на основе тонкодисперсной фракции микросфер при В/Ц=0,25 с добавкой суперпластификатора 0,12 мас.% (1) и дополнительной добавкой 5% Na_2SO_4 (2) при времени твердения 28 суток.

Добавки замедлителей твердения имеют целью регулировать время схватывания цементных композиций, механизм их действия проявляется через разные типы взаимодействия частиц вяжущего материала с водой. Для системы цемент-вода известны 4 типа взаимодействия: адсорбция, осаждение, комплексообразование и нуклеация. Самым лучшим неорганическим замедлителем для цемента является трифосфат натрия Na_3PO_4. Он адсорбируется на поверхности частиц цемента и первых продуктов гидратации, образуя защитный слой фосфата кальция. Однако, в случае фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ добавка 1% Na_3PO_4, напротив, значительно ускоряет схватывание, что приводит к быстрой потере текучести цементирующей композиции. Уменьшение концентрации Na_3PO_4 до 0,2 мас. % не дало ожидаемого эффекта. По-видимому, высокая плотность отрицательного заряда аниона PO_4^{3-} обеспечивает его более высокую активность по сравнению с карбоксильными функциональными группами ($-COO^-$) суперпластификатора при взаимодействии с поверхностью микросфер.

Известными добавками-замедлителями в технологии цементов являются тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ и лимонная кислота $C_6H_8O_7$. Испытания композитных образцов на основе тонкодисперсной фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ с

добавкой 1% $Na_2B_4O_7$ увеличивает время схватывания, при этом прочность на сжатие образцов на 106 сутки уменьшается на 12% по сравнению с бездобавочным образцом. Очень сильное замедляющее действие наблюдалось при добавке 1% $C_6H_8O_7$, при этом прочность образцов на 86 сутки была ниже на 16% относительно образца сравнения. Оптимальной является концентрация $C_6H_8O_7$ в интервале 0,1-0,3 мас.%, в котором обеспечивается эффективное регулирование времени схватывания при снижении прочности образцов менее 10%.

Таким образом, для композитного материала на основе тонкодисперсной фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ исследовано влияние концентрации суперпластификатора Melflux 5581F на величину прочности на сжатие в интервале от 0,06 до 0,6 мас. %. Установлен максимум концентрации суперпластификатора, составляющий около 0,3 мас. %, при котором величина прочности возрастает до ~ 45, 60 и 78 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 суток соответственно. Достигнутые величины прочности превосходят прочность образцов, полученных на основе цемента ПЦ 42.5 Н без суперпластификатора, при тех же сроках твердения – 24, 48 и 60 МПа соответственно. Показано, что при добавке 5% Na_2SO_4 возрастает активность превращения $Ca(OH)_2$, значительно изменяется состав слабоокристаллизованных и аморфных продуктов, что несколько увеличивает прочность композитов. Изучено действие добавок-замедлителей Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$ и $C_6H_8O_7$, среди которых Na_3PO_4 не имеет эффекта для композитного материала на основе тонкодисперсной фракции микросфер с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора. Оптимальный эффект замедления оказывает $C_6H_8O_7$ в интервале концентраций 0,1-0,3 мас. % и снижает прочность образцов ~ на 10%.

Раздел 6. Разработка методики учета перераспределения электронной плотности за счет межатомных связей в кристалле для прецизионного уточнения кристаллических структур по монокристальным и порошковым рентген-дифракционным данным

Ответственный исполнитель Соловьёв Л.А.

Разработана методика моделирования перераспределения электронной плотности в кристалле за счёт образования межатомных связей и неподелённых электронных пар. Дополнительная плотность, возникающая между связанными атомами и в регионах неподелённых пар, учитывается путём введения в модель структуры единичных рассеивателей с варьируемой амплитудой рассеяния и коэффициентами дисперсии (изотропными или анизотропными). Координаты рассеивателя на связи между атомами определяется выражением:

$$x_i^b = x_i^1(\frac{1}{2} - p) + x_i^2(\frac{1}{2} + p) \qquad (6.1)$$

где x^1 и x^2 – координаты связанных атомов, а p – варьируемый параметр.

Координаты неподелённых пар, в зависимости от их типа, могут либо варьироваться свободно, либо располагаться на биссектрисе угла между двумя межатомными связями. Модификация распределения электронной плотности в

атомах учитывается либо путём непосредственного уточнения коэффициентов кривых рассеяния, либо введением смешанных кривых рассеяния с варьируемыми весами внутренних и внешних (валентных) электронных оболочек. Размытие плотности дополнительных рассеивателей за счет температурных колебаний атомов учитывается путём следующей модификации их коэффициентов дисперсии:

$$U_{ij}^{b'} = U_{ij}^{b} + U_{ij}^{1}(\frac{1}{2} - p) + U_{ij}^{2}(\frac{1}{2} + p) \qquad (6.2)$$

где U^1 и U^2 – параметры анизотропных колебаний связанных атомов, а p – варьируемый параметр, определяющий координаты рассеивателя в выражении (6.1). Для учёта температурного размытия плотности неподелённых пар, к их коэффициентам дисперсии аналогичным образом добавляются параметры анизотропных колебаний соответствующих атомов.

Непосредственное уточнение положений, амплитуд рассеяния и коэффициентов дисперсии дополнительных рассеивателей, а также кривых рассеяния атомов, проводится либо по высококачественным монокристальным дифракционным данным, либо по модельным данным, рассчитанным из распределения электронной плотности в кристалле методом DFT-оптимизации. Полученная таким образом модель распределения деформационной плотности в кристалле может быть использована также при уточнении структур по порошковым дифракционным данным.

Методика опробована на большом количестве как расчётных, так и экспериментальных монокристальных данных для различных органических, металлоорганических и неорганических кристаллов. Показала возможности стабильного уточнения различных моделей деформационной плотности, что обеспечивает существенное улучшение точности определения координат и тепловых параметров атомов, а также заполняемости атомных позиций, что крайне важно для материалов со смешанными составами. На рисунке 6.1 показано распределение рассеивателей и их эллипсоиды дисперсии на межатомных связях и неподелённых электронных парах кислорода для сахарозы, уточнённое по монокристальным рентген-дифракционным данным при температуре 100 K. Методика учета перераспределения электронной плотности позволила в данном случае уточнить позиции и анизотропные параметры тепловых колебаний всех 22 атомов водорода в кристаллической структуре.

Полученные параметры рассеивателей деформационной плотности и уточнённые кривые рассеяния атомов были введены в модель структуры сахарозы для уточнения по лабораторным порошковым рентген-дифракционным данным при комнатной температуре. Это позволило уточнить методом минимизации производной разности (МПР) координаты и анизотропные тепловые параметры неводородных атомов, а также позиции всех 22 атомов водорода без геометрических ограничений. Средние погрешности определения расстояний C-C и C-H при этом составили 0.005 и 0.025 Å, соответственно.

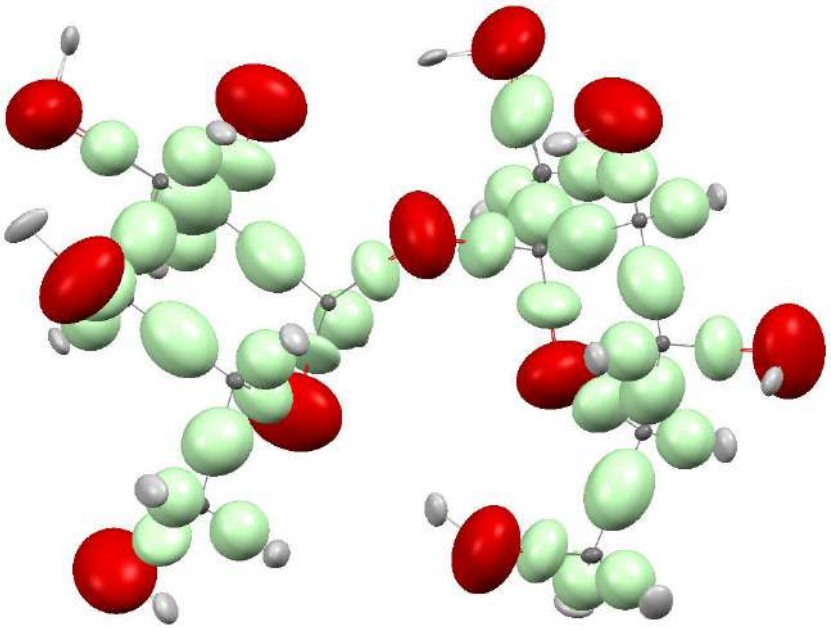


Рисунок 6.1 - Распределение рассеивателей деформационной плотности и неподелённых электронных пар в форме их эллипсоидов дисперсии в кристалле сахарозы

На рисунке 6.2 показана рентгенограмма и модель структуры сахарозы после уточнения методом МПР.

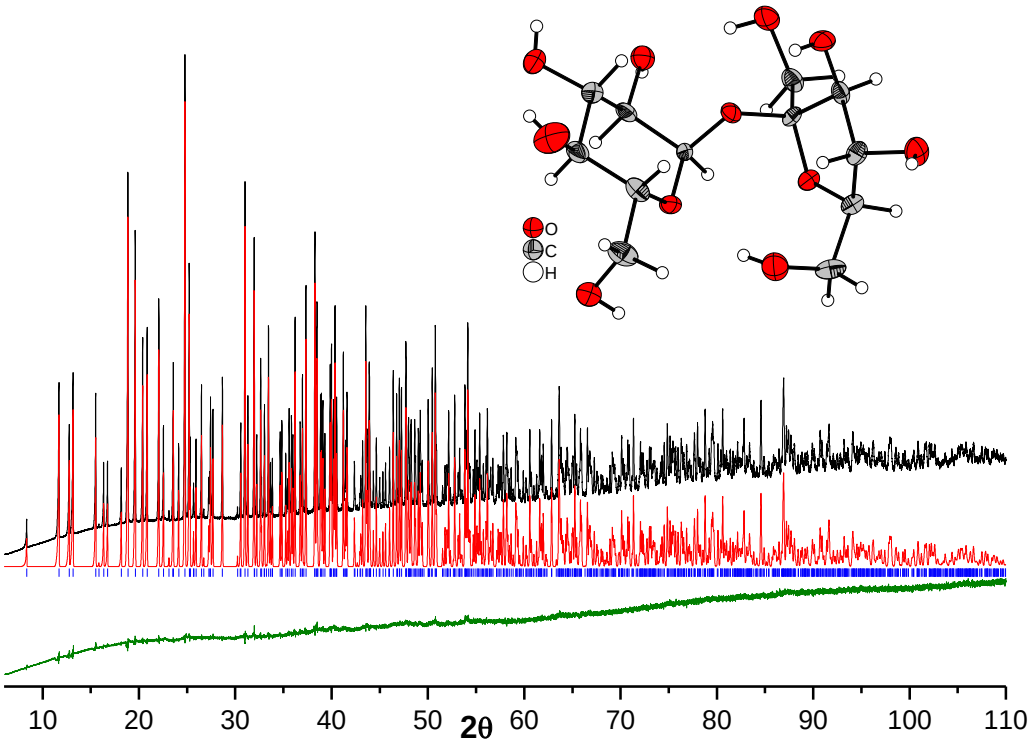


Рисунок 6.2 - Экспериментальный, расчётный и разностный профили рентгенограммы сахарозы после уточнения структуры методом МПР. На вставке показана уточнённая модель с эллипсоидами тепловых колебаний атомов

Для более простых структур, на примере полиэтилена, показана возможность уточнения параметров анизотропных колебаний атомов водорода по порошковым рентгеновским данным. Для определения кривых рассеяния углерода и параметров деформационной плотности связей C-C и C-H были использованы монокристальные рентген-дифракционные данные, полученные для n-декана при температуре 150 K. Полученные характеристики были введены в модель структуры полиэтилена, что позволило уточнить координаты и параметры анизотропных колебаний атомов углерода и водорода по синхротронным порошковым данным методом МПР. На рисунке 6.3 показана уточнённая структура n-декана, рентгенограмма полиэтилена после уточнения методом МПР и структура полиэтилена с уточнёнными эллипсоидами колебаний атомов.

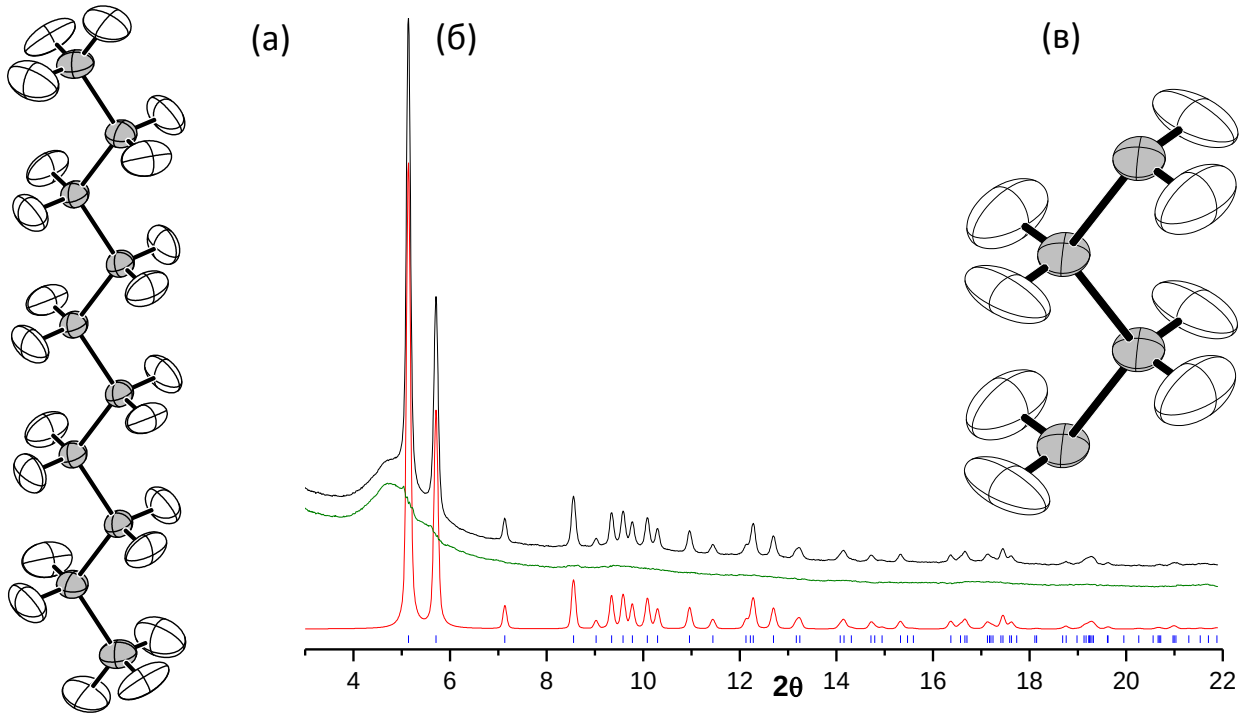


Рисунок 6.3 - Структура n-декана с уточнёнными эллипсоидами колебаний атомов водорода (а); экспериментальный, расчётный и разностный профили рентгенограммы полиэтилена после уточнения структуры методом МПР (б); структура полиэтилена с уточнёнными эллипсоидами колебаний атомов углерода и водорода (в)

Таким образом, разработана методика, позволяющая учитывать модификацию кривых атомного рассеяния и перераспределение электронной плотности вследствие образования межатомных связей и неподелённых электронных пар в кристаллах при уточнении их структуры по монокристальным и порошковым рентгенодифракционным данным. За счёт улучшения соответствия между расчётом и экспериментом методика даёт возможность повысить точность определения координат атомов, корректно уточнять параметры анизотропных колебаний по порошковым данным, а также обеспечивает реалистичное уточнение заполняемости атомных позиций при наличии в кристалле вакансий и замещений одних атомов другими.

Раздел 7. Изучение новых энергосберегающих реакций восстановления безуглеродного железа методами высокоскоростной металлургии (ВМ) в цепочке превращений FeOx → FeHal2x → Fe и сопоставление кинетических и энергетических характеристик новых реакций с известными способами получения чистого железа для электротехнических приложений. Оптимизация смазочных композиций различных пар трения для аэрокосмической промышленности. Изучение влияния анодной и катодной поляризации на свойства композиционных материалов для электрохимических систем: эффективность электросинтеза H_2O_2 из O_2 и непрямого окисления органических субстратов

Ответственные исполнители: Р.Ф. Закиров, к.ф-м.н. Г.Е. Селютин, д.х.н. В.Л. Корниенко

Традиционное производство стали, включающее в себя доменный процесс выплавки первичного чугуна, конвертерное/электропечное/мартеновское получение стали и внепечное рафинирование, легирование стали характеризуется многостадийностью и высокими энергетическими затратами. К стали специального назначения, к которой относится электротехническая сталь, предъявляются жесткие требования по химическому составу, особенно к содержанию примесей фосфора и серы, неизбежно попадающих в первичный чугун с коксом в доменном переделе. Содержание углерода должно быть <0,03%, для этого сталь подвергается внепечному рафинированию. Применение процессов внедоменного получения губчатого железа (например, Direct Iron Reduction) также не решают проблемы включения примесей, содержащихся в исходном сырье, в состав конечного продукта.

В настоящем отчете отражены результаты исследования процесса получения железа для электротехнических приложений из его оксидов методами высокоскоростной металлургии. Схема получения железа (Рисунок 7.1) включает селективное карбохлорирование оксида железа, входящего в состав ильменитовых руд ($FeO \cdot TiO_2$), газообразным хлористым водородом, очистку $FeCl_2$ от примесей и последующее его восстановление водородом до порошкообразного или губчатого металла. Термодинамический анализ реакций карбохлорирования оксида железа (рисунок 7.2) и восстановления железа водородом (рисунок 7.3) позволяет определить оптимальные условия проведения процесса, оценить энергетические характеристики и сравнить их с традиционными способами получения чистого железа. Результаты расчета показывают, что для достижения выхода продуктов близкого к 100% обе реакции необходимо проводить в избытке газовых компонентов HCl и H_2 соответственно.

Реакция карбохлорирования оксида железа (III) в токе HCl при температуре выше 900 K идет с поглощением тепла. При температуре реакции выше 1173 K суммарная энтальпия падает из-за плавления $FeCl_2$ до отрицательных значений (рисунок 7.2). Реакция водородного восстановления $FeCl_2$ переходит в экзотермический режим при T> 950 K, но ее кинетические параметры ухудшаются из-за плавления хлорида железа. По этой причине эксперименты по восстановлению

железа следует проводить в температурном диапазоне 770-970 К, когда дихлорид железа остается в твердом состоянии.

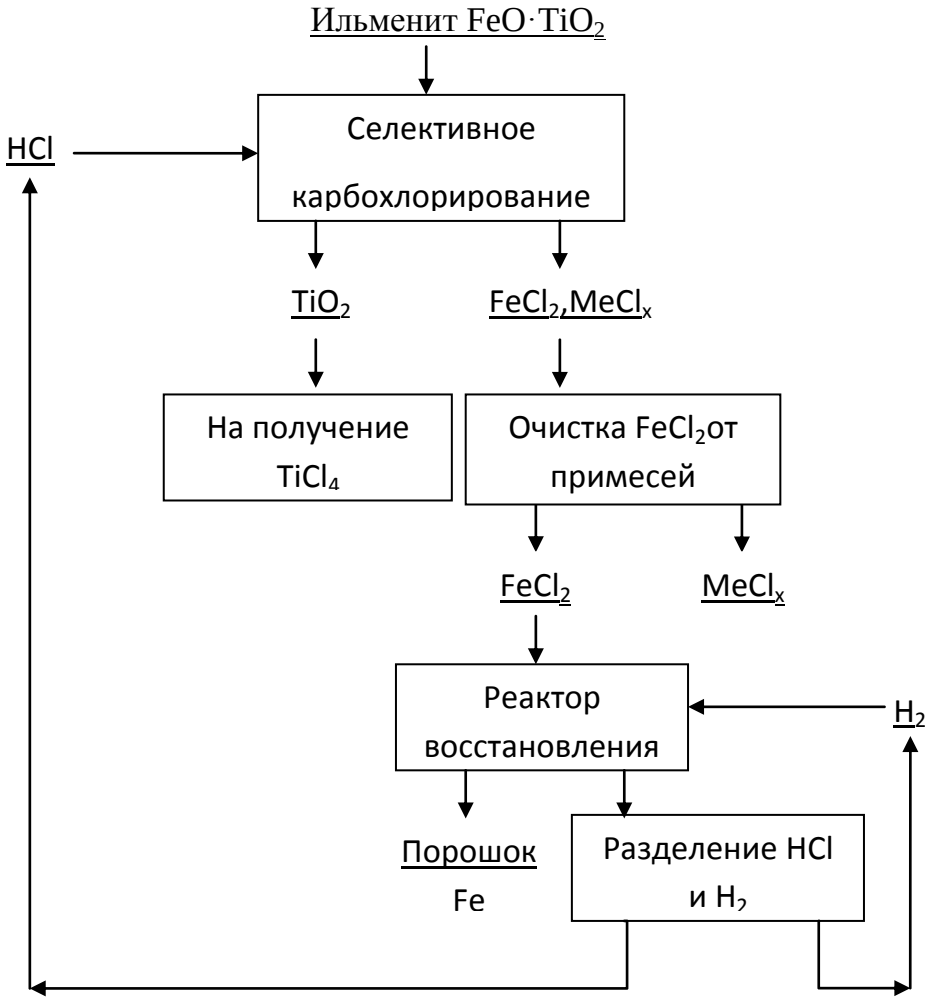
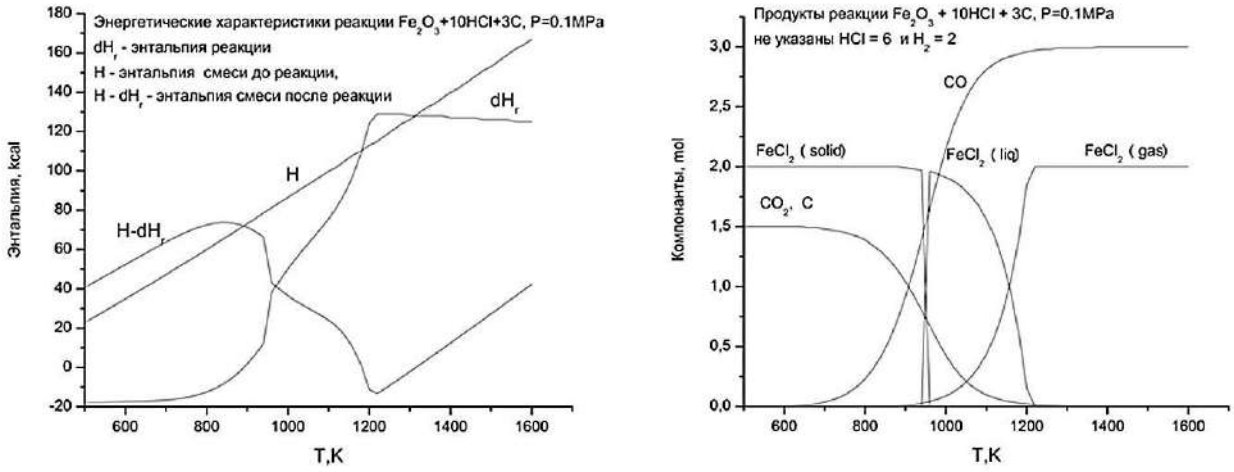


Рисунок 7.1 - Схема переработки ильменита с получением металлического железа

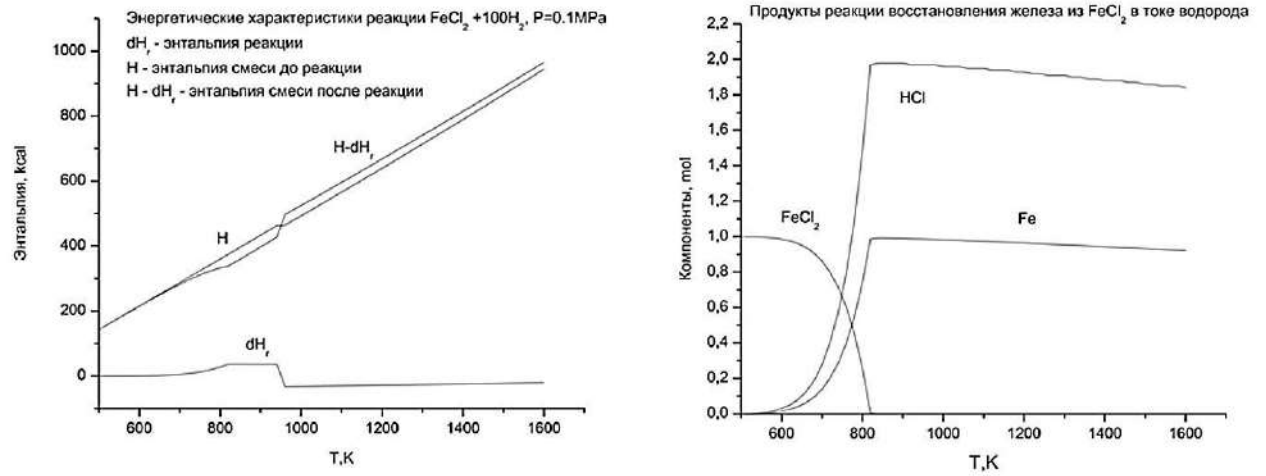
Расчеты показали также, что для получения 1 кг железа по схеме $FeO_x \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe$, включающей селективное карбохлорирование и последующее водородное восстановление, необходимо затратить около 7500 кДж тепловой энергии. Для сравнения, в традиционном производстве этот показатель составляет 11200-11500 кДж/кг.

Экспериментальную реализацию процесса хлорирования проводили в потоке хлористого водорода при следующих условиях: температура 1173 К; время 15, 30 мин; количество HCl – 35 $см^3$/мин; восстановитель – углерод (избыток 20%).Показано, что при хлорировании Fe_2O_3 хлороводородом при 1173 К за 30 мин 70% оксида превращается в $FeCl_2$ (рисунок 7.4). При этом не происходит пассивация поверхности оксида образующимся хлоридом. Он покидает зону реакции с газовым потоком и конденсируется в холодной зоне реактора, не смотря на более высокую температуру кипения (1294 К).



(а) (б)

Рисунок 7.2 - Энтальпия (а) и продукты реакции карбохлорирования оксида железа (III) в токе хлороводорода (б)



(а) (б)

Рисунок 7.3 - Энтальпия (а) и продукты реакции восстановления железа водородом из $FeCl_2$ (б)

На второй стадии $FeCl_2$ восстанавливался водородом в трубчатой печи при следующих условиях: навеска хлорида 0,35 г; поток водорода 80 $см^3$/мин; температура 773, 873 и 973 К; время 10, 20, 30 мин. Полученное железо охлаждалось, промывалось водой, а затем этанолом и высушивалось на воздухе при комнатной температуре. По массе железа рассчитывалась степень его восстановления из хлорида (рисунок 7.5). В интервале температур 773-873 К водородное восстановление $FeCl_2$ протекает в гетерогенном режиме и продукт представляет собой слегка спеченный порошок (рисунок 7.6а). При повышении температуры до 973 К начинается плавление $FeCl_2$ и при его восстановлении образуется компактный продукт на стенках реактора (рисунок 7.6б), что может вызывать сложности в организации непрерывного процесса восстановления. Размер частиц железа в компактном продукте находится в диапазоне 10-20 мкм, в то время как в порошке не превышает 3 мкм.

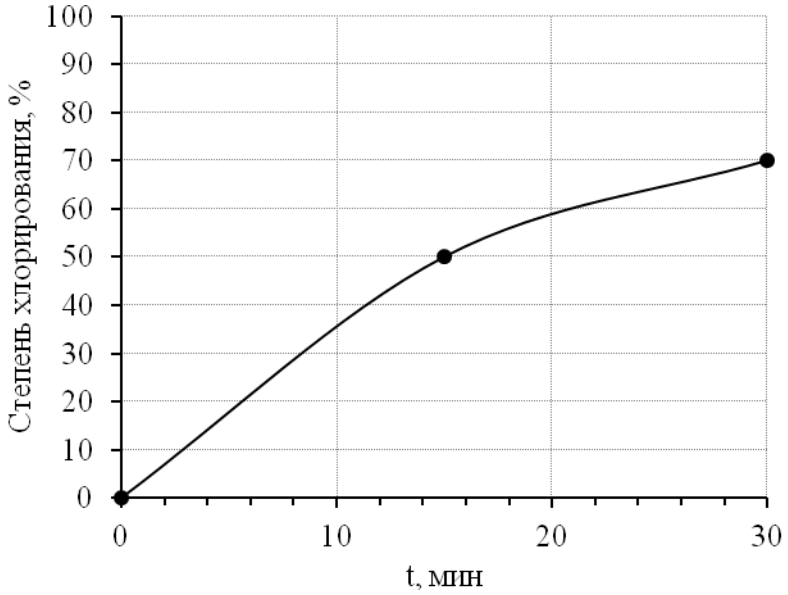


Рисунок 7.4 - Степень хлорирования смеси Fe_2O_3 + C хлороводородом при 1173 К

Таким образом, выполненное исследование показало, что получение чистого железа, включающее селективное карбохлорирование окисленного сырья с выделением чистого хлорида железа и последующее его водородное восстановление, сопряжено с существенно более низкими затратами тепловой энергии по сравнению с традиционными способами – 7500 и 11000 кДж/кг соответственно. Установлено, что оптимальной температурой селективного карбохлорирования хлороводородом является 1173 К, а водородного восстановления – 873 К. Данный температурный режим позволяет избежать расплавления $FeCl_2$ и получать продукт в виде порошка, что важно для организации непрерывного производства. Время нахождения сырья в реакционной зоне для достижения приемлемых технологических показателей оценивается в 1 час для операции карбохлорирования и 30 минут – для стадии восстановления, что существенно меньше в сравнении с традиционными процессами производства железа – 4-6 часов.

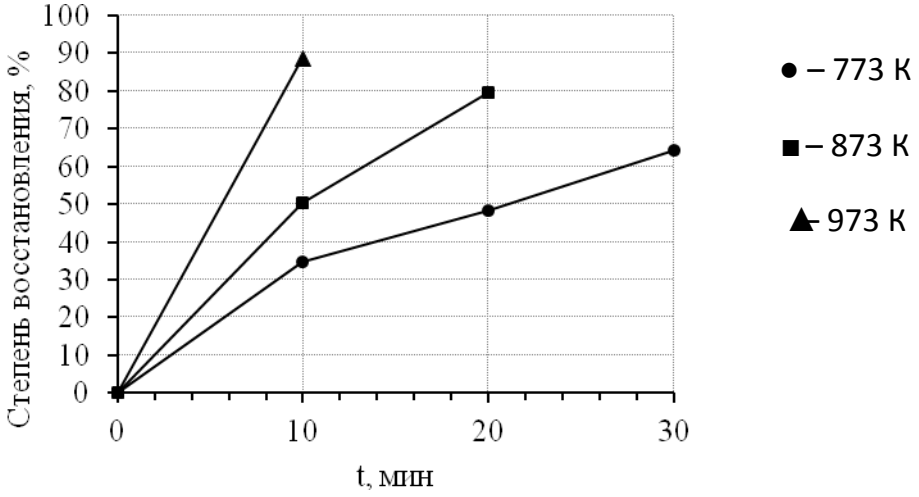
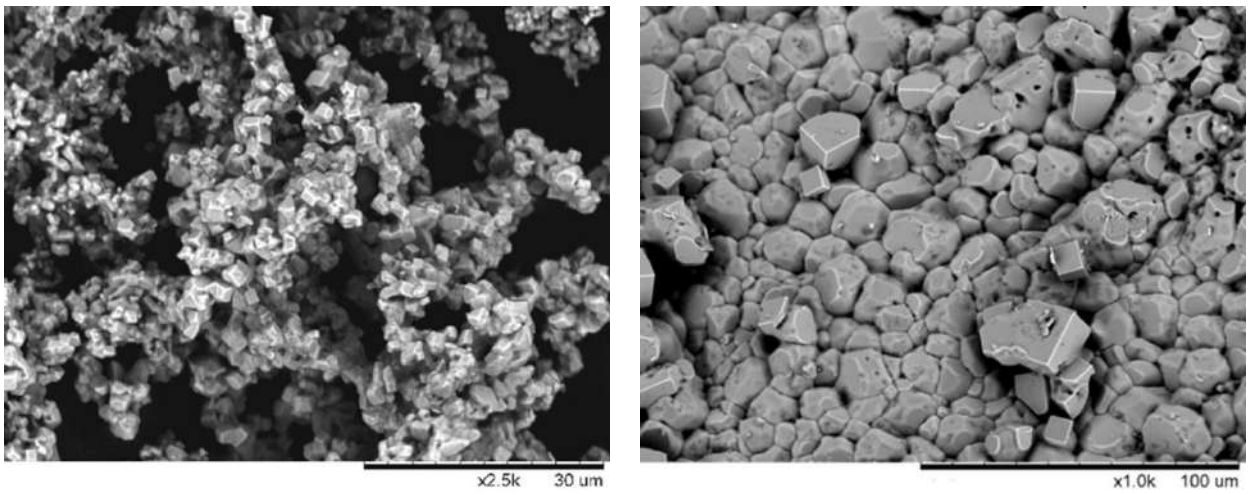


Рисунок 7.5 - Зависимость степени восстановления железа водородом от времени и температуры



(а) (б)

Рисунок 7.6 - Микрофотографии порошка (а) и компактного восстановленного железа (б)

Высокие требования к качеству изделий аэрокосмической отрасли требуют применения высококачественных смазочных материалов, которые бы позволили минимизировать износ пар трения станков и механизмов. В составе применяемых смазочных составов применяются сульфонаты, которые со временем провоцируют коррозионный износ. В отчете предыдущего этапа исследования было показано, что внесение в смазку наноалмазов взрывного синтеза приводит к формированию на поверхности пар трения дополнительного разделительного слоя. Представляет интерес разработка оптимального состава смазочных композиций, которые бы не обладали коррозионной активностью и создавали устойчивый антифрикционный слой на поверхности трения. В исследование включены наноалмазы взрывного синтеза (НА) с размерами первичных кристаллитов 3,5 нм и размерами агрегатов до 200 нм (F1), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 7 нм, одностенные углеродные нанотрубки (TUBALL), синтезированные ООО «OCSiAl», углеродные нановолокна (УНВ) стопочной структуры, синтезированные в ИК СО РАН. Суспензию наноаматериалов в масле готовили с использованием ультразвукового излучения интенсивностью 60-100 Вт/см^2. Определение оптимальных составов смазочных композиций для наиболее распространенных в производстве пар трения «сталь-сталь» и «сталь-баббит» осуществляли на стенде трения диск-колодка со ступенчатым увеличением нагрузки от 65 Н до 750 Н. В качестве материала тел трения использовалась сталь 45 и наплавка из баббита Б83. Сталь 45 использовалась т.к. для определения массового износа тел трения из высоколегированных сплавов требуется по времени на порядок более длительные испытания. В качестве базового использовалось масло И20 А.

На рисунке 7.7 приведен рост температуры в процессе испытания в паре трения сталь-баббит, а в таблице 7.1 приведены усредненные значения износа баббита и прирост температуры масла чистого и с добавками к концу опыта. Как видно из таблицы 7.1 увеличение концентрации одностенных нанотрубок выше 0,006% не приводит к существенному улучшению трибологических характеристик масла. С концентрацией 0,006% TUBALL и 0,05% НА F1 были проведены

длительные эксперименты, в ходе которого после достижения нагрузки 750 Н эксперимент продолжался в течение 6 часов. Температура в ходе эксперимента перестала расти и появилась тенденция к ее уменьшению в обоих случаях. В конце экспериментов износ баббита для TUBALL составлял 0,8 мг, а для НА F1 – 1,4 мг. Более эффективное снижение износа при использовании TUBALL можно объяснить увеличением в ходе эксперимента площади контакта. При этом прирост температуры масла в конце эксперимента составлял 4,3°С для TUBALL и 4,6°С – НА F1.

Рисунок 7.7 - Рост температуры масла в процессе трения пары «сталь – баббит»: 1– чистое масло, 2 – масло с 0,002% одностенных нанотрубок TUBALL, 3 – масло с 0,004% TUBALL, 4 – масло с 0,006% TUBALL

Как видно из таблицы 7.1 минимальный износ наблюдался при использовании одностенных нанотрубок TUBALL. Однако они обладает высокой проводимостью и высокой подвижностью в жидкости. Вследствие этого после установления покоя в масле за счет поляризации нанотрубки начинают создавать агрегаты. При нормальных температурах в автомобильных маслах через 20-30 минут зрительно наблюдается появление агрегатов. Через сутки агрегаты достигают размеров порядка 1 см и выпадают в осадок. Этот факт ограничивает применение одностенных нанотрубок в жидких смазках. Аналогичным свойством обладают многостенные нанотрубки МУНТ. Однако процесс образования агрегатов происходит на порядок медленнее. По этой причине применение нанотрубок будет оправдано в консистентных смазках с высокой вязкостью.

На рисунке 7.8 приведен рост температура за время испытания, а в таблице 7.2 изменение массы стальных тел трения, диаметр пятна контакта и температура в конце испытания.

Из таблицы 7.2 видно, что для всех используемых наноматериалов при определенных концентрациях наблюдается отрицательный износ обусловленный, как было показано в предыдущем исследовании, формированием на поверхности

дополнительного слоя. При этом износ стального стержня становится нулевым. Прирост температуры и, следовательно, коэффициент трения минимальны при использовании одностенных нанотрубок. Однако прирост массы «холодного» диска ниже, чем для остальных наноматериалов. Оптимальная концентрация TUBALL также в 2-5 раз ниже. Можно предположить, что при использовании TUBALL на поверхности формируется более тонкий и более совершенный для трения слой.

Таблица 7.1. Результаты испытаний процесса трения пары «сталь – баббит».

N п/п	Тип добавки в масло И20 А	Концентрация добавки, %	Износ баббита, мг	Прирост температуры масла в конце опыта, °С
1	----------	0	4,9	6,0
2	НА F1	0,005	3,2	5,3
3	НА F1	0,01	1,8	4,9
4	НА F1	0,05	1,2	5,0
5	НА F1	0,1	1,9	5,2
6	TUBALL	0,002	4,3	5,5
7	TUBALL	0,004	1,3	4,9
8	TUBALL	0,006	0,4	4,7
9	TUBALL	0,008	0,4	4,7
10	МУНТ	0,005	4,8	5,6
11	МУНТ	0,01	2,2	5,2
12	УНВ	0,005	4,0	5,6
13	УНВ	0,01	2,2	5,1

Одностенные трубки TUBALL и многостенные МУНТ можно рекомендовать для использования только в консистентных смазках ввиду их склонности к образованию агрегатов. Одним из вариантов применения TUBALL в космической отрасли является формирование тонкого антифрикционного слоя на поверхностях трения устройств, работающих в космосе ограниченное количество циклов. После формирования разделительного слоя на поверхности трения на земле смазку можно удалить растворителями. Оставшийся слой будет состоять из аморфных углеродных фрагментов прочно удерживающихся на поверхности. Для такого слоя очень мала вероятность схватывания при высоких нагрузках в широком диапазоне температур. Применение НА F1 в составе смазки шпиндельного узла ЧПУ ИС-500 на АО “Красмаш” позволило через 80 часов работы снизить от 1,5 до 2 раз вибрации по всем осям и поднять точность работы станка.

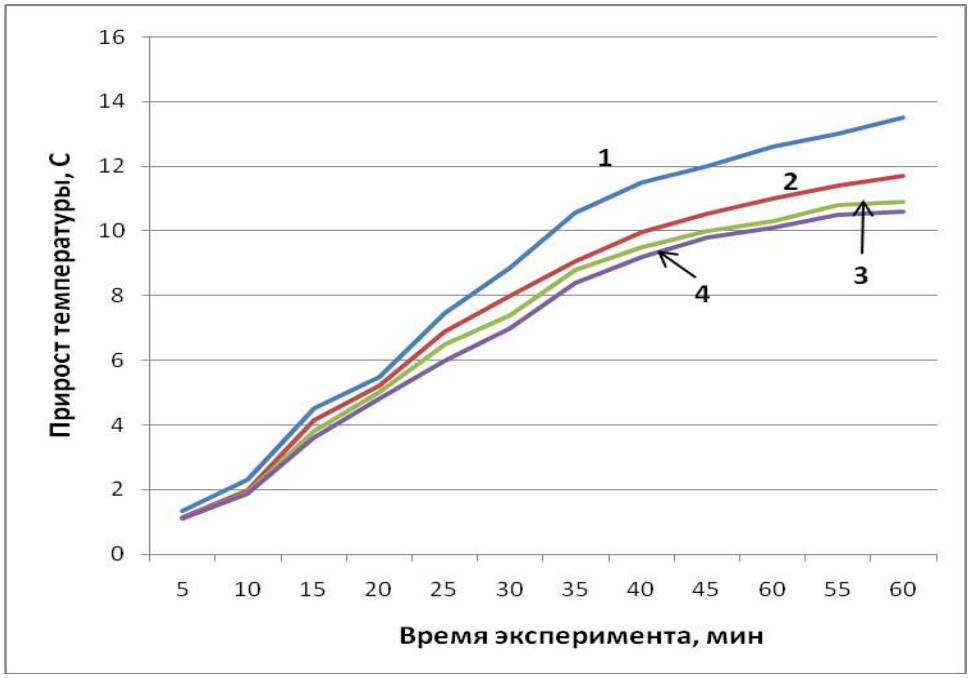


Рисунок 7.8 - Рост температуры масла в процессе трения пары «сталь – сталь»: 1 – чистое масло, 2 – масло с 0,005% НА F1, 3 – масло с 0,01% НА F1, 4 – масло с 0,04% HAF1

Таблица 7.2. Результаты испытаний процесса трения пары «сталь – сталь».

Nп/п	Тип добавки в И20 А	Концентрация добавки, %	Износ диска, мг	Износ стержня, мг	Диаметр пятна контакта, мм	Прирост температуры, °С
1	----------	0	0,3	0,7	1,6	13,7
2	НА F1	0,005	0,2	0,3	0,7	11,6
3	НА F1	0,01	−0,2	0,0	0,7	10,7
4	НА F1	0,04	−0,2	0,0	0,7	10,5
5	TUBALL	0,002	0,0	0,0	0,7	10,6
6	TUBALL	0,005	−0,1	0,0	0,6	10,0
7	TUBALL	0,008	−0,1	0,0	0,6	10,0
8	МУНТ	0,005	0,1	0,4	1,0	12,0
9	МУНТ	0,01	−0,1	0,0	0,8	10,9
10	УНВ	0,005	0,2	0,4	1,0	11,8
11	УНВ	0,01	−0,1	0,0	0,8	10,4

Таким образом, в результате выполненного исследования установлено, что для станков и механизмов аэрокосмической отрасли наибольший положительный результат в парах трения «сталь – сталь» и «сталь – баббит» получен при использовании в составе смазки наноалмазов детонационного синтеза с размерами агрегатов до 200 нм и одностенных нанотрубок. При этом уменьшаются износ тел трения, температура, частично или полностью компенсируется износ поверхностей за счет создания дополнительного разделительного слоя на поверхности трения. Оптимальная концентрация наноалмазов в смазке 0,01%, для одностенных нанотрубок 0,005%. Одностенные нанотрубки, обладающие лучшими антифрикционными свойствами, можно применять только в составе консистентных смазок.

Изучено влияние анодной и катодной поляризации на свойства композиционных материалов для электрохимических систем на примерах электросинтеза H_2O_2 из O_2 и непрямого окисления органических субстратов. Исследованы композиционные материалы, содержащие углерод в качестве электрокатализатора – ацетиленовая сажа А 437- Э и политетрафторэтилен (ПТФЭ) в качестве гидрофобизатора – связующего, использующиеся для электросинтеза H_2O_2 из O_2 в водных растворах, и анодные материалы: диоксидно-свинцовый (Pb/PbO_2), допированный бором алмазный (ДБА) и на основе оксидов рутения и титана (ОРТА), использующиеся для непрямого электрокаталитического окисления органических субстратов.

Эффективность электросинтеза H_2O_2 из O_2 зависит от объёма пор, занятых электролитом и величины их поверхности. В свою очередь эти параметры могут меняться под действием электрического тока при наложении анодной и катодной поляризации. Для установления этого влияния определяли изменение ёмкости двойного электрического слоя (ДЭС) и объёма пор, занятых электролитом, от количества пропущенного через электрод электричества. Известно, что ёмкость ДЭС пропорциональна смоченной электролитом поверхности электрокатализатора, то есть по относительному изменению ёмкости можно судить о соответствующем изменении площади поверхности, смоченной электролитом, на которой протекает электрохимический процесс. Поляризацию образцов из политетрафторэтилена и ацетиленовой сажи проводили циклически в диапазоне 0.0 ± 2.0 В анодным в 1 М H_2SO_4 и катодным током в 0,5 М КОН с добавками бромистого тетрабутиламмония (ТБАБ). Изменение величины ёмкости на единицу поверхности приведены на рисунке 7.9.

Установлено, что электролитная пористость электрода после анодной обработки увеличилась в 14 раз, а ёмкость и смоченная электролитом поверхность сажи, увеличились в 4,7 раза. При наложении катодной поляризации через электрод пропущено, по сравнению с анодной поляризацией, в 5 раз больше электричества, но электролитная пористость увеличилась всего в 3,9 раза, с 2,4 до 9,4 об. %, ёмкость в 1,9 раза, с 74 до 140 мФ/см^2. Площадь смоченной поверхности увеличилась с 0,8 до

1,5 м^2 в расчёте на габаритную поверхность электрода. При наложении анодной поляризации увеличение смачиваемости объясняется появлением на поверхности сажи кислородсодержащих функциональных групп, а также частичным разрушение фторопласта и за счёт раскрытия сажевых частиц с разрыхлением поверхности вследствие образования на ней малослойных графеновых структур. При катодной поляризации в присутствии ТБАБ возможно незначительное внедрение катиона ТБА в сажевую частицу и разрыхление её слоёв. Таким, образом, происходит увеличение шероховатости поверхности сажевых частиц.

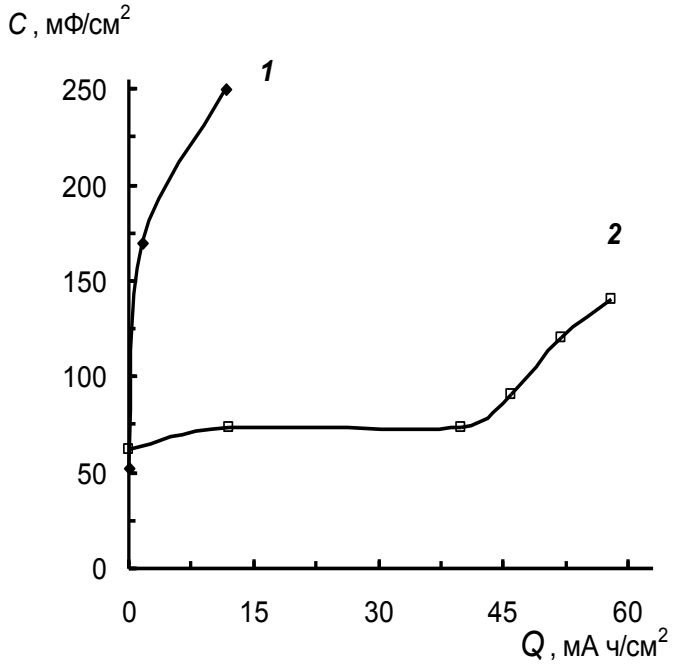


Рисунок 7.9-Влияние количества пропущенного электричества на ёмкость ДЭС электрода при анодной поляризации в 1 М H_2SO_4 (*1*) и катодной поляризации в 0,5 М КОН с ТБАБ (*2*)

При катодной поляризации основную роль в увеличении смачиваемости играет специфическая адсорбция тетраалкиламмониевых катионов, обладающих свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ), способными увеличивать смачивание графитовой поверхности как в составе чисто сажевых пор, так и в конгломератах, образованных с участием ПТФЭ. При наличии в электролите ТБАБ возможно действие расклинивающего эффекта (эффект Ребиндера), когда молекулы ПАВ внедряются между частицами сажи или частицами сажи и ПТФЭ, тем самым, увеличивают площадь смоченной поверхности и объём микропор.

Таким образом, увеличение смачиваемости композиционных материалов неоднозначно влияет на эфективность процесса электросинтез H_2O_2.. Например, увеличение удельной поверхности и электролитной пористости уменьшает поляризацию электродов, но при этом увеличивает общую скорость гетерогенного разложения синтезированного H_2O_2.. При пропускании большого количества электричества поляризация снова увеличивается из-за затопления электрода и

затруднения подачи кислорода к внутренней поверхности электрода, что приводит к увеличению поляризации.

Установлено, что увеличение количества пропущенного электричества приводит к росту электрической ёмкости ДЭС электродов, объёма электролитных пор и поверхности электрокатализатора, участвующей в электрохимическом процессе. При анодной поляризации увеличение смачиваемости и ёмкости электродов происходит в большей степени, чем при катодной, но в последнем случае поверхность сажи не подвергается окислению.

Изучено влияние анодной поляризации на композиционных электродных материалах Pb/PbO_2, ДБА и ОРТА на процесс непрямого электрокаталитического окисления органических субстратов (анилин, азокрасители: хромовый темно-синий (ХТС) и метиловый оранжевый (МО)). Установлено, что при наложении анодной поляризации активность исследованных композиционных электродов в процессе электрохимической конверсии органических субстратов увеличивается в ряду ОРТА $<Pb/PbO_2 <$ ДБА, при этом скорость деструкции снижается в ряду ХТС > МО > анилин. Высокая окислительная способность ДБА обусловлена слабой адсорбцией гидроксил-радикалов на поверхности электрода, что благоприятствует их быстрому взаимодействию с органическим субстратом. Одним из основных параметров, влияющих на эффективность процесса, является величина анодной поляризации, характеризующаяся отношением плотность тока/потенциал электрода. Увеличение плотности тока на ДБА электроде в 2,5 раза (от 50 до 125 мА/см^2) приводит к более чем 3-кратному росту скорости окисления ХТС (100 мг/л). Это связано с увеличением скорости генерации $^{\bullet}$OH- радикалов при повышении поляризации, а также образованием других окислителей – активных форм кислорода.

На основании полученных результатов можно констатировать, что путем наложения анодной и катодной поляризации, варьируя количество пропущенного электричества, можно модифицировать поверхностные свойства углеродсодержащих композиционных материалов. Наложение анодной поляризации на оксидно-свинцовых, ОРТА и ДБА анодах позволяет изменять количество активных центров, скорость и механизм образования $^{\bullet}$OH- радикалов, оказывая влияние на эффективность электрохимических систем.

Заключение

Изучение стабильности метастабильных перовскитных систем и закономерностей процесса перехода порядок-беспорядок показало, что процесс термического упорядочения/разупорядочения катионов Sr^{2+}/Dy^{3+} в $Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{3-\delta}$ происходит параллельно с процессом “плавления/кристаллизации” А-подрешетки перовскита. В сильно разупорядоченных образцах методом СЭМ выявлено наличие нанодоменов упорядоченной фазы размером 2-10 нм, при этом во всем диапазоне степеней превращения кубической (*C*) фазы в тетрагональную (*T*) методом РФА не обнаружено признаков сосуществования *C* и *T* фаз. Изменение подвижности кислорода в решетке образцов с различной степенью превращения $C \Rightarrow T$ согласуется с

предположением об образовании в твердом теле перколяционных кластеров со структурой упорядоченной/разупорядоченной фаз.

Исследования влиянии фазового состава катализаторов системы $CaO–Fe_2O_3$ на их активность в крекинге тяжелого нефтяного сырья и в процессах закоксовывания и концентрирования сернистых соединений на каталитических контактах показали, что катализаторы с содержанием фаз $Ca_2Fe_2O_5$ и CaO: 63 и 35,5%, 93 и 1,5% соответственно, активны при 450°C в процессе крекинга мазута (ρ = 976,5 кг/м^3,37,0 мас. % смол, 8,5 мас. % асфальтенов) тяжелой высокоасфальтенистой сернистой нефти Усинского месторождения с образованием от 49 до 65 мас. % светлых фракций. Доля бензиновых фракций в светлых продуктах на двухфазных катализаторах ниже по сравнению с однофазными, что составляет 23-30 и ~38% соответственно. Большой суммарный выход газовых и твердых продуктов, 26–31 мас. %, приводит к низкому содержанию выкипающих > 360°C фракций. Коксоотложение на поверхности катализаторов в процессе крекинга высокоасфальтенистого сернистого сырья незначительно, до 7 мас. %, при меньших значениях (~ 1%) на однофазных катализаторах. Катализаторы связывают серу из нефтяного сырья, на что указывает наличие фаз FeS (4-8%) и CaS (до 3%) в составе катализаторов после крекинга.

Получены новые данные о составе и строении стеклокристаллической оболочки индивидуальных глобул узких фракций ценосфер с высокой гелиевой проницаемостью, представляющих перспективный мембранный материал для диффузионных процессов селективного выделения гелия из газовых смесей. На примере узкой фракции ценосфер с лучшими диффузионными свойствами среди исследованных стеклокристаллических мембранных материалов установлены существенные различия в составе оболочки глобул кольцевого и сетчатого строения, касающиеся как основных макрокомпонентов SiO_2 и Al_2O_3, так и примесных оксидов FeO, CaO, MgO, TiO_2. Алюмосиликатные составы локальных участков оболочки ценосфер, отличающихся строением, относятся к различным группам и описываются отдельными функциональными зависимостями $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ с высокими значениями коэффициентов корреляции, свидетельствуя об участии в их образовании различных минеральных прекурсоров. Сопоставление составов ценосфер различного строения с алюмосиликатными составами дегидроксилированных глинистых минералов, продуктов их генезиса и термохимического превращения позволило заключить, что структурообразующими минеральными прекурсорами глобул кольцевого строения являются NH_4- и K-иллит, а сетчатого – каолинит. Фрагментарное строение стеклокристаллической оболочки ценосфер обоих типов и наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO_2, обеспечивает высокие значения коэффициентов гелиевой проницаемости мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер по сравнению с силикатными стеклами близкого состава. Характерное для ценосфер сетчатого строения минимальное содержание оксидов-модификаторов приводит к дополнительному улучшению их диффузионных свойств по сравнению с ценосферами кольцевого строения.

В условиях однородного растяжения расплава получены модели расширенного кварцевого стекла, представляющего собой перспективный мембранный материал с гелиевой проницаемостью на 1-2 порядка выше, чем обычное кварцевое стекло. Установлено, что в условиях больших отрицательных давлений однородное расширение кварцевого стекла происходит до плотности 1,9 г/см^3. Исследование процесса диффузии гелия в образцах расширенного кварцевого стекла показало, что с уменьшением плотности матрицы коэффициент диффузии растет практически экспоненциально. Для образцов расширенного кварцевого стекла с плотностью выше 1,8-1,85 г/см^3 процесс диффузии гелия носит активационный характер, что предполагает сохранение высоких значений селективности, являющихся отличительной особенностью мембранных материалов на основе кварцевого стекла.

Впервые получены микросферические Zr- содержащие сорбенты со структурой «ядро-оболочка» в виде композиций микросфер системы SiO_2-Al_2O_3 с нанесенными цеолитоподобными цирконосиликатами структурных типов илерит и гейдоннеит. Изучение сорбционных свойств полученных микросферических сорбентов показало возможность проводить сорбционное извлечение Cs^+ и Sr^{2+} из растворов с K_D порядка 10^4–10^5 мл/г. Установлено, что совместное присутствие Cs^+ и Sr^{2+} в растворе ведет к снижению величины сорбции обоих катионов на илерит-содержащей композиции, но не оказывает влияния на сорбционную способность гейдоннеит-содержащего сорбента, что может быть связано с различной локализацией Cs^+ и Sr^{2+} в каркасе гейдоннеита и конкуренцией сорбируемых катионов за одинаковые центры связывания в каркасе илерита.

Впервые в результате магнитной сепарации дисперсных фракций, выделенных аэродинамическим методом из золы-уноса от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля марки СС, получены узкие фракции дисперсных магнитных микросфер (*ферросфер*) системы FeO–SiO_2–Al_2O_3 с $d_{ср}$ – 1, 2, 3 и 7 мкм. Сумма основных компонентов химического состава узких фракций ферросфер достигает 95-96 мас. %, в том числе Fe_2O_3 – 57-60, SiO_2 – 25-28, Al_2O_3 – 10-12 мас. %. Фазовый состав включает кристаллические железосодержащие фазы, среди которых Fe-шпинель, α–Fe_2O_3 и ε–Fe_2O_3, а также фазы муллита, кварца и стеклофазу. Установлены зависимости содержания отдельных компонентов химического и фазового составов узких фракций ферросфер от размера частиц. С ростом $d_{ср}$ от 1 до 7 мкм наблюдается увеличение содержаний Fe_2O_3 и CaO. С ростом $d_{ср}$ от 3 до 7 мкм доля стеклофазы увеличивается, а концентрации фазы муллита и кварца снижаются. Для железосодержащих фаз наблюдается уменьшение концентрации ε–Fe_2O_3 и рост α–Fe_2O_3 при неизменном содержании Fe-шпинельной фазы. Систематические исследования состава индивидуальных глобул показали, что ферросферы блочного типа размером 1,6–2,3 мкм формируются в процессе термохимического превращения внутренних дисперсных частиц сидерита и их коалесценции с дисперсными продуктами превращения анортита и кварца с образованием низкотемпературной эвтектики, с последующим ее окислением до феррошпинели и гематита. Быстрое охлаждение дисперсных ферросфер приводит к стабилизации метастабильной фазы ε-Fe_2O_3 в стеклофазе.

Для композитного материала на основе тонкодисперсной фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ исследовано влияние концентрации суперпластификатора Melflux 5581F на величину прочности на сжатие в интервале от 0,06 до 0,6 мас. %. Установлен максимум концентрации суперпластификатора, составляющий около 0,3 мас. %, при котором величина прочности возрастает до ~ 45, 60 и 78 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 суток соответственно. Достигнутые величины прочности превосходят прочность образцов, полученных на основе цемента ПЦ 42.5 Н без суперпластификатора, при тех же сроках твердения – 24, 48 и 60 МПа соответственно. Показано, что при добавке 5% Na_2SO_4 возрастает активность превращения $Ca(OH)_2$, значительно изменяется состав слабоокристаллизованных и аморфных продуктов, что несколько увеличивает прочность композитов. Изучено действие добавок-замедлителей Na_3PO_4, $Na_2B_4O_7$ и $C_6H_8O_7$, среди которых Na_3PO_4 не имеет эффекта для композитного материала на основе тонкодисперсной фракции микросфер с добавкой поликарбоксилатного суперпластификатора. Оптимальный эффект замедления оказывает $C_6H_8O_7$ в интервале концентраций 0,1-0,3 мас. % и снижает прочность образцов ~ на 10%.

Разработана методика, позволяющая учитывать модификацию кривых атомного рассеяния и перераспределение электронной плотности вследствие образования межатомных связей и неподелённых электронных пар в кристаллах при уточнении их структуры по монокристальным и порошковым рентгенодифракционным данным. За счёт улучшения соответствия между расчётом и экспериментом методика даёт возможность повысить точность определения координат атомов, корректно уточнять параметры анизотропных колебаний по порошковым данным, а также обеспечивает реалистичное уточнение заполняемости атомных позиций при наличии в кристалле вакансий и замещений одних атомов другими.

Изучение новых энергосберегающих реакций восстановления безуглеродного железа методами высокоскоростной металлургии показало, что получение чистого железа, включающее селективное карбохлорирование окисленного сырья с выделением чистого хлорида железа и последующее его водородное восстановление, сопряжено с существенно более низкими затратами тепловой энергии по сравнению с традиционными способами – 7500 и 11000 кДж/кг соответственно. Оптимальный температурный режим, включающий селективное карбохлорирование хлороводородом при 1173 К и водородное восстановления при 873 К, позволяет избежать плавления $FeCl_2$ и получать конечный продукт в виде порошка, что является важным для организации непрерывного производства. Время нахождения сырья в реакционной зоне для достижения приемлемых технологических показателей оценивается для стадии карбохлорирования в 1 ч, восстановления – 30 мин, что существенно меньше в сравнении с традиционными процессами производства железа – 4-6 ч.

Разработаны оптимальные составы смазочных композиций для станков и механизмов аэрокосмической отрасли, позволяющие минимизировать износ пар трения. Наибольший положительный результат в парах трения «сталь – сталь» и «сталь – баббит» получен при использовании в составе смазки наноалмазов

детонационного синтеза с размерами агрегатов до 200 нм и одностенных нанотрубок. За счет создания дополнительного разделительного слоя на поверхности трения уменьшаются износ тел трения и температура, частично или полностью компенсируется износ поверхностей. Оптимальная концентрация наноалмазов в смазке составляет 0,01%, для одностенных нанотрубок – 0,005%. Одностенные нанотрубки, обладающие лучшими антифрикционными свойствами, можно применять только в составе консистентных смазок.

Изучение влияние анодной и катодной поляризации на свойства композиционных материалов для электрохимических систем на примерах электросинтеза H_2O_2 из O_2 и непрямого окисления органических субстратов показало, что варьируя количество пропущенного электричества, можно модифицировать поверхностные свойства углеродсодержащих композиционных материалов. Наложение анодной поляризации позволяет изменять количество активных центров, скорость и механизм образования $^{\bullet}OH$- радикалов, оказывая положительное влияние на эффективность электрохимических систем.

<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 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

<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
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0036
№ ИКРБСАААА-Б20-220020490015-3

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.

Работы по проекту 2019 года являются продолжением исследований по разделам проекта, выполненных в 2017 и 2018 годах.

Основные результаты исследований, полученные в 2019 году:

Изучено влияние ряда сторонних ионов (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) на кинетику, механизм нуклеации и кристаллизации частиц в процессах восстановления золота (III) и платины (IV) в хлоридных средах. Разработана методика получения твердых экстрагентов (ТВЭКС) на основе смесей трибутилфосфата и молекулярного йода, получены данные по селективному извлечению хлорида скандия из растворов сложного состава. Создана математическая модель противоточных экстракционных каскадов разделения РЗМ, систем их контроля и управления при использовании смесей бинарных экстрагентов. Исследовано растворение родия (0) в автоклавных условиях, установлено влияние дисперсности металла, состава среды и температуры на растворение металла. Изучена экстракция палладия дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты из хлоридных растворов, найдены добавки, ускоряющие извлечение металла, получены данные по реэкстракции

палладия из органической фазы. Исследовано изоморфное замещение катионов в алюмо-иттриевом гранате на стадии получения продукта с использованием реакционно-ионообменного процесса; найдены условия полного замещения катионов иттрия и алюминия с получением железо-эрбиевого граната. Установлена взаимосвязь бифункциональной активности платино-вольфрамциркониевых катализаторов с фазовым составом и свойствами поверхности: показано, что ее изменение обусловлено снижением поверхностной концентрации катионов вольфрама (VI) и зауглероживанием поверхности. Термической экстракцией получены каменноугольные пеки, изучены физико-химические и технические свойства, установлена возможность их практического использования для получения отожженных анодов. Получены кинетические параметры растворения металлического золота при выщелачивании модифицированными гуминовыми реагентами. Установлены критерии качества взрывного разрушения скважинными зарядами, разработаны математические модели для прогнозирования качества взрывного дробления горных пород.

В 2019 году опубликовано по тематике проекта в соответствии с государственным заданием 26 статей, в журналах, индексируемых в базах WoS и Scopus. Получены 2 патента РФ на изобретения: №2699142 «Способ извлечения серебра из солянокислых растворов» (раздел 5) и №32699891 «Способ получения наноразмерных порошков феррита меди (II)» (раздел 6). Результаты исследований представлены на IVC-21, Malmo, Sweden, July 1-5 2019; XXI Менделеевском съезде, г. С-Петербург, сентябрь 2019 г.; XI международном Конгрессе «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», г. Красноярск, сентябрь 2019 г.; международном совещании «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья» («Плаксинские чтения-2019»), г. Иркутск, сентябрь 2019 г.; XXIII Всероссийской конференции с международным участием «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», г. Воронеж, октябрь 2019 г.

В отчете выделены два важнейших результата: по разделу 2 «Получение и исследование свойств твердых экстрагентов (ТВЭКС) на основе смесей трибутилфосфата и молекулярного йода для извлечения скандия»; по разделу 4 «Разработка метода гидротермального автоклавного растворения металлического родия».

Исследования по проекту проводились с привлечением современных спектроскопических, микроскопических и других методов исследования поверхности и межфазных границ (фотоэлектронный спектрометр SPECS, РФЭС, УФЭС, ЯМР и др.), с применением оригинальных методик, в том числе для исследования систем с высоким пространственным разрешением и in situ, современных приборов и оборудования для синтеза и испытаний материалов; оборудования для гидротермального синтеза; лабораторных проточных и автоклавных технологических установок, предназначенных для исследования кинетических закономерностей термических и каталитических гидрогенизационных превращений угля и др., приборов центров коллективного пользования КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН и Сибирского федерального университета (СФУ).

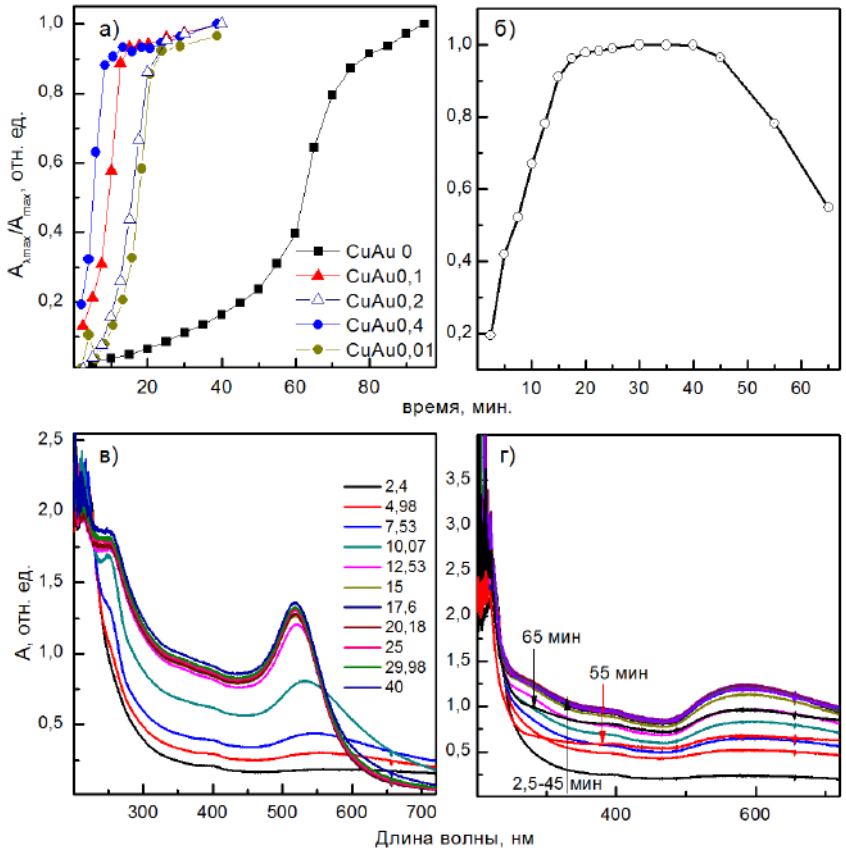
Результаты и обсуждение

Раздел 1. Влияние сторонних ионов на поведение жидких интермедиатов («плотных капель») при нуклеации и росте наночастиц Au и Pt в водных растворах (золях)
Ответственный исполнитель д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Ранее комплексом физических методов (АСМ в жидкости, фотонно-корреляционная спектроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, оптическая спектроскопия поглощения в УФ и видимой области) нами было найдено, что нуклеация и кристаллизация наночастиц золота при восстановлении тетрахлороаурат-ионов цитратом натрия в водных растворах (метод Туркевича) протекают по неклассическому маршруту. Механизм предполагает формирование «плотных капель» пересыщенного раствора, обогащенных кластерами золота, за счет коалесценции и роста которых далее образуются ассоциированные глобулы диаметром 30-50 нм, содержащих растущие кластеры золота, с последующей пептизацией ассоциатов, приводящей к изолированным наночастицам золота [1,2]. Хотя цитратное восстановление $PtCl_6^{2-}$-ионов изучено в меньшей степени, данные фотонно-корреляционной спектроскопии и других методов также свидетельствуют в пользу формирования «плотных капель». Нами изучены преднуклеационные интермедиаты, возникающие в их реакциях хлорокомплексов Au(III) и Pt(IV) с сульфидом натрия в водных растворах [3,4]. Показано возникновение долгоживущих субмикронных жидких интермедиатов, нуклеация заторможена, и протекает после «созревания» «плотных капель» (роста до некоторого критического размера), либо при действии коагулянта (например, NaCl), и приводит к выпадению аморфных осадков [4]. Недавно в работе [5] было показано, что введение ионов меди значительно ускоряет цитратный синтез наночастиц золота. Однако вопросы, касающиеся свойств и поведения интермедиатов, критичные для понимания механизма нуклеации и кристаллизации, а также поведения благородных металлов в природных средах и переработки минерального сырья, остаются неизученными. Целью работы было выяснение влияния ряда сторонних ионов (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) на жидкие субмикронные структуры, кинетику и механизм нуклеации и роста наночастиц в процессах восстановления тетрахлороаурат- и гексахлороплатинат-ионов цитратом тринатрия и сульфидом натрия в водных растворах.

Химические реактивы, использованные в работе, были квалификации не хуже «чда». Растворы H_2PtCl_6 и $HAuCl_4$, стабилизированные, соответственно, 6М и 1М HCl, хранили в темноте; рабочие растворы хлорокомплексных кислот разбавлением деионизованной водой (проводимость не более 0,12 μСм/см), а также растворы цитрата натрия (0,05М), гидроксида натрия (0,1М), сульфата меди (II) (0,01 М), нитрата свинца (II) (0,01М), хлоридов магния и кальция (0,01М) готовили непосредственно перед смешиванием реагентов. В типичном эксперименте рабочий раствор хлорокомплексной кислоты нагревали совместно с внесенной сторонней солью до 70 ºС при перемешивании (2500 об/мин), далее в условиях термометрического и pH-метрического контроля прибавляли 0,05 М раствор цитрата натрия, и, порциями до достижения pH≈6,7-6,8, - 0,1М раствор NaOH. Конечная

концентрация благородного металла в растворе составляла 0,33 мМ; молярное отношение цитрат/благородный металл (БМ) принимали равным 5:1. Молярное отношение сторонний металл/БМ в серии экспериментов варьировали в диапазоне 0,01-0,4. Аликвоты реакционного раствора, обычно объемом 1,8 мл, отбирали в пробирки, и после охлаждения на ледяной бане в течение 1 минуты, переносили в кюветы для получения оптических спектров поглощения в УФ- и видимой области (с помощью прибора спектрометра Shimadzu 3600), а также с помощью фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе Zeta Sizer Nano (Malvern). После заданного времени реакции каплю реакционного раствора наносили на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (далее - пирографит), оставляли высохнуть на воздухе и изучали с помощью РФЭС.

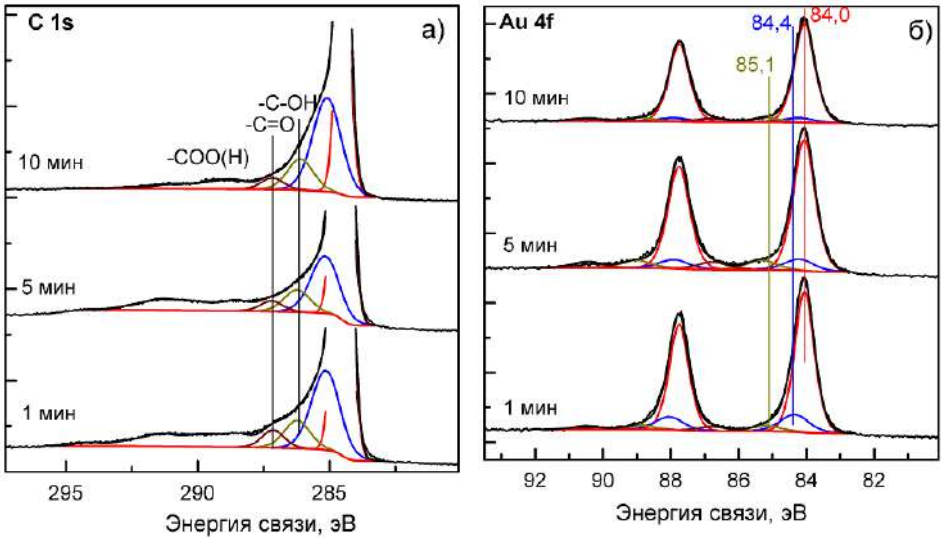


а) $CuSO_4$; б) $Pb(NO_3)_2$; примеры изменений во времени спектров поглощения в системах с молярным отношением; в) $Cu^{2+}/AuCl_4^-$ =0,1 и г) $Pb^{2+}/AuCl_4^-$ =0,1

Рисунок 1.1 – Данные оптической спектроскопии поглощения как функция времени после смешивания реагентов, и представленные в форме отношения оптической плотности на длине волны максимума поглощения конечного гидрозоля к оптической плотности в максимуме данного спектра для системы с добавками

При изучении кинетических закономерностей восстановления $HAuCl_4$ цитратом натрия с добавками сторонних солей наиболее интересные результаты получены при внесении солей Cu(II) и Pb(II). Из полученных спектров оптического поглощения от систем с молярным отношением цитрат/$HAuCl_4$ = 5:1 и отношением $Cu^{2+}/AuCl_4^-$, варьируемым в диапазоне 0,01-0,4, следует, что введение $CuSO_4$ в раствор $HAuCl_4$ увеличивает скорость формирования наночастиц золота (рисунок 1.1). Система без добавок сторонних ионов, пробегая ряд изменений окраски, за время 70-80 минут окрашивается в красный цвет; ширина полосы поверхностного плазмонного

резонанса (далее - ППР) со временем уменьшается. Время достижения красной окраски, типичной для конечного гидрозоля, в случае добавок $CuSO_4$ сокращается, в зависимости от молярного отношения $[Cu^{2+}]/[AuCl_4^-]$, до 7-15 минут, что согласуется с данными работы Георгиева и сотр. [5]. Установлено, что прибавление нитрата свинца (II) приводит к некоторому увеличению скорости процесса, однако, уже через 1 час после смешивания реагентов имеет место постепенное выпадение осадка (рисунок 1.1 б, г). Постоянное присутствие длинноволновых компонент в спектрах поглощения системы с добавкой $Pb(NO_3)_2$ (и, фактически, отсутствие стадии пептизации) предполагает агрегацию частиц золота в результате «схлопывания» ассоциатов глобул, видимо, за счет коагуляционного действия ионов Pb^{2+}.



а) линия C 1s, б) линия Au 4f

Рисунок 1.2 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры продуктов восстановления $HAuCl_4$ цитратом тринатрия с добавкой сульфата меди (II) при молярных отношениях цитрат/$AuCl_4^-$ = 5,0 и $Cu^{2+}/AuCl_4^-$ = 0,4, осажденных из охлажденного раствора на пирографит через указанное время после начала реакции

На рисунке 1.2 показаны спектры РФЭС линий Au4f, C 1s в зависимости от времени реакции (отбора пробы) для системы с молярным отношением $Cu^{2+}/AuCl_4^-$ = 0.4. Линия Au4f в общем случае раскладывается четырьмя дублетами, два из которых, с максимумами при 84,0 и 84,2-84,4 эВ, отвечают элементному Au^0 и, видимо, сплаву Au-Cu, а два других, с максимумами при 85,2 эВ и 86,7эВ, можно отнести на счет Au(I) и Au(III), которые, по-видимому, входят в состав лигандной оболочки наночастиц и сохраняются даже в спектре «конечного» гидрозоля [1,2]. Со временем вклад компоненты, отнесенной к сплаву Au-Cu, как и интенсивность Cu 2p-линии, уменьшается, что может быть связано с увеличением толщины поверхностного слоя Au в ходе роста частиц. Линия C 1s может быть разложена на несколько линий, из которых помимо собственной линии пирографита (с максимумом при 284,5 эВ) и углеводородных примесей (285,0 эВ), присутствуют компоненты, которые относятся к спиртовой (286,2 эВ), карбонильной (287,2 эВ), и карбоксильным группам (>288 эВ). Из спектров C 1s (рисунок 1.2) следует, что со временем происходит декарбоксилирование цитрат-ионов. Отметим, что оже-спектры CuL_3 MM,

полученные после 1 мин реакции, содержат пик с кинетической энергией ≈ 916,1 эВ, исчезающий через 5-10 мин реакции, который можно отнести к промежуточному продукту – комплексу Cu(I) с цитратом, либо продуктам его окислительной деградации, и линию при ≥917 эВ, которую можно приписать металлу.

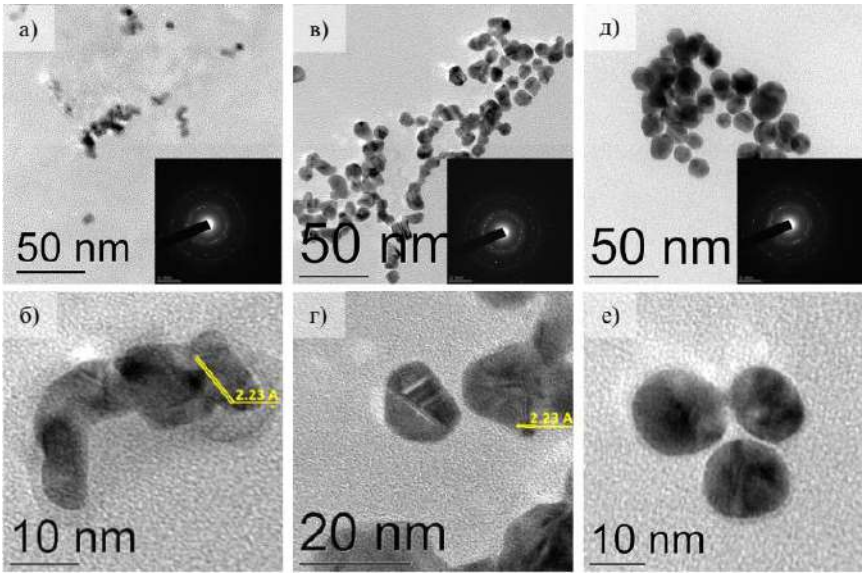


Рисунок 1.3 – Изображения ПЭМ и локальные электронограммы от продуктов восстановления $HAuCl_4$ цитратом тринатрия с добавкой сульфата меди (II) при молярных отношениях цитрат/$AuCl_4^-$ = 5,0 и Cu^{2+}/$AuCl_4^-$ = 0,4, осажденных из охлажденного раствора, через а), б) 1 минуту, в), г) 10 минут, д), е) 25 минут после смешивания реагентов

Типичные изображения ПЭМ продуктов реакции, приготовленных через указанные промежутки времени, приведены на рисунке 1.3. В случае, когда реакцию остановили через 1 мин после смешивания реагентов, на изображениях наблюдаются червеобразные продукты толщиной 5-12 нм, содержащие частично окристаллизованные блоки, которые по данным электронной дифракции представлены металлическим золотом, хотя встречаются и рефлексы, отвечающие расстояниями 2,23 Å (что близко к наиболее ярким рефлексам от семейства плоскостей {101} сплава CuAu с решеткой P4/mmm), а также расстояниям 2,80 Å, что близко к d(200) NaCl. С увеличением времени взаимодействия до 10 минут на ПЭМ изображениях появляются изолированные наночастицы Au, что также подтверждается данными электронографии. Появление отдельных частиц на изображениях ПЭМ примерно совпадает с началом сужения полосы ППР в спектрах поглощения, и, как показано нами ранее на процессе формирования НЧ Au в цитратных растворах без добавок сторонних ионов, соответствует «распаду» ассоциатов жидких глобул в растворе [2]. Через 25 минут от начала реакции червеобразные структуры ПЭМ не обнаруживает; продукты представлены наночастицами Au диаметром 12-20 нм.

Результаты измерений методом ФКС показали, что с увеличением относительной концентрации меди средний гидродинамический диаметр частиц в «конечных» гидрозолях снижается от ≈40 нм (при Cu^{2+}/$AuCl_4^-$ = 0.01) до 18 нм (для

$Cu^{2+}/AuCl_4^-$ = 0,4), что может объясняться ускорением нуклеации с ростом концентрации меди.

Интересно, что внесение добавки $CuSO_4$ в систему H_2PtCl_6-цитрат-H_2O, в условиях идентичных условиям формирования цитратного гидрозоля золота (концентрации ионов, pH, температура, перемешивание), не только не привело к ускорению реакции, но и оказало обратный эффект: в частности, согласно данным ФКС, автокорреляционная функция, типичная для наночастиц, не наблюдалась даже через 7 часов после смешивания реагентов.

В серии экспериментов по изучению влияния добавки $CuSO_4$ на трансформацию интермедиатов восстановления $HAuCl_4$ сульфидом натрия при отношении $HS^-/AuCl_4^-$ с применением РФЭС и ФКС установлено, что в системе образуются наночастицы CuS, при этом субмикронные «плотные капли», обогащенные соединениями $Au_xS_y \cdot zH_2O$, несколько укрупняются, но, в отличие от ранее изученной нами системы наночастицы Ag_2S-«$Au_xS_y \cdot zH_2O$»-H_2O, образования композитов не обнаружено.

В заключение, нами обнаружено, что ускоряющее действие ионных форм Cu(I) в реакции цитратного восстановления $HAuCl_4$ сопровождается формированием интермедиатов Au_xCu_y, вероятно, типа тонких частиц сплава, которые далее либо формируют ядро частиц, укрупняющихся за счет восстановления Au(I) и Au(III) из раствора, и/или трансформируется в сплошные наночастицы золота. Полагаем, что ограниченное время жизни активной формы (интермедиата) Cu(I), а также, вероятно, каталитическое окисление цитрата в присутствии комплекса Cu(I), в сочетании с инертностью хлорокомплексов Pt(IV) замедляет, либо делает невозможным восстановление Pt из H_2PtCl_6. Результаты показывают, что ионы меди, а также, видимо, свинца и некоторые другие, ускоряют химическую стадию синтеза Туркевича, в результате «жидкие» интермедиаты или не образуются вообще, или время их жизни невелико. Данный подход может быть использован для получения наночастиц сплавов Au-Cu и других.

Обобщение результатов исследований раздела 1

1. Получены кинетические данные о процессах нуклеации и роста наночастиц при цитратном восстановлении $HAuCl_4$ и H_2PtCl_6 в присутствии ряда сторонних ионов (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}).

2. Выявлено индуцирование агрегации промежуточных форм восстановления $HAuCl_4$ (ассоциатов глобул) ионами Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}.

3. Показано, что ускоряющее нуклеацию и рост частиц действие добавок ионов Cu^{2+} сопровождается формированием интермедиатов Au_xCu_y, вероятно, типа тонких частиц сплава, которые в процессе кристаллизации либо формируют ядро укрупняющихся наночастиц, и/или трансформируются в сплошные наночастицы золота.

4. Установлено, что добавки катионов меди предотвращают восстановление H_2PtCl_6 до металлической Pt цитратами. Это, предположительно, обусловлено каталитическим разложением (окислением) цитратов в присутствии комплексов меди, в сочетании с инертностью хлорокомплексов Pt(IV).

Раздел 2. Получение и исследование свойств твердых экстрагентов (ТВЭКС) на основе смесей трибутилфосфата и молекулярного йода для извлечения скандия
Ответственные исполнители: д.х.н. В.И. Кузьмин, к.х.н. Н.В. Гудкова

При выполнении предыдущих этапов работ по проекту был разработан и изучен процесс экстракции скандия из хлоридных растворов смесями трибутилфосфата (ТБФ) и молекулярного йода [6-8]. Он отличается высокой селективностью, особенно по отношению к РЗМ. Извлечение достигается в присутствии высаливателей – хлоридов слабо экстрагируемых металлов, а реэкстракция - водой. Для извлечения скандия из пульп выщелачивания, а также из растворов, содержащих примеси веществ, затрудняющих расслаивание водной и органической фаз (кремниевая кислота, гидроксиды титана, ниобия и т.п.) нами предложено использовать ТВЭКСы на основе ТБФ и йода [9]. В настоящей работе исследовано получение таких твердых экстрагентов (ТВЭКСов), а также извлечение хлорида скандия из различных хлоридных растворов этими сорбентами.

Получение ТВЭКС на основе смесей трибутилфосфата и молекулярного йода

ТВЭКС готовили на основе гранулированного макропористого полистирола, сшитого дивинилбензолом (сорбент MN202 Purolite). Приготовление сорбента проводили последовательным его насыщением сначала ТБФ, а затем молекулярным йодом в воде. Поскольку исходный сорбент содержит достаточно большое количество воды (влажность составляла до 57%), то его предварительно сушили при 50-60^{o}C до постоянного веса. Установлено, что при последующем контакте насыщенного 100% трибутилфосфатом и йодом сорбента с водными хлоридными растворами наблюдается частичное отслаивание органической фазы. Для предотвращения этого явления концентрацию ТБФ в фазе сорбента снижали. Для этого пропитку полимерной матрицы осуществляли растворами ТБФ в гептане при различных концентрациях. Затем сорбент отделяли от избытка органического раствора, а гептан удаляли нагреванием (50-60^{o}C) до установления постоянного веса твердого продукта. Фазовая устойчивость сорбента, насыщенного йодом, при контакте с водными растворами достигалась при массовом содержании ТБФ в сорбенте не более 70%. Сорбент насыщали йодом перемешиванием с молекулярным йодом в воде в присутствии HIO_3 и серной кислоты. Добавки небольших количеств HIO_3 (до 0,002 моль/л) в водные растворы использовали в этом и других экспериментах для устранения мешающего влияния примесей йодид-иона в системе, которые могут образовываться в результате реакций йода с примесями восстановителей. Из-за ограниченной растворимости йода в воде образование нужной формы сорбента (ТВЭКС) протекает в две стадии:

$$I_{2(тв)} \rightarrow I_{2(в)} \qquad (2.1),$$

$$I_{2(в)} + L_{(ТВЭКС)} \rightarrow L\cdot I_{2(ТВЭКС)} \qquad (2.2),$$

где символы $_{(тв)}$, $_{(в)}$, $_{(ТВЭКС)}$ − обозначают принадлежность компонентов к твердой, водной или ТВЭКСа фазам, соответственно.

Определено, что это гетерогенное равновесие в системе устанавливается достаточно быстро (20-30 мин), что для сорбции не характерно и обусловлено

спецификой извлечения веществ ТВЭКСами, более близкими по своей природе к экстракции, чем к сорбции. С учетом кинетических данных получена изотерма сорбции молекулярного йода полимерным сорбентом, пропитанным ТБФ - зависимость концентрации йода в фазе сорбента от концентрации его в водной фазе (рисунок 2.1).

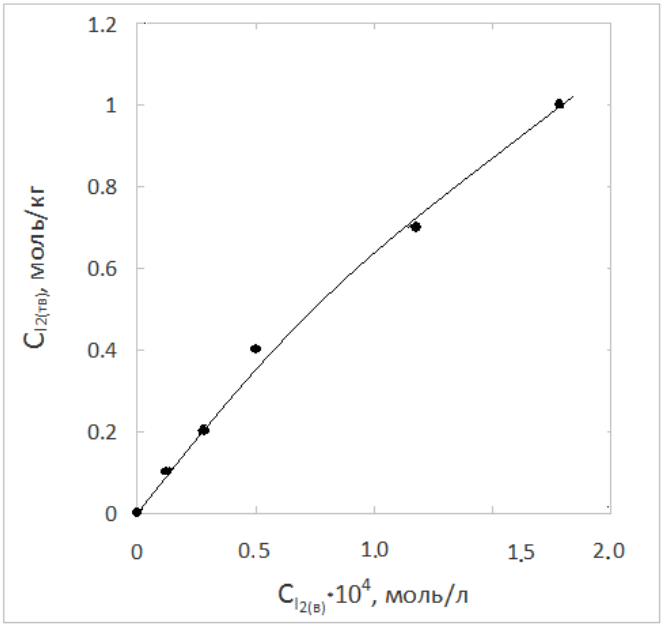


Рисунок 2.1. – Изотерма сорбции молекулярного йода полимерным сорбентом, пропитанным ТБФ ($C_{ТБФ}$= 65%): сорбция из раствора с содержанием H_2SO_4 0,01 моль/л и HIO_3 0,002 моль/л, время 1 час

Зависимость близка к линейной. Ее некоторое отклонение от линейности при высоком содержании йода обусловлено снижением активной концентрации ТБФ при насыщении сорбента йодом за счет реакции 2.2. Коэффициенты распределения йода в этой системе высоки и составляют величину около 5000, что обеспечивает низкие потери йода с водными растворами при эксплуатации сорбента. В отличие от экстракционных систем для ТВЭКСов концентрация йода в сорбенте может быть доведена до максимальных величин (1 моль/кг и выше) и это не осложняет практическое использование процесса. При экстракции при повышенных концентрациях йода возникают проблемы с разделением фаз, когда плотность органической фазы становится близкой к плотности водной фазы.

Исследование сорбции хлорида скандия ТВЭКС на основе ТБФ и йода

Следовало ожидать, что химизм процесса сорбции хлорида скандия в исследуемой системе не будет принципиально отличаться от ранее изученной экстракционный системы с ТБФ и йодом. Вместе с тем, термодинамические параметры процессов могут быть несколько иными из-за различий природы растворителя. Так, при экстракции использовали жидкие углеводороды, а в ТВЭКСах – их заменила полимерная матрица.

Кроме того, для ТВЭКСов применим диапазон высоких концентраций по йоду в сорбенте, что обеспечивает их повышенную емкость по скандию и более высокую сорбционную способность.

По аналогии с экстракцией межфазную реакцию сорбции представили в виде уравнения (2.3), учитывающего ионную диссоциацию экстрагируемого продукта в фазе сорбента и образование дисольвата – $Cl(I_2)_2^-$ (предыдущие этапы проекта). Проведен анализ влияния концентрационных параметров на сорбционное равновесие и оценено соответствие полученных данных этой реакции:

$$Sc^{3+}_{(в)} + 3Cl^-_{(в)} + L_{(тв)} + 2L\cdot I_{2(тв)} \leftrightarrow [ScL_3Cl_2]^+_{(тв)} + Cl(I_2)_2^-{}_{(тв)} \qquad (2.3).$$

На рисунке 2.2 представлены данные по влиянию концентрации йода на коэффициенты распределения хлорида скандия из растворов (высаливатель – хлорид лантана). Из выражения для константы равновесия реакции (2.3) без учета коэффициентов активности ионов можно найти зависимость коэффициентов распределения скандия от концентрации йода в виде соотношения (2.4):

$$D_{Sc}/(1+D_{Sc})^{1/2} = (K*C_{Sc(в)\text{-}исх}*C_{Cl^-}{}^3*C_{L(тв)})^{1/2}*C_{I2(тв)} \qquad (2.4).$$

При небольших концентрациях скандия в органической фазе уравнение (2.4) запишется в виде линейного соотношения (5):

$$D_{Sc}/(1+D_{Sc})^{1/2} \approx K`*C_{I2(тв)} \qquad (2.5)$$

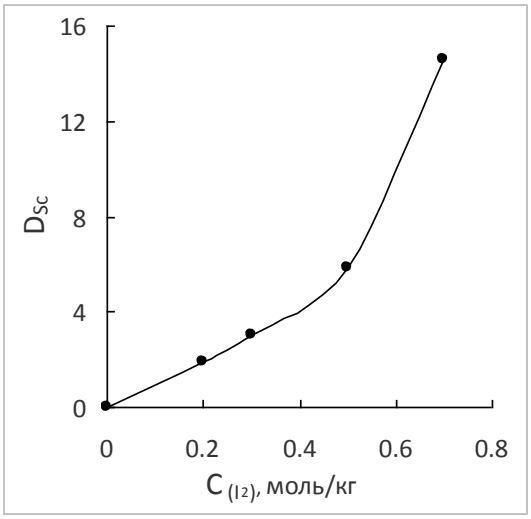
На рисунке 2.3 приведены данные по извлечению скандия от концентрации йода в этих координатах $-D_{Sc}/(1+D_{Sc})^{1/2}$ от $C_{I2(тв)}$. Зависимость достаточно близка к линейной, в соответствии с основной реакцией, установленной для экстракции смесями ТБФ и йода.

Для реакции сорбции (2.3) величина коэффициентов распределения скандия в значительной степени определяется активностью хлорид-иона в водной фазе. В этой связи ее повышение за счет высаливателя приводит к росту извлечения металла, а уменьшение, наоборот, к снижению извлечения, что обеспечивает возможность десорбции хлорида скандия водой.

На рисунке 2.4 приведена такая зависимость при использовании в качестве высаливателя хлорида латана, извлечение которого на несколько порядков уступает скандию. В соответствие с выражением для константы равновесия процесса, полученная зависимость имеет степенной характер.

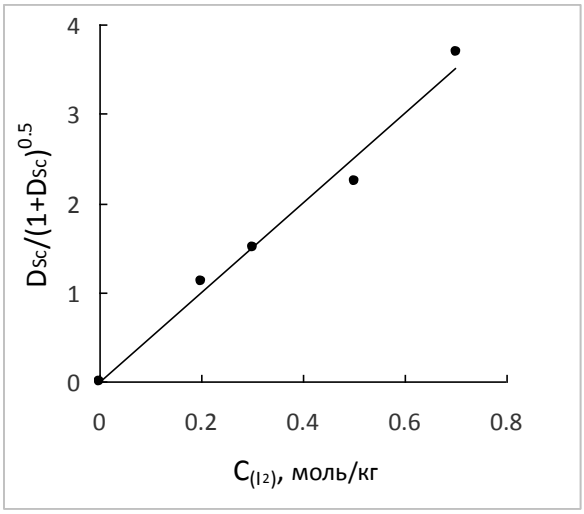
Нетрудно показать, что при небольших изменениях концентраций $C_{L(тв)}$ и $C_{I2(тв)}$, коэффициенты распределения скандия связаны с активностью хлорид-иона в водном растворе соотношением (2.6). Незначительное извлечение в фазу сорбента высаливателя ($LaCl_3$) не учитывалось.

$$lgD_{Sc}+1/2lgC_{Sc(в)\text{-}исх} = [1/2lg(K*C_{L(тв)}) + lgC_{I2(тв)}] +1{,}5\ lg(C_{Cl^-}*\gamma_{\pm}),$$
$$lg\ D_{Sc} +1/2lg\ C_{Sc(в)\text{-}исх} \approx const + 1{,}5\ lg(C_{Cl^-}*\gamma_{\pm}) \qquad (2.6)$$



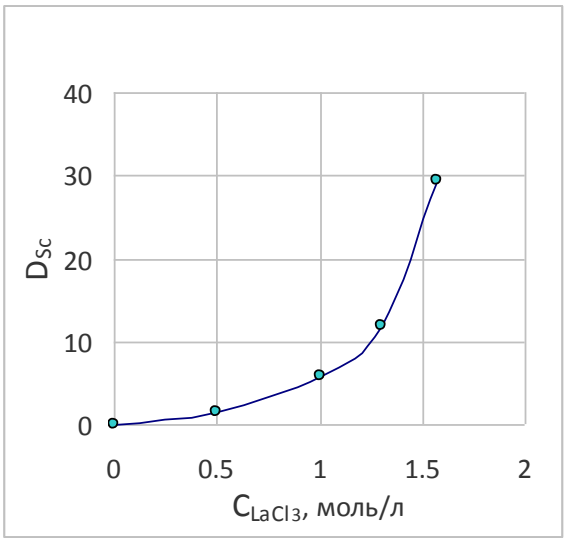
$C_{ScCl3исх.}$ = 0,02 моль/л,
C_{HIO3} = 0,002 моль/л,
H_2SO_4 0,01 моль/л

Рисунок 2.2 - Зависимость коэффициента распределения (D_{Sc}) скандия от концентрации молекулярного йода при сорбции ТВЭКСом на основе 75% ТБФ из растворов хлорида лантана (1моль/л)



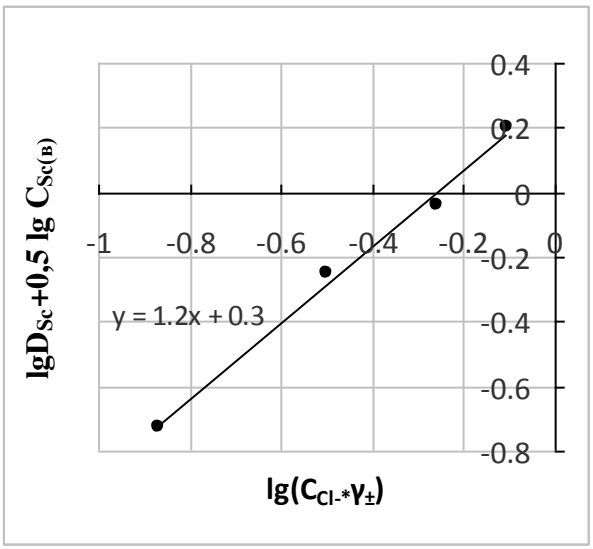
$C_{(ScCl3)исх.}$ = 0,02 моль/л,
$C_{(HIO3)}$ = 0,002 моль/л,
H_2SO_4 0,01 моль/л.

Рисунок 2.3 – Зависимость величины $D_{Sc}/(1+D_{Sc})^{1/2}$ от концентрации йода при сорбции ТВЭКС на основе 75% ТБФ и йода



$C_{ScCl3исх}$ = 0,02 моль/л,
C_{I2} = 0,5 моль/кг
C_{HIO3} = 0,002 моль/л

Рисунок 2.4 – Зависимость коэффициента распределения скандия (D_{Sc}) при сорбции ТВЭКС-ом на основе ТБФ и йода от концентрации $LaCl_3$ в водном растворе



$C_{ScCl3исх}$ = 0,02 моль/л,
C_{HIO3} = 0,002 моль/л,
C_{I2} = 0,5 моль/кг

Рисунок 2.5 – Зависимость величины lgD_{Sc}+ $0,5lgC_{Sc(в)-исх}$ от $lg(C_{Cl-}*\gamma_{\pm})$.

Соответствующие данные приведены на рисунке 2.5. Полученная зависимость $[lgD_{Sc}+1/2lgC_{Sc(в)-исх}]$ от $lg(C_{Cl-}*\gamma_{\pm})$ действительно линейна, а тангенс ее угла наклона близок к 1,2. Небольшое отклонение от расчетной величины - 1,5, связано, возможно, с неточностью учета коэффициентов активности хлорид-иона в сложной системе,

вместо которых использовали среднеионные коэффициенты активности высаливателя – хлорида лантана, а также незначительным извлечением хлорида лантана.

Полученный сорбент, также как и экстрагент на основе ТБФ и йода, отличается высокой селективностью. Особенно перспективно его использование для извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания редкоземельного сырья. Величина коэффициента разделения скандий/РЗМ ($\beta_{Sc/РЗМ}$) превышает 10^3.

Обобщение результатов исследований раздела 2

Получен ТВЭКС на основе макропористого полистирола, сшитого дивинилбензолом, трибутилфосфата и молекулярного йода. Продукт устойчив в эксплуатации, а потери дорогостоящего йода с водными растворами незначительны. Сорбент перспективен для выделения скандия из хлоридных растворов сложного состава. Металл извлекается с высокой эффективностью из водных растворов, содержащих высаливатели – хлориды слабо сорбирующихся металлов. Его десорбция достигается обработкой сорбента водой. Процесс протекает по гетерогенной реакции с образованием смешанных хлоридно-йодных комплексов. Величина коэффициентов распределения скандия в присутствии солей РЗМ достигает 30, а коэффициент разделения скандий/лантаноиды составляет более 1000, что позволяет использовать ТВЭКС для извлечения скандия из растворов и пульп солянокислого выщелачивания редкоземельного сырья.

Раздел 3. Разработка математической модели и оценка эффективности получения индивидуальных оксидов РЗМ высокой чистоты в экстракционных каскадах с бинарными экстрагентами
Ответственный исполнитель к.х.н. С.Н. Калякин

Основной особенностью бинарной экстракции неорганических солей является обратимый, сопряженный межфазный переход катиона и аниона соли в стехиометрическом соотношении. Это обеспечивает возможности проведения реэкстракции солей водой, и соответственно, применения деионизованной воды в качестве одной из разделяющих фаз в противоточных экстракционных каскадах, в частности при разделении РЗМ.

В настоящее время для разделения РЗМ наиболее успешно используют системы противоточных экстракционных каскадов с катионообменными экстрагентами. Обычно, на ступенях извлечения в каскаде применяют экстрагент в натриевой форме, а на ступенях промывки в водную фазу вводят минеральные кислоты. При использовании наиболее избирательного катионообменого экстрагента – ЕНЕНРА, для выделения всех 15 РЗЭ (включая иттрий), на один килограмм оксида РЗЭ расходуется приблизительно 10 кг 31 мас.% *HCl* и 2-3 кг*NaOH*. Применение БЭ в экстракционных каскадах позволит уменьшить расход реагентов в сравнении с катионообменными экстрагентами.

Для получения всех 15 чистых РЗЭ используют систему, состоящую из 15 последовательных экстракционных каскадов. В зависимости от коэффициента разделения ($\beta_{Ln_i/Ln_{i+1}}$) пары смежных в ряду лантаноидов элементов (по условной линии которых происходит разделение) число ступеней в каскаде должно составлять

от 10 до 70. Так как $\beta_{Ln_i/Ln_{i+1}}$ и содержание элементов в ряду лантаноидов сильно различаются, выбор схемы разделения РЗМ в экстракционных каскадах достаточно сложная задача. При использовании БЭ, кроме того, необходимо учитывать разбавление растворов на каждом этапе разделения. Соответственно для концентрирования растворов требуется использовать либо операции упаривания, или химические методы, например осаждение и растворение карбонатов РЗМ. Очевидно, что выбор рациональной схемы последовательного разделения РЗМ с применением в экстракционных каскадах БЭ эффективно возможно проводить, применяя методы математического моделирования.

Таким образом, основной целью представленного этапа являлось создание математической модели противоточных экстракционных каскадов с применением БЭ и выбор рациональной схемы последовательного выделения чистых РЗМ.

Для этого необходимо было решить следующие задачи: разработать физико-химическое описание экстракционных равновесий с участием солей РЗМ и БЭ в широком диапазоне концентраций компонентов, разработать алгоритмы расчетов экстракционных равновесий в отдельных ступенях экстракционного каскада и массопереноса компонентов между ступенями, разработать модели экстракционных каскадов (включая системы управления), провести оценку различных схем последовательного разделения РЗМ.

Проведенные в предыдущие этапы проекта исследования позволили выбрать 2 состава БЭ для экстракционных каскадов, удовлетворяющие следующим требованиям: высокие $\beta_{Ln_i/Ln_{i+1}}$, коэффициенты распределения (D_{Ln}) солей РЗМ между водной и органической фазой в диапазоне 0,1-10, обратимость экстракции при pH 3-7, отсутствие осадков в органической фазе. Выбраны БЭ на основе ЕНЕНРА и ТОА с сольватирующей добавкой нитрата ТОА (NR_3HNO_3) и БЭ на основе DEHPA и ТОА с добавкой нитрата ТОА и ароматического разбавителя Шеллсол А150. При этом нитрат ТОА выступает не только как сольватирующая добавка, но и снижающая D_{Ln} за счет эффекта «высаливания», так как нитрат ТОА является одним из продуктов, образующихся в органической фазе при бинарной экстракции. Установлено, что для БЭ на основе ЕНЕНРА процесс бинарной экстракции в широком диапазоне концентраций компонентов экстракционной системы может быть описан уравнением основной гетерогенной реакции:

$$Ln^{3+}_{(aq)} + 3NO^{-}_{3(aq)} + 3NR_3HA_{(o)} \leftrightarrows LnA_3(NR_3HNO_3)_{s(o)} + (3\text{-}s)NR_3HNO_{3(o)}, \qquad (3.1),$$

где, NR_3HA– это бинарный экстрагент, NR_3 – ТОА, s– число сольватации, s=1.

Для экстрагентов на основе DEHPA наряду с экстракцией по уравнению (3.1) при высоких концентрациях Ln^{3+}необходимо учитывать следующую реакцию:

$$Ln^{3+}_{(aq)} + 3NO^{-}_{3(aq)} + 2NR_3HA_{(o)} \leftrightarrows LnA_2NO_{3(o)} + 2NR_3HNO_{3(o)} \qquad (3.2).$$

Для количественного описания экстракционных систем могут быть использованы уравнения следующего вида с использованием концентрационной константы:

$$K_{bex}=([Ln^{3+}_{(aq)}]\cdot[NO^{-}_{3(aq)}]^3\cdot\gamma_{\pm}{}^4\cdot[NR_3HA_{(o)}]^3)^{-1}\cdot[LnA_3(NR_3HNO_3)_{(o)}]\cdot[NR_3HNO_{3(o)}]^2 \quad (3.3),$$

где $\gamma_{\pm}$ - среднеионный коэффициент активности $Ln(NO_3)_3$ в водной фазе. Кроме того, для корректного описания рассматриваемых экстракционных систем необходимо учитывать димеризацию нитрата ТОА в органической фазе, равновесная концентрация нитрата ТОА может быть рассчитана с использованием следующего уравнения:

$$[NR_3HNO_{3(o)}] = 0.25 \cdot K_{dim}^{-1} \cdot ((1+8 \cdot K_{dim} \cdot C(NR_3HNO_{3(o)})^{0.5} - 1) \qquad (3.4).$$

В дальнейших расчетах использованы значения констант бинарной экстракции нитратов различных РЗЭ, приведенные в [10].

При разработке алгоритма расчетов экстракционных равновесий в ступенях противоточного каскада принимали следующие допущения: соотношение объемов органической и водной фаз в камере смешения экстракционного аппарата 1:1; предусматривается раздельный, поочередный, циклический расчет равновесий в ступенях и перемещения фаз между ступенями; вытеснение фаз из камер расслоения эмульсии в последующую экстракционную ступень (предыдущую для органической фазы) пропорционально объемному расходу фаз и составляет не более 50% полного объема камеры смешения для каждого цикла вычислений.

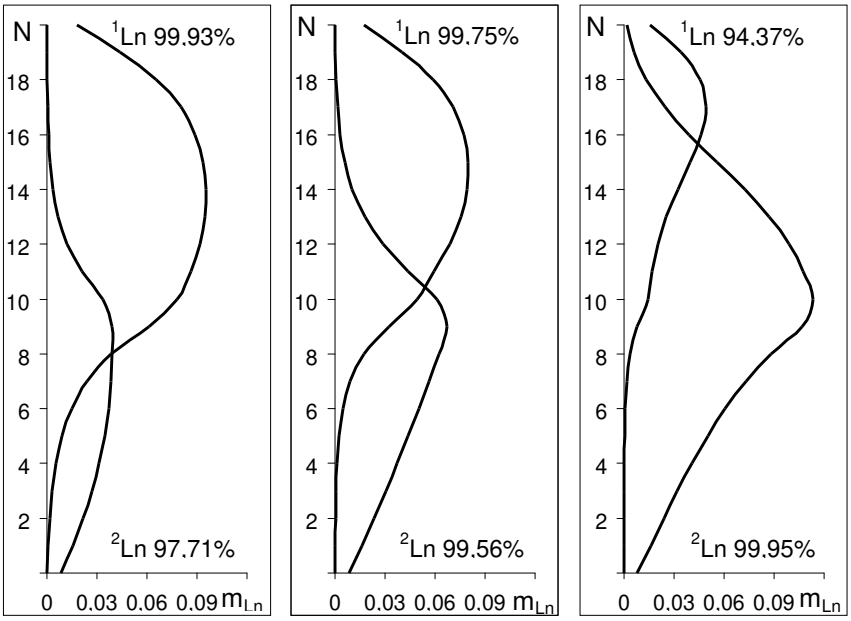
В каждой ступени рассчитывали распределение для солей четырех катионов лантаноидов ($^{1,2,3,4}Ln^{3+}$) и одного общего аниона (NO_3^-). При моделировании каскадов разделения, в качестве $^{2}Ln^{3+}$ и $^{3}Ln^{3+}$ рассматривали лантаноиды, по линии которых происходит разделение, с использованием в расчетах соответствующих значений $K_{bex(^{2,3}Ln(NO3)3)}$. В качестве солей, образованных $^{1}Ln^{3+}$ и $^{4}Ln^{3+}$, рассматривали сумму всех остальных РЗЭ в экстракционной системе, имеющих, соответственно, меньшую и большую молекулярную массу, чем для Ln на линии разделения. При моделировании каскадов реэкстракции в качестве $K_{bex(Ln(NO3)3)}$ для $^{1}Ln^{3+}$ и $^{4}Ln^{3+}$ принимали крайние элементы ряда реэкстрагируемых катионов.

Для расчета экстракционных равновесий на отдельной экстракционной ступени решали методом последовательных приближений систему нелинейных уравнений, полученных на основе выражения для $K_{bex(Ln(NO3)3)}$ (уравнения 3.3 и 3.4), условия электронейтральности фаз и уравнений материального баланса. В качестве варьируемого параметра использовали $D_{(^{2}Ln(NO3)3)}$ соли, образованной $^{2}Ln^{3+}$, из данного параметра выражали $D_{(^{1,3,4}Ln(NO3)3)}$ для остальных солей и равновесные концентрации различных сопряженных форм в органической и водной фазах. В качестве начального приближения $D_{(^{2}Ln(NO3)3)}$ применяли значение, полученное в предыдущих расчетах.

Экстракционные противоточные каскады рассматривали как последовательность экстракционных ступеней, описанных выше. В расчетах массоперенос между ступенями устанавливали в долях от общего объема одной ступени. В модели органическая и водная фазы, прошедшие через каскад, накапливались в буферных емкостях, расположенных до первой и после последней ступени каскада. Смеси разделяемых солей металлов поступали в среднюю ступень противоточного каскада с органической или водной фазой.

Особенностью разработанной программы является возможность динамического моделирования, изменения состава органической и водной фаз для всех ступеней каскада в режимах запуска каскада, выхода каскада на «стационарное» состояние и при изменении расхода и состава фаз.

Установлено, что для экстракционных каскадов с БЭ возможна реализация нескольких концентрационных профилей по ступеням каскада (рисунок 3.1).



а) Qв.ф.= 0.93 б) Qв.ф.= 1.0 в) Qв.ф.= 1.07

Рисунок 3.1 - Модельные профили содержания разделяемых элементов по ступеням экстракционного противоточного каскада при различных расходах водной фазы (Qв.ф.)

Наиболее удобным является режим, при котором равные концентрации для разделяемой пары металлов формируются в средних ступенях каскада. В указанном режиме пара металлов может быть разделена при работе только одного каскада (рисунок 3.1б). При этом на выходе из каскада чистота разделяемых металлов определяется только числом ступеней разделения. Режимы, соответствующие рисункам 3.1а и 3.1в также могут быть применены для достижения требуемого разделения металлов, но в варианте двух последовательных разделений, соответственно, это значительно усложняет экстракционную схему. Однако, режим, соответствующий 3.1б динамически неустойчив. На основании модельных экспериментов показано, что для сохранения необходимого профиля распределения металлов по ступеням, вариации исходных параметров каскада (состав и расход органической, водной фазы, питающего раствора) не должны превышать 1%. Некоторые из параметров каскада, в процессе его работы, объективно не могут быть постоянными, например соотношение концентраций металлов в питающей линии.

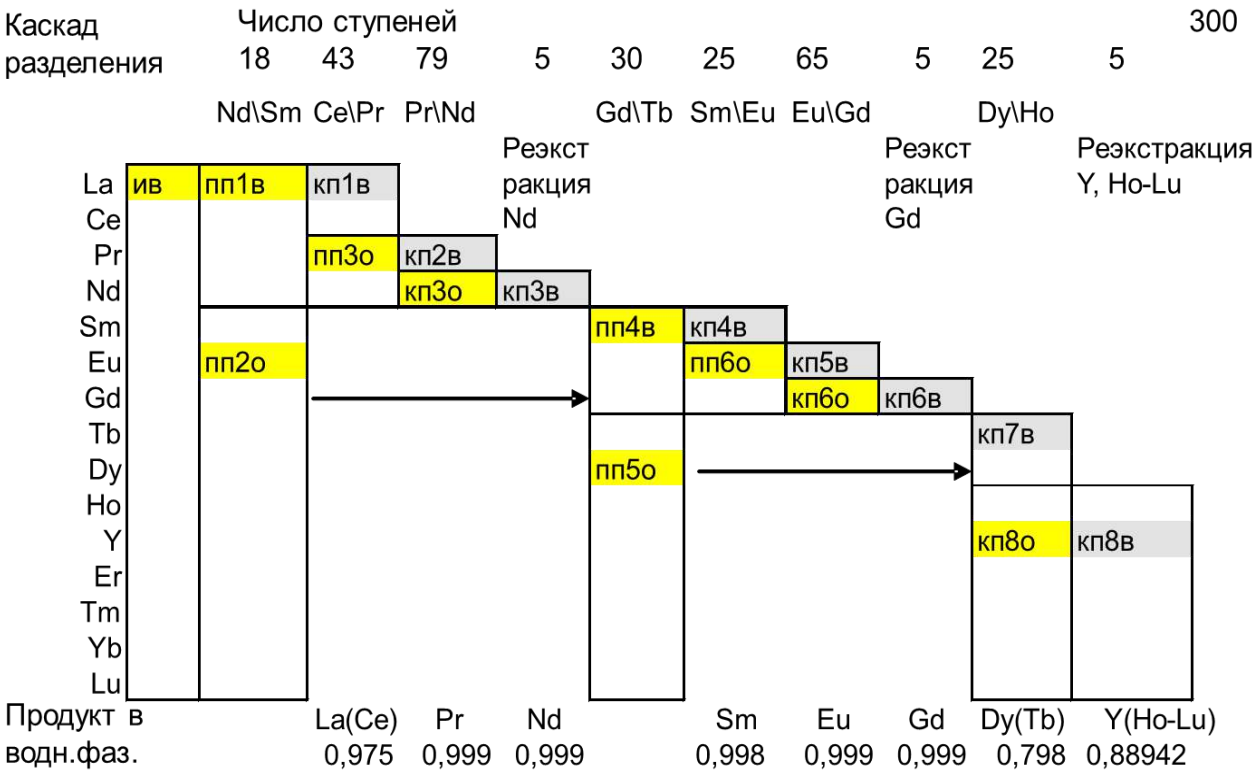
С применением разработанной математической модели установлено, что стабилизацию выбранного концентрационного профиля каскада наиболее удобно обеспечивать за счет изменения соотношения расхода органической и водной фаз. При этом особенностью применения БЭ и деионизованной воды в качестве второй

разделяющей фазы является возможность использования кондуктометрических измерений для контроля профиля общей концентрации солей металлов в водной фазе на различных ступенях каскада. Установлено, что для стабилизации каскада достаточно использовать систему из двух кондуктометрических датчиков в средних ступенях.

Обнаружено, что при высоких значениях коэффициента обратной связи между варьируемым соотношением расхода фаз и управляющим сигналом кондуктометрических датчиков в экстракционной системе возможно формирование неустойчивых состояний (автоколебательные режимы). Для исключения данного явления, при запуске каскада на начальном этапе, должны быть оценены коэффициенты для линейной модели зависимости соотношения расхода фаз, соотношения сигнала кондуктометрических датчиков и разности между общей концентрацией металлов для ступеней извлечения и промывки. Операции коррекции соотношения объемного расхода фаз необходимо повторять только после прохождения через экстракционный каскад объема фаз соизмеримого с общим объемом каскада. Значения относительного сигнала кондуктометрических датчиков, соответствующие необходимому концентрационному профилю каскада, могут быть пересчитаны на основании химического анализа состава (соотношения концентраций разделяемых РЗМ) для выходных ступеней каскада.

На основании модельных экспериментов для различных схем последовательного разделения РЗЭ установлено, что рациональные схемы (с меньшим числом и объёмом экстракционных ступеней, накопительных емкостей и расходом реагентов) могут быть реализованы при использовании следующих принципов: первым приоритетом выбора линии разделения являются наибольшие значение $\beta_{Ln_i/Ln_{i+1}}$; вторым - условие отделения с водной фазой суммы элементов с большим содержанием в исходной разделяемой фракции; третьим – возможность относительно простой реэкстракции тяжелых лантаноидов с высокими значениями D_{Ln}. Схемы экстракционных противоточных каскадов могут быть значительно упрощены, если при их разработке ориентироваться на выделение в чистом виде только элементов начала средней группы, имеющих широкое практическое применение, прежде всего Nd. Кроме того, целесообразным является предварительное отделение большей части Ce, после окисления в степень IV. Установлено, что для БЭ на основе ЕНЕНРА общее число ступеней в системе экстракционных каскадов меньше, чем для БЭ на основе DEHPA. Вторым преимуществом БЭ на основе ЕНЕНРА является возможность использования большей концентрации и соответственно меньшего общего объёма БЭ в каскаде. Преимуществом DEHPA является большая доступность.

Общая рациональная схема последовательности разделения РЗМ на экстракционных каскадах с применением БЭ на основе ЕНЕНРА приведена на рисунке 3.2.



ппХв – промежуточные составы водной фазы,ппХо – промежуточные составы органической фазы (БЭ),кпХв – конечные растворы солей индивидуальных РЗМ в водной фазе

Рисунок 3.2 - Экстракционная схема выделения РЗМ легкой и средней групп

Для получения 5 наиболее востребованных РЗМ в индивидуальном виде, с применением БЭ на основе ЕНЕНРА, необходима система 10 экстракционных каскадов, включающая 300 ступеней. Объемы экстракционных ступеней для части каскада выделения тяжелых лантаноидов средней группы могут быть уменьшены при использовании операций дополнительного концентрирования солей РЗМ.

Обобщение результатов исследований раздела 3

Для бинарных экстрагентов на основе ЕНЕНРА, DEHPA и ТОА разработано физико-химическое описание экстракционных равновесий с участием смесей нитратов РЗМ и алгоритмы расчетов равновесных концентраций компонентов в широком диапазоне составов. Предложены модели расчета массопереноса для отдельных экстракционных ступеней и общая модель противоточных экстракционных каскадов с выбранными составами БЭ. Показано, что на основе кондуктометрических измерений содержания солей РЗМ в отдельных ступенях, возможен контроль концентрационных профилей разделяемых элементов по ступеням противоточного экстракционного каскада с БЭ. Установлено, что для выделения наиболее востребованных РЗМ легкой и средней групп необходима система из 10 противоточных экстракционных каскадов, с общим числом ступеней разделения 300.

Раздел 4. Разработка методов автоклавного растворения металлического родия

Ответственные исполнители: к.х.н. О.В. Белоусов, к.х.н. Р.В. Борисов

Хорошо известно, что металлы платиновой группы, и в особенности родий и иридий, в обычных условиях химически весьма устойчивы к действию различных минеральных кислот и щелочей. При этом следует отметить, что смеси кислот способны частично растворять благородные металлы в дисперсном состоянии. Разработка эффективных методов перевода объектов, содержащих родий, в удобные для дальнейших операций комплексные формы, чрезвычайно актуальна в химическом анализе, аффинажном производстве, для получения прекурсоров с целью последующего использования.

На аффинажных предприятиях применяют методы хлорирования платиновых металлов в различных модификациях, например, в присутствии галогенидов щелочных металлов. Для приготовления особо чистых растворов платиновых металлов применяют электролитические методы их растворения под действием постоянного или переменного тока в растворах минеральных кислот [11-13]. Особенно перспективно, на наш взгляд, для растворения металлов платиновой группы (МПГ) применение гидротермальных технологий. Так, в работе [14] показано, что в открытой системе при 65°С наилучший результат (85,6 %) по растворению родия из отработанных катализаторов достигнут при использовании хлороводородной кислоты с добавками пероксида водорода. Однако здесь необходимо учитывать вероятность нахождения родия в состоянии, отличном от компактного, с чем как раз и может быть связана легкость его перевода в раствор. В нашей предыдущей работе [15] отмечено, что в дисперсном состоянии растворяется даже иридий, но, правда, в автоклавных условиях, при температурах, близких к 200°С. При этом, несмотря на жесткие окислительные условия, данный процесс протекает крайне медленно. Большое влияние на процессы растворения оказывает выбор окислительной среды. В работах [16, 17] показана эффективность автоклавного разложения образцов хлорированием в смесях хлороводородной кислоты и перманганата калия. В [18] авторами детально исследованы процессы растворения платиновых концентратов и показано, что трехкомпонентная реакционная смесь, состоящая из HCl, H_2O_2 и MnO_2, существенно улучшает показатели вскрытия упорных концентратов сложного состава.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении возможности количественного растворения металлического родия в автоклавных условиях при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

В работе использовали: реактивы квалификации не ниже «х.ч.»; компактный родий, полученный отжигом в атмосфере аргона родиевой черни по методике, описанной в работе [19]; аффинированный родий ГОСТ 12342-2015 (коммерческий продукт ОАО «Красцветмет»); пластинку родиевую толщиной 0.15 мм (доля родия, не менее 99.9 масс.%). Удельные поверхности образов металлического родия составляли: родиевая чернь (порошок родия) ~0,5 $м^2/г$; аффинированный родий ~0,05 $м^2/г$; родиевая пластинка ~0,001 $м^2/г$

Размеры частиц и морфологию определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TM-3000 (Hitachi, Япония). Эксперименты по растворению родия осуществляли в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 30 $см^3$, конструкция которых описана в работах [15, 16]. В кварцевый автоклав помещали металлический родий (в виде порошка или пластинки) в количестве от 10 до 100 мг, загружали окислитель, заливали 10 мл кислоты (хлороводородная или смесь хлороводородной и бромоводородной кислот). Кварцевый реактор герметизировали и нагревали в термостате до заданной температуры при постоянном перемешивании в вертикальной плоскости. После истечения заданного времени автоклав доставали, охлаждали. Осадок отделяли от раствора, многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивали до постоянной массы и взвешивали. Концентрацию родия в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (спектрометр AAnalyst-400 (PerkinElmer, США)).

Хорошо известно, что скорость растворения зависит от величины площади поверхности твердой фазы. В нашем случае даже для отожжённого родия с относительно высокой поверхностью (0.5 $м^2/г$) при температуре 180°С не наблюдали растворения в растворах, содержащих хлороводородную кислоту и диоксид марганца. Повышение температуры до 190°С приводит к заметному вскрытию отожженного порошка родия. Схематично этот процесс можно описать уравнениями (4.1, 4.2):

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \qquad (4.1),$$

$$Rh + 1.5Cl_2 + 3HCl = H_3RhCl_6 \qquad (4.2).$$

В этих условиях растворяется 80 – 85 % отожженного родиевого порошка в течение 5 часов.

Дальнейшее увеличение температуры до 200°С превышает достигнутые показатели вскрытия уже через 2 часа, а близкие к количественному растворению результаты получены через 4 часа (рисунок 4.1). Растворение (близкое к количественному) аффинированного родия при данной температуре происходит за время более 10 часов.

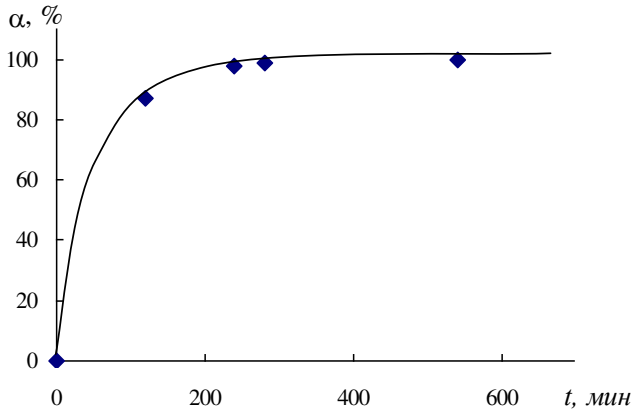


Рисунок 4.1 - Зависимость степени вскрытия отожженного Rh- порошка в 6 MHCl + MnO_2 от времени при температуре 200°С

В случае с родиевой пластинкой следует ожидать ухудшения степени растворения. Действительно, при температуре 200°С через 8 часов в раствор перешло всего лишь 4% родия.

Использование альтернативных диоксиду марганца окислителей может привести к улучшению показателей растворения металлического родия. В качестве такого окислителя был рассмотрен хлорат натрия, имеющий в кислых средах более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем диоксид марганца. Процесс вскрытия родия можно представить следующим образом (уравнение 4.3):

$$2Rh + NaClO_3 + 12HCl = 2H_3RhCl_6 + NaCl + 3H_2O \qquad (4.3).$$

Однако и в этом случае, несмотря на высокое значение окислительно-восстановительного потенциала после опыта (+1050 мВ относительно хлоридсеребряного электрода), повысить степень растворения родиевой пластинки не удалось.

В работе [20] отмечено, что бромид-ионы ускоряют растворение благородных металлов в водных растворах, несмотря на то, что окислительно-восстановительный потенциал в этой системе значительно ниже. Действительно, ситуация меняется при использовании в качестве реакционной среды смеси 5,4М HCl + 0,6М HBr (соотношение HCl: HBr ~ 9:1), с добавлением диоксида марганца в полуторакратном избытке от стехиометрии. Как видно из представленных на рисунке 4.2 данных, компактная родиевая пластинка эффективно растворяется в смеси хлороводородной и бромоводородной кислот. Уже через 1 час при 200°С после начала реакции растворяется 60% родия, а через 2 часа - около 90 % металла переходит в жидкую фазу. В рассматриваемых условиях аффинированный родий количественно растворяется за 2 часа.

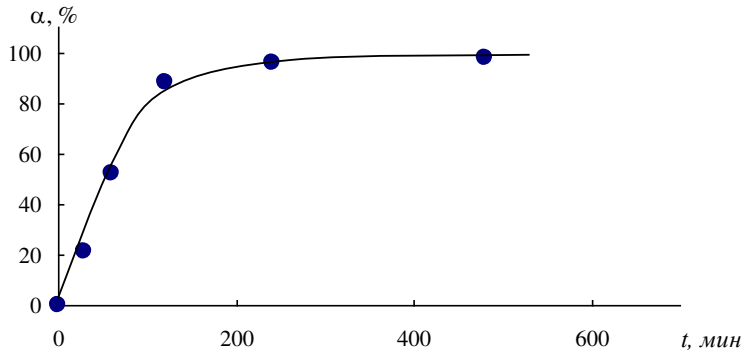


Рисунок 4.2 - Зависимость степени растворения родиевой пластинки в смеси 5.4М HCl + 0.6М HBr + MnO_2 от времени при температуре 200°С

Увеличение содержания HBr в 3 раза за счет изменения соотношения хлороводородной и бромоводородной кислот при прочих равных условиях привело к снижению скорости растворения родия. Так, за 4 часа растворилось около 90% образца, в то время как при соотношении 9:1 за такое же время растворилось >98%. Возможно, это обусловлено снижением окислительно-восстановительного

потенциала в системе, которое, как установлено, снижается в системе на 100 мВ – с 750 до +650 мВ относительно хлорсеребряного электрода.

Обобщение результатов исследований раздела 4

Определены параметры (температура, время, влияние добавок окислителей) количественного растворения металлического родия, как в виде компактных порошков, так и пластинки, в гидротермальных автоклавных условиях.

Отожженная родиевая чернь с высокой удельной поверхностью может быть растворена прямым гидрохлорированием (раствор 6М хлороводородной кислоты с добавлением диоксида марганца) при 200°С в течение 4 часов. В этих условиях растворение компактного родия составляет лишь несколько процентов. Добавление в систему бромоводородной кислоты существенно ускоряет процесс и более компактные образцы аффинированного родия и родиевой пластинки могут быть растворены (более чем на 98%) в смеси 6М хлороводородной и бромоводородной кислот в отношении 9:1 с добавлением диоксида марганца при 200°С в течение 2 и 4 часов, соответственно.

Раздел 5.Исследование основных закономерностей экстракции палладия дисульфидом бис(2,4,4-три-метилпентил)дитио-фосфиновой кислоты (R-R) из хлоридных растворов и условия его выделения

Ответственные исполнители: к.х.н. И.Ю. Флейтлих, к.х.н.Н.А. Григорьева

Интерес к экстракционным процессам заметно возрос в связи с необходимостью извлечения палладия из растворов переработки отработанных катализаторов, в частности, из автомобильных. Особый интерес, на наш взгляд, вызывает экстракция нейтральными серусодержащими экстрагентами, типа диалкилсульфидов, сульфоксидов и др. [21]. Экстрагенты этого типа не только эффективно извлекают палладий, но и отличаются высокой селективностью по отношению к другим металлам. Однако существенным недостатком таких реагентов является низкая скорость экстракции палладия. Поэтому поиск экстрагентов для извлечения палладия из хлоридных растворов является актуальной задачей.

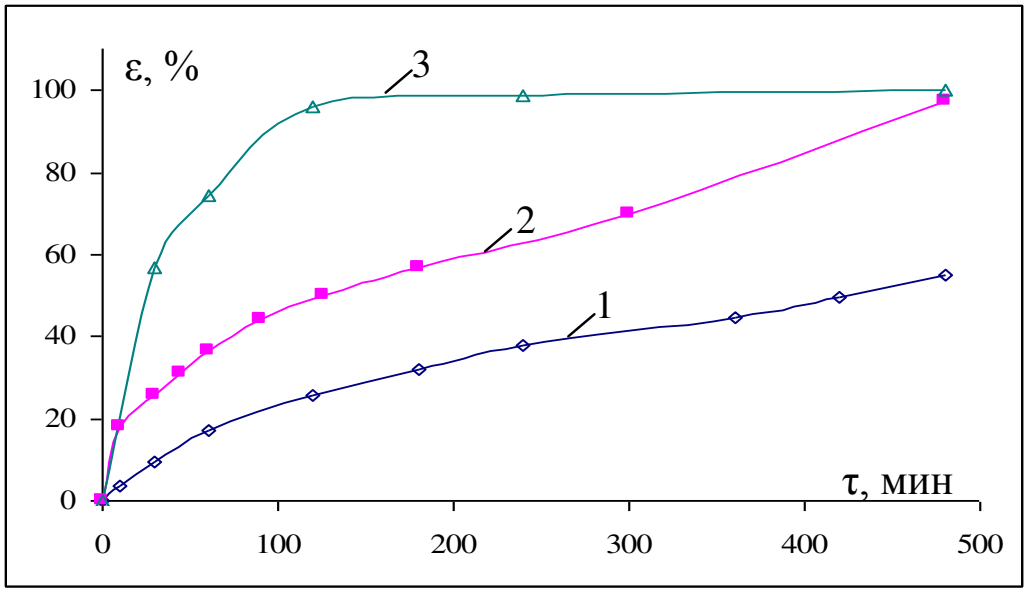
В настоящей работе представлены данные по экстракции палладия из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты, [$R_2P(S)$-S-S-$(S)PR_2$] (L). Ранее нами было показано, что этот экстрагент может быть использован для эффективного извлечения серебра из солянокислых растворов.

Предложенный дисульфид синтезирован из бис(2,4,4-триметилпентил)дитио-фосфиновой кислоты (Cyanex 301), производство которой налажено в промышленном масштабе, а именно, окислением калиевой соли дитиофосфиновой кислоты [$(R_2P(S)SK$] раствором йода.

Экстракция палладия обусловлена заменой двух хлорид-ионов в анионном комплексе палладия на молекулы дисульфида, уравнение экстракции может быть записано следующим образом:

$$n[PdCl_4]^{2-}_{(в)} + L_{(орг)} \leftrightarrow [(PdCl_2)_nL]_{(орг)} + 2nCl^-_{(в)} \qquad (5.1).$$

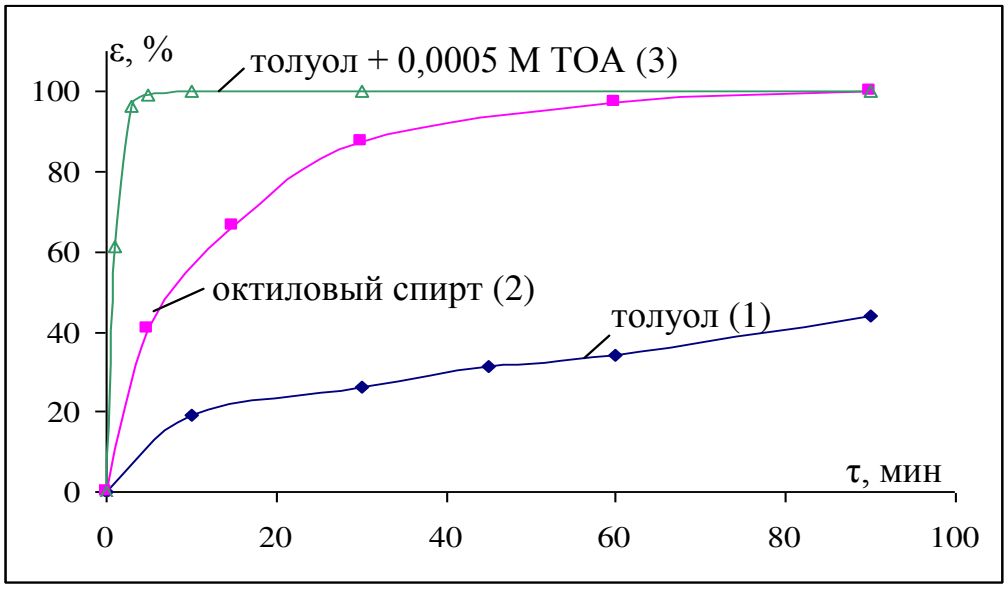
Экстракция палладия дисульфидом замедленна. Так, при концентрации экстрагента равной 0,005 М степень извлечения (ε,%) за 8 часов составила всего 54,94 % (рисунок 5.1, кривая 1). Медленная скорость экстракции, как и во многих других процессах с нейтральными серусодержащими экстрагентами, обусловлена низкой скоростью процессов замещения хлорид-ионов в инертном комплексе $[PdCl_4]^{2-}$ на молекулы экстрагента [22]. С увеличением концентрации дисульфида в органической фазе скорость экстракции увеличивается. Так, при концентрации экстрагента 0,05 М при том же времени контакта фаз степень извлечения палладия составила 97,53 % (кривая 2), а при концентрации дисульфида 0,25 М - 95,82 % уже при 2-ух часах (кривая 3).



Органическая фаза, L в толуоле: C_L, М: 1- $5\cdot10^{-3}$; 2- $5\cdot10^{-2}$; 3- $2{,}5\cdot10^{-1}$

Рисунок 5.1 - Влияние времени перемешивания на экстракцию палладия растворами дисульфида бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в толуоле

При переходе от толуола к октиловому спирту скорость экстракции заметно возрастает: при концентрации дисульфида 0,05 М степень извлечения палладия составила 97,2% за 60 минут (рисунок 5.2), тогда как в толуоле за то же время - всего 33,13%. При концентрации дисульфида 0,25 М - 100 % извлечение палладия достигается уже за 30 минут. При экстракции самим октиловым спиртом из 1,0 М раствора HCl, содержащего 101,8 мг/л палладия, степень извлечения составила всего 9,33%.



Водная фаза: 1,0 М HCl; Концентрация палладия в растворе – $0{,}95 \cdot 10^{-3}$ М

Рисунок 5.2 - Сравнительная характеристика экстракции палладия в системах с 0,05 М дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты

Различие между толуолом и октиловым спиртом можно объяснить экстракцией спиртом (S) соляной кислоты (S·HCl) и дальнейшей быстрой анионообменной экстракцией палладия по реакции (5.2):

$$[PdCl_4]^{2-}_{(в)} + 2S{\cdot}HCl_{(орг)} \leftrightarrow [2S{\cdot}H_2PdCl_4]_{(орг)} + 2Cl^-_{(в)} \qquad (5.2),$$

с последующим замещением хлорид-ионов на молекулы дисульфида (уравнение 5.3):

$$n[2S{\cdot}H_2PdCl_4]_{(орг)} + L_{(орг)} \leftrightarrow [(PdCl_2)_nL]_{(орг)} + 2nHCl_{(в)} + 2nS_{(орг)} \qquad (5.3).$$

Таким образом, октиловый спирт выступает в данном случае не только как растворитель, но и как катализатор экстракции палладия.

В ещё большей степени каталитический эффект проявляется при экстракции Pd дисульфидом в присутствии триоктиламина (ТОА). Так, при концентрации дисульфида в толуоле 0,05 моль/л и концентрации ТОА = 0,0005 моль/л степень извлечения палладия составила 99,6% уже при τ = 5 минут (рисунок 5.2, кривая 3), тогда как без добавки ε составила всего 19,0% при τ = 10 минут (рисунок 5.2, кривая 1). Необходимо отметить, что сам ТОА практически не вносит существенного вклада в извлечение палладия, которое для 0,0005 М раствора ТОА в толуоле составило всего 13,8%, т.е. это влияние добавки носит исключительно каталитический характер.

Как и в предыдущем случае, экстракция палладия дисульфидом в присутствии ТОА идёт в несколько стадий: на первой стадии быстро реализуется экстракция палладия с ТОА по реакции анионного обмена (уравнение 5.4)

$$[PdCl_4]^{2-}_{(в)} + 2[TOAH]Cl_{(орг)} \leftrightarrow [TOAH]_2[PdCl_4]_{(орг)} + 2Cl^-_{(в)} \qquad (5.4).$$

В дальнейшем имеет место замещение хлорид-ионов в комплексе на молекулы дисульфида, аналогично уравнению 5.3.

Изменение концентрации палладия в водной фазе от времени при избытке экстрагента удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка (уравнение 5.5, таблица 1).

$$\ln \frac{C_{Pd\,(в)(исх)}}{C_{Pd(в)}} = k \cdot \tau \qquad (5.5).$$

Таблица 5.1 - Кинетика экстракции палладия дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил-дитиофосфиновой кислоты
Водная фаза: $C_{Pd(исх.)} = (0{,}94\text{-}0{,}96)\cdot 10^{-3}$ М в 1,0 МHCl

№	C_L, М	Разбавитель	τ, мин	k, мин$^{-1}$
1	$5\cdot10^{-3}$	толуол	10-240	0,0019 ± 0,0003
2	$5\cdot10^{-2}$	толуол	10-90	0,0055±0,0008
3	$25\cdot10^{-2}$	толуол	30-120	0,026 ± 0,006
4	$5\cdot10^{-2}$	октиловый спирт	0-30	0,067 ± 0,005
5	$5\cdot10^{-3}$ ($5\cdot10^{-4}$ ТОАНCl)	толуол	0-30	0,069 ± 0,005

Как видно из таблицы 5.1, скорость экстракции возрастает с повышением концентрации экстрагента (№1-3), при переходе к октиловому спирту (№4) и далее к смеси дисульфида и ТОАНCl (№5).

Экстракция палладия с увеличением концентрации соляной кислоты (0,5-4,0 МHCl) падает, что обусловлено возрастанием концентрации хлорид-ионов и, соответственно, смещением равновесия (1) в сторону исходных реагентов.

К сожалению, определение числа молекул экстрагента (L), входящих в состав экстрагируемого соединения, по зависимости $lgD_{Pd} = f(lgC_L)$ оказалось практически невозможно из-за крайне неблагоприятной кинетики при низких концентрациях дисульфида и очень высоких коэффициентов распределения соли (D_{Pd}) при $C_L >> C_{Pd(исх.)}$. Состав экстрагируемого соединения по $PdCl_2$находили по насыщению экстрагента. Показано, что число молекул $PdCl_2$, входящих в состав экстрагируемого комплекса на моль экстрагента ($C_{Pd(o)}$:C_L), изменяется от 1,0 до 2 (1,8). Присутствие четырех атомов S в молекуле экстрагента предполагает образовании двух экстрагируемых форм: $(PdCl_2)L$ и $(PdCl_2)_2L$.

Как отмечалось выше, серусодержащие экстрагенты отличаются высокой избирательностью. Данные, представленные в таблице 5.2 показывают, что к

высокоселективным экстрагентам можно отнести и исследуемый дисульфид. Высокое извлечение палладия за одну ступень (ε = 98,4%) проходит на фоне крайне незначительного извлечения металлов-примесей.

Таблица 5.2 - Экстракция палладия и примесей дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)- дитиофосфиновой кислоты в присутствии триоктиламина в толуоле

Органическая фаза: 0,005 М дисульфида + 0,0005 М ТОА в толуоле
Водная фаза: хлориды металлов + 1,0 МHCl, τ = 2 час

	Pd	Ni	Cu	Co	Zn	Fe(III)	Na	Al
исходный раствор, г/л	0,108	2,05	2,13	2,18	2,03	1,97	2,15	2,08
рафинат, г/л	$1{,}75\cdot10^{-3}$	2,05	2,13	2,18	2,03	1,97	2,14	2,08
экстракт, г/л	0,107	$7\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	не обн.
ε, %	98,4	0,34	0,23	0,28	0,20	0,25	0,46	-

Полная реэкстракция палладия достигается растворами тиомочевины с концентрацией ≥ 1,0 М в соляной кислоте (таблица 5.3).

Таблица 5.3 - Реэкстракция палладия из дисульфида растворами тиомочевины
Условия реэкстракции: О:В=1:1, τ = 3 час, Т=22°С.
Экстракт: 0,005 М дисульфид + 0,0005 М ТОА в толуоле, $C_{Pd(орг)}$ = 102,8 мг/л
Реэкстрагент: растворы тиомочевины (ТМ)+ 1,5 МHCl

$C_{ТМ}$, М	C_{Pd}(в.); мг/л	$C_{Pd\ (орг)}$; мг/л	ε реэкстракции; %
0,25	38,75	60,95	40,7
0,5	67,18	31,78	69,08
0,75	90,4	12,40	87,93
1,0	102,8	Не обн.	100
1,5	102,8	Не обн.	100

По своим экстракционным свойствам дисульфид существенно превосходит широко известный, коммерчески доступный экстрагент – триизобутилфосфинсульфид (Cyanex 471X). Так степень извлечения палладия 0,05 М раствором Cyanex 471X в толуоле составила 85,19% за τ = 30 минут, тогда как при экстракции 0,05 М дисульфида в том же растворителе в смеси с 0,0005 М ТОА при τ = 5 минут извлечение было практически количественное (ε = 99,4%).

Обобщение результатов исследований раздела 5

Изучена экстракция палладия из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты.

Показано, что при использовании в качестве растворителя толуола скорость экстракции палладия низка. Извлечение палладия в органическую фазу сопровождается заменой двух хлорид-ионов в анионном комплексе палладия на

молекулы дисульфида. Состав экстрагируемых комплексов палладия с дисульфидом в толуоле отвечает формуле $[(PdCl_2)_nL]$, где n =1; 2.

При переходе от толуола к октиловому спирту и далее к смеси дисульфида с триоктиламином (ТОА) эффективность экстракции возрастает и практически полное извлечение палладия достигается за 3-5 минут для смеси дисульфида (0,05 М) и ТОА (0,0005М). В этих смесях спирт и ТОА являются катализаторами экстракции палладия.

Экстракционные системы дисульфида в смеси с ТОА характеризуются быстрой кинетикой, высокой селективностью при выделении палладия из солянокислых растворов, и имеют перспективы практического использования при извлечении палладия из различных промышленных растворов, например, из растворов выщелачивания отработанных катализаторов.

Раздел 6. Изучение особенностей реакционно-ионообменного процесса получения нанопорошков алюмо-иттриевого граната, легированного тяжелыми лантаноидами

Ответственные исполнители: д.х.н. С.В .Сайкова, к.х.н. М.В. Пантелеева

Оксидные системы со структурой граната на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей, поскольку обладают особыми механическими, тепловыми, магнитными и оптическими свойствами и находят применение в различных областях.

$Y_3Al_5O_{12}$ – алюмо-иттриевый гранат является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК–диапазонов, а также для разработки сцинтилляторов и люминофоров. Обзор литературы показал, что для многих прикладных задач необходимо получать не чистую фазу граната, а легированную различными активаторами, в частности редкоземельными ионами [23]. Наличие в структуре граната трех различных кристаллографических позиций (подрешеток) создает широкие возможности для замещения ионов с целью изменения физико-химических свойств в широких пределах. В связи с этим, нами было проведено исследование процесса реакционно-ионообменного осаждения прекурсоров нанопорошков алюмо-иттриевого граната, активированного лантаном и допированного ионами эрбия и железа $Y_{3-x}Er_xAl_{5-y}Fe_yO_{12}$, где x = 3; y = 5.

Реакционно-ионообменный процесс был проведен с использованием анионитов. Анионит в этом случае служил не только источником ионов-осадителя (OH^-, CO_3^{2-}), но и выполнял важную роль фактора, позволяющего проводить синтез при стабильном значении pH среды. Кроме того, при реакционно-ионообменном процессе, проводимом из смеси растворов солей, смешение компонентов происходило на молекулярном уровне, за счет чего образуются прекурсоры, обладающие высокой однородностью и активностью. Как следствие, образование гранатов протекает при более низкой температуре, чем при твердофазном синтезе.

Ранее нами было установлено, что при осаждении металлов из растворов их солей с использованием пористых анионитов, как сильноосновных, так и слабоосновных, значительная доля металла переходит в фазу сорбента вследствие его

осаждения в виде гидроксида или основной соли металла в порах анионита, поэтому для проведения реакционно-ионообменного процесса был выбран сильноосновный гелевый анионит следующих марок: АВ – 17-8 и А400 (Purolite).

В ходе реакционно-ионообменного процесса было проведено исследование влияния концентрации, количества анионитаи температуры на процесс осаждения прекурсоров гранатов. Установлено, что для эффективного осаждения следует выбирать концентрацию исходных растворов в пределах 0,25-0,5 М, при концентрации выше 0,5 моль/л проведение синтеза затруднительно, т.к. увеличивается количество твердой фазы (осадок, анионит), что осложняет разделение фаз и получение продукта. Проводить анионообменный синтез из разбавленных растворов (<0,1 М) нецелесообразно, так как в этом случае образуется минимальное количество осадка. При этом, проведение процесса предпочтительно проводить при комнатной температуре, так как при повышении температуры синтеза с 23°С до 60 °С количество осадка увеличивается не более, чем на 0,5-1 %. Установлено, что для практически полного осаждения металлов достаточно 1,5-2-кратного молярного избытка анионита над стехиометрией процесса. Дальнейшее увеличение количества анионита нецелесообразно, поскольку не дает существенного прироста доли осажденного вещества и усложняет технику эксперимента.

Особенности синтеза алюмо-иттриевого граната, активированного лантаном

На основании исследования кинетики методом кондуктометрии было установлено различие в скоростях осаждения гидроксидов иттрия, алюминия и лантана в присутствии анионита в ОН-форме. Осаждение гидроксида иттрия и лантана происходит гораздо медленнее алюминия, поэтому при одновременном осаждении прекурсоров не достигается стехиометрического соотношения в осадке. Таким образом, анионообменный синтез прекурсоров следует проводить двухстадийным осаждением (в два этапа): сначала в контакт с анионитом в ОН-форме приводится раствор соли иттрия и лантана в течение 20 мин., а затем в систему добавляется раствор соли алюминия и процесс ведут еще 10 мин (рисунок 6.1). В случае двухстадийного осаждения прекурсора алюмо-иттриевого граната, допированного лантаном в количестве 2,5 и 5 мас.%, было показано, что основной фазой после обжига при 900 – 1050°С был алюминат лантана $La_{10}Al_4O_{21}$ (PDF CARD №39-0009) с примесями оксидов иттрия и алюминия, по-видимому, внедрение лантанав кристаллическую решетку вызывает эффект структурного подавления и усложняет взаимодействие оксидов иттрия и алюминия.

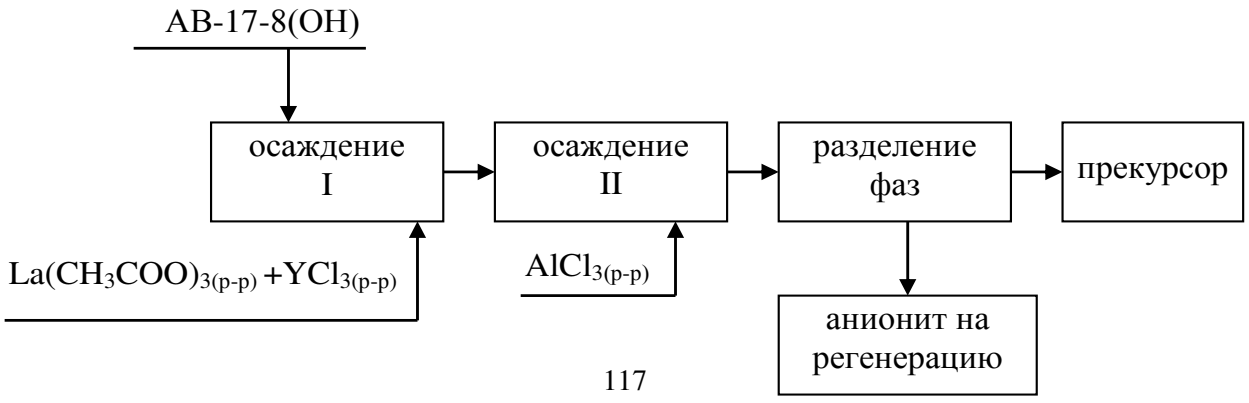


Рисунок 6.1 -Принципиальная двухступенчатая схема
анионообменного синтеза прекурсора

Особенности синтеза граната состава $Y_{3-x}Er_xAl_{5-y}Fe_yO_{12}$, где x = 3; y = 5

К смеси 0,25 М растворов нитратов эрбия $Er(NO_3)_3$ и железа $Fe(NO_3)_3$, взятых в соотношении n_{Er}/n_{Fe} = 3:5, добавили рассчитанное количество набухшего в воде анионита. Фазы перемешивали на шейкере при комнатной температуре в течение 1ч. Далее анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, промывали дистиллированной водой и элюировали 1М HNO_3 (3 раза по 1 ч). Осадок центрифугировали и высушивали при 80 °С. Для получения граната прекурсоры обжигали при температуре 950°С в течение 4 ч.

Исследовали скорость процесса анионообменного осаждения эрбия, железа (III) и их смеси от времени и противоиона анионита путем измерения электропроводности системы. По уменьшению электропроводности делали вывод о степени осаждения металлов от времени при комнатной температуре. На рисунке 6.2 представлены зависимости степени осаждения железа и эрбия от времени с использованием анионитов А400 в CO_3 и ОН-формах.

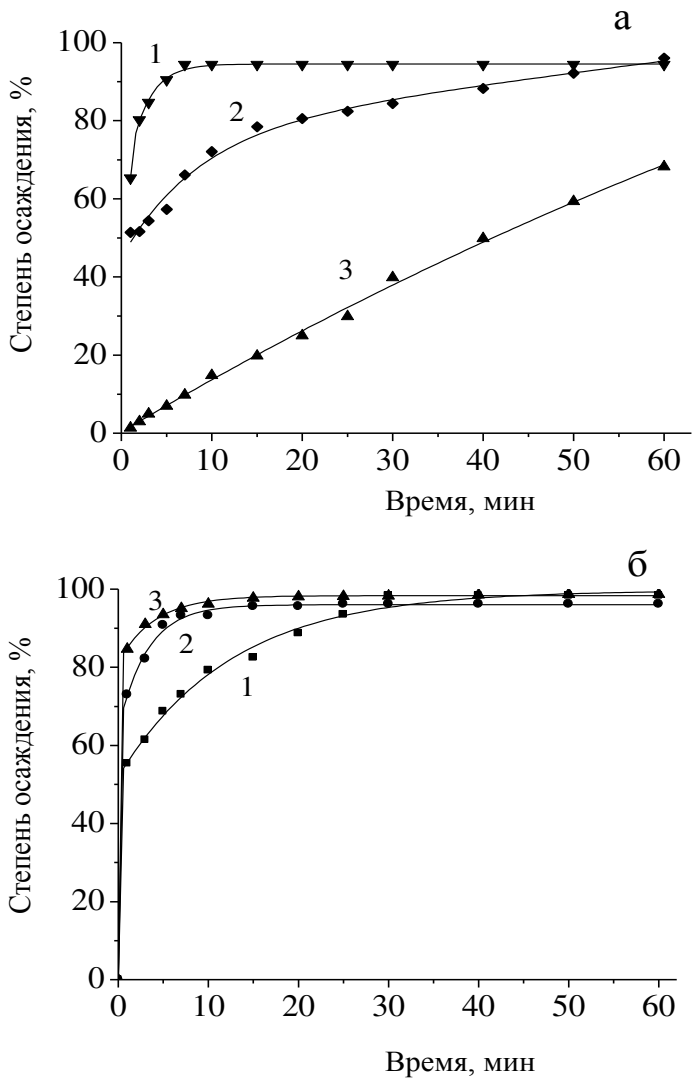
Установили, что для осаждения эрбия требуется существенно больше времени, чем для железа, это связано с разницей в произведениях растворимости $Er(OH)_3$ (ПР $=1.3\cdot10^{-23}$) и $Fe(OH)_3$ (ПР = $6.3\cdot10^{-38}$). Из рисунка 6.2а (кривая 3), видно, что при использовании анионита А400 в ОН-форме совместное осаждение эрбия и железа проходит более быстро, чем осаждение только эрбия, но степень осаждения составляет не более 70%. С анионитом А400 в CO_3–форме (рисунок 6.2б) измерение электропроводности показало, что катионы металлов практически полностью переходят в осадок, следовательно, выход продукта составляет 99,7%.

Элементный анализ полученных продуктов показал, что при использовании анионита как в гидроксидной, так и в карбонатной форме образуется прекурсор стехиометрического состава.

Для определения температуры кристаллизации железо–эрбиевого граната провели комплексный термический анализ рентгеноаморфного прекурсора. На кривой DSC наблюдаются несколько тепловых эффектов: эндоэффект с максимумом при температуре 125,2°С, обусловленный потерей воды; широкий (в области от 150 до 450 °С) экзотермический эффект, связанный с процессом выделения углекислого газа и экзоэффект с максимумом при 760,36 °С, соответствующий кристаллизации конечного продукта. По данным термоанализа для обжига прекурсора была выбрана температура 850-950 °С. Прекурсор обжигался в течение 4 ч при температуре 950 °С. По данным рентгенофазового анализа основная фаза содержит - $Er_3Fe_5O_{12}$, не исключено содержание Fe_2O_3 не более 2% (рисунок 6.3).

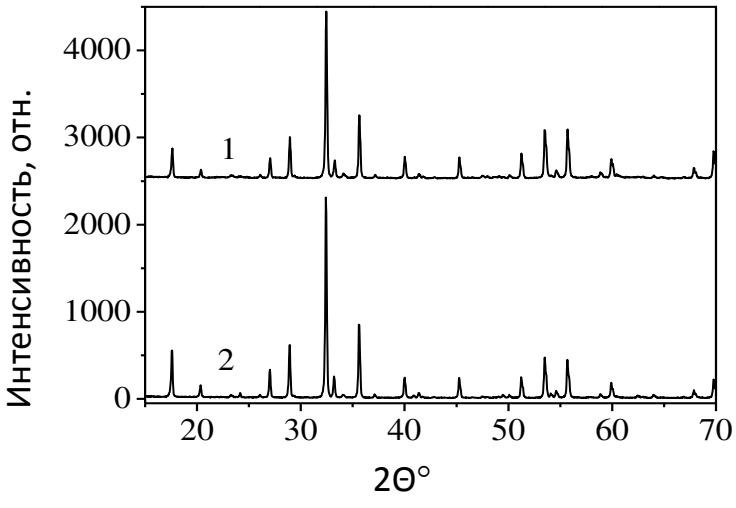
По данным ИК-спектроскопии железо-эрбиевого граната, наблюдаемые полосы поглощения (п.п.) характерны для структуры граната: п.п. 568 $см^{-1}$ соответствует колебаниям υ_3(Fe-O) тетраэдрически координированного железа; п.п. 599 $см^{-1}$ – колебаниям υ_2(Fe-O) октаэдрически координированного железа; п.п. 659 $см^{-1}$ – колебаниям υ_1(Er-O) додекаэдрически координированного эрбия.

Из результатов просвечивающей электронной микроскопии $Er_3Fe_5O_{12}$, видно, что частицы размером около 50 - 70 нм агрегированы в объемные образования неправильной формы с размерами порядка 100-200 нм.



а - А400(ОН), б- А400(CO_3)

Рисунок 6.2 - Электропроводность системы в ходе анионообменного осаждения ионов железа (III) (кривая 1), эрбия (кривая 2) и их смеси кривая (3) от времени и типа противоиона анионита



1–$Er_3Fe_5O_{12}$, синтезированный с анионитом в CO_3 – форме,
2–$Er_3Fe_5O_{12}$, синтезированный с анионитом в ОН-форме
Рисунок 6.3 – Рентгенограммы образцов, обожженных при 950 ℃

Для исследования магнитных и магнитооптических свойств образца ЖЭГ получены температурные и спектральные зависимости магнитного кругового дихроизма (МКД). Синтезированный образец $Er_3Fe_5O_{12}$ обладает ферримагнитным поведением, которое полностью соответствует магнитным свойствам массивных монокристаллов этого материала.

Полученный нами железо–эрбиевый гранат $Er_3Fe_5O_{12}$, может быть использован в качестве материала для изоляторов, циркуляторов, компонентов миниатюрных антенн и магнитных накопителей [23,24]. Кроме того, он является главным элементом уникальных лазерных излучателей, на основе которых создается различное медицинское оборудование, применяемое от хирургии до косметологии [25].

Обобщение результатов исследований раздела 6

Проведено исследование реакционно-ионообменного процесса синтеза нанопорошков алюмо-иттриевого граната активированного лантаном (2,5 и 5 мас.%). На основании исследования кинетики процесса осаждения прекурсоров была предложена двухстадийная методика синтеза стехиометрических прекурсоров. Показано, что основной фазой после термообработки являлся алюминат лантана $La_{10}Al_4O_{21}$, что, вероятно, вызвано эффектом структурного подавления. Он усложняет взаимодействие оксидов иттрия и алюминия.

Кроме того, проведено изоморфное замещение ионов алюминия и иттрия (III) на этапе синтеза прекурсоров с целью получения допированного граната $Y_{3-x}Er_xAl_{5-y}Fe_yO_{12}$, где x = 3; y = 5. Установлено, что природа противоиона в значительной степени влияет на выход продукта. Так, в случае использования анионита в гидроксидной форме выход не превышает 70%, в то время как при использовании анионита в карбонатной форме выход продукта составляет 99,7 %. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, РФА и электронной микроскопии исследован элементный состав, морфология и структура как прекурсоров, так и продуктов их обжига. Определено, что чистая фаза граната образуется после четырехчасового обжига 950°С, как для прекурсоров, полученных с использованием анионита в карбонатной форме, так и с анионитом в гидроксидной форме.

Раздел 7.Исследование динамики каталитических и физико-химических свойств оксидных и металл-оксидных систем на основе диоксида циркония
Ответственный исполнитель к.х.н. Л.И. Кузнецова

Оксидные системы на основе модифицированного диоксида циркония являются основой ряда перспективных катализаторов кислотного типа. Платина-вольфрамциркониевые катализаторы ($Pt/WOx/ZrO_2$) относятся к контактам бифункционального типа. Каталитически активной формой является твердый раствор катионов вольфрама в метастабильной тетрагональной модификации диоксида циркония с закреплёнными на поверхности вольфрамсодержащими оксидными

кластерами [26]. Последние при взаимодействии с поверхностными группами оксидной матрицы образуют протонные и апротонные центры, катализирующие кислотные превращения углеводородов. Гидрирующая активность обеспечивается введением платины в катализатор.

Существенной проблемой процессов каталитического превращения углеводородов, рассматриваемой в мировой литературе, является нестабильность катализаторов (дезактивация), обусловливающая снижение выхода целевых продуктов, сокращение межрегенерационных циклов и общего срока службы. В настоящее время выделяют ряд причин, с которыми связана потеря активности катализаторов в процессе эксплуатации, в частности, изменение фазового и электронного состояния активного компонента, текстуры, блокировка активных центров катализатора углеродсодержащими отложениями.

Целью настоящей работы являлось исследование динамики каталитических и физико-химических свойств металл-оксидных систем на основе диоксида циркония для определения причин их дезактивации.

Формирование оксидного носителя осуществлено путем дегидратации гидроксида, полученного методом безградиентного осаждения [27]. Нанесение вольфрамат–анионов в количестве 5,9−21,9 моль.% (в расчете на оксидную форму) осуществляли методом пропитки аморфного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}\bullet nH_2O$ (Fluka, >85% WO_3). После высушивания катализатор прокаливали на воздухе в интервале температур 600-870 °С. Введение платины в катализатор (0,5 мас.%) осуществляли путем пропитки прокаленного вольфрамированного диоксида циркония водным раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим высушиванием и прокаливанием. Детальное описание синтеза дано в публикациях [26, 27] и отчетах за 2017-2018 г.г.

Динамика состояния поверхностного слоя изучена методами ДСК и РФЭС. Исследования выполнены с применением приборов КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

Каталитические свойства изучали в реакции совместной гидроизомеризации гептана и бензола, моделирующей процесс гидроизомеризации алканового сырья с повышенным содержанием ароматических углеводородов, а также длинноцепных (С более 5) алканов. Катализаторы испытывали на установке с проточным реактором при атмосферном давлении водорода. Температура реакции 170 − 280°С, объемная скорость подачи углеводородов 1 $ч^{-1}$, при мольном соотношении H_2:углеводород = 3:1 для гептана и 6:1 для смеси гептан-бензол. Катализатор загружали в реактор в виде фракции с размером частиц 0,2−1,0 мм и перед началом процесса его продували аргоном при 350°С в течение 90 мин, затем температуру понижали до 280 °С и продували водородом в течение 60 мин. Продукты изомеризации анализировали в режиме «on-line» с использованием газового хроматографа в составе каталитической установки, снабженного капиллярной колонкой с разделительной фазой сквалан и пламенно-ионизационным детектором.

После проведения каталитических экспериментов реакционную смесь заменяли на аргон и осуществляли продувку катализатора в течение 60 мин для удаления

адсорбированных бензола, гептана и продуктов реакций с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Содержание углерода в образцах катализатора определяли методом химического весового анализа путем сожжения навески катализатора в токе кислорода и последующего улавливания продуктов горения сорбентами.

Изучение динамики каталитических свойств

Ранее нами было показано, что катализаторы $Pt/WOx/ZrO_2$ эффективны для совместной переработки алкановых и ароматических углеводородов в процессе гидроизомеризации [26−29]. Показатели каталитической активности зависят от концентрации вольфрамат-анионов. Максимальная конверсия и выходы изомеров при превращении гептана и смеси гептана и бензола достигаются на катализаторе с концентрацией вольфрамат–анионов 17,6 моль.% при температурах 170−225 °С. В настоящей работе особое внимание уделено изменению каталитических свойств наиболее активного катализатора в начальный период процесса.

В процессе испытания $Pt/WOx/ZrO_2$ катализатора в реакции изомеризации гептана (без добавок бензола) наблюдается уменьшение конверсии гептана, наиболее резкое в начальный период (рисунок 7.1). Через 120 мин работы катализатора показатели активности изменяются незначительно, достигается квазистационарный режим работы.

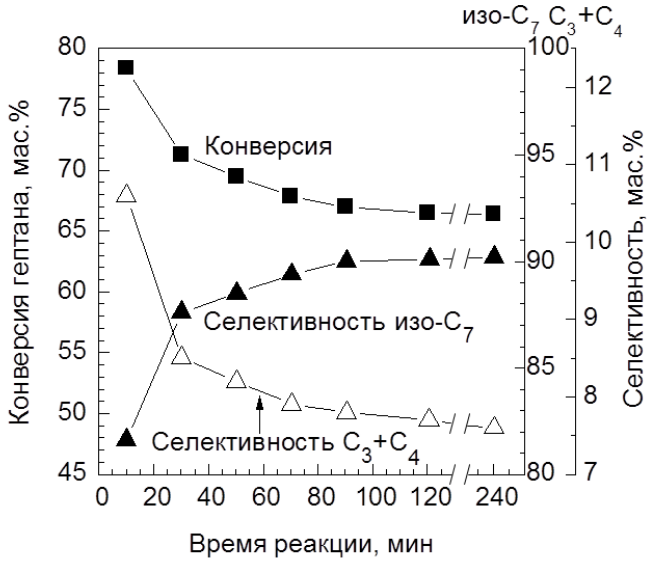


Рисунок 7.1 − Конверсия гептана и селективность по изомерам гептана и основным продуктам крекинга (C_3+C_4) в зависимости от времени реакции изомеризации (температура реакции 170 °С)

В продуктах, в основном, преобладают ди- и монометилзамещенные изомеры гептана. В качестве побочных продуктов образуются преимущественно пропан и изо-бутан. Селективность по изо-компонентам гептана увеличивается со временем и через 120 мин достигает 90 %. Антибатно изменяется селективность по продуктам крекинга − пропану и изо-бутану.

При добавлении к гептану бензола в количестве 23,5 моль.% наблюдается уменьшение конверсии гептана в принятых условиях испытания (170 °С). Повышение

температуры изомеризации смеси гептана с бензолом до 200°С и выше приводит к увеличению конверсии гептана, селективности по продуктам крекинга и уменьшению селективности по изогептанам (рисунок 7.2).

Раздел 8.Изучение физико-химических и технических свойств пеков, полученных из углей методом термической экстракции
Ответственный исполнитель д.х.н. П.Н. Кузнецов

Ранее нами было показано, что альтернативные пековые продукты могут быть получены путем термической экстракции органической массы углей в среде растворителей [30-32]. По настоящему этапу проекта выполнены исследования физико-химических и технических свойств пеков, полученных из углей методом термической экстракции при вариации углей и растворителей.

Для получения экстрактивных пеков (ЭП) использовали спекающиеся каменные угли марок газовый (Г), газовый-жирный (ГЖ) и жирный (Ж). Данные по химическому составу и техническим показателям углей приведены в таблице 8.1.

Таблица 8.1- Показатели состава и свойств углей

Уголь	W_t^r, мас. %	A^d, мас. %	V^{daf}, мас.%	Элементный состав, мас. % на *daf*				
				C	H	N	S	O
Каменный Г	6.5	8.2	45.6	78.0	6.2	1.2	0.3	14.3
Каменный ГЖ	5.8	5.6	36.3	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9
Каменный Ж	6.5	25.9	37.5	86.0	5.8	2.7	0.5	5.0

В качестве растворителей для экстракции углей использовали промышленную смолу коксования каменных углей (СК), антраценовую фракцию смолы коксования (АФСК) и тяжелый газойль процесса каталитического крекинга нефтяного остатка (ТГКК). Процесс терморастворения осуществляли в 2 л автоклаве с мешалкой при автогенном рабочем давлении 1.5-2.0 МПа. Для углей ГЖ и Ж проведены эксперименты в проточном трубчатом реакторе при температуре печи 400^0С и давлении 1-2 МПа (совместно с СФУ). Из полученных угольных экстрактов были выделены пековые продукты путем вакуумной отгонки дистиллятной фракции с температурой кипения до 350^0 С и изучены их химические, физико-химические и технические характеристики. Температуру размягчения полученных экстрактивных пеков определяли по ГОСТ 9950 (метод «Кольцо и стержень»), коксовое число – по ISO 6998. Групповой состав характеризовали по растворимости в толуоле и хинолине стандартными методами по ГОСТ 10200-83.

В таблице 8.2 приведены результаты определения технических показателей представительных образцов экстрактивных пеков, полученных из углей различных марок.

В зависимости от условий получения температура размягчения составляла от 89 до 119 ^{o}С. Содержание веществ, нерастворимых в хинолине, не превышало 10% масс., минеральных веществ не более 1 %. Пеки, полученные из разных углей, мало различались по содержанию углерода и водорода, содержание азота зависело от его содержания в используемом угле (таблица 8.3).

Таблица 8.2-Технические характеристики состава и свойств образцов пеков, полученных экстракцией углей в АФСК при 380 °С

Образец пека	Уголь	Групповой состав, масс.%		Содержание, масс.%		Температура размягчения, °С
		α	α_1	серы	золы	
Экстрактивные						
ЭП4	1ГЖ (350^0С)	38,1	-	0,4	1,0	89
ЭП5	1ГЖ (обеззол.)	34,9	-	-	0,1	98
ЭП6	1ГЖ	38,6	7,8	0,3	0,5	115
ЭП9	Ж	40,4	3,1	0,4	1,2	111
ЭП10	Г	39,5	0,9	0,3	0,6	119
α – нерастворимые в толуоле; α_1 – нерастворимые в хинолине						

Таблица 8.3. Химический состав экстрактивных пеков, полученных в среде АФСК

Уголь	Температура реакции, °С	Элементный состав, масс.%					С/Н атом
		С	Н	N	S	O_{dif}	
Г	380	87,2	5,0	1,7	0,7	5,4	1.45
ГЖ	380	88,9	5,1	1,5	0,8	3,7	1.45
ГЖ	400	89,7	5,0	1,5	0,8	3,0	1.50
Ж	380	87,8	5,1	2,1	0,8	4,2	1.46

В таблице 8.4 приведены основные характеристики экстрактивных пеков, полученных в проточном реакторе.

Таблица 8.4.- Основные характеристики экстрактивных пеков

Наименование показателя	Марка угля; состав суспензии – уголь, % масс./растворитель, % масс.		
	Ж; 33/67	1ГЖ; 33/67	1ГЖ; 40/60
Температура размягчения, °С	101	87	104
α-фракция, %	37.7	36.0	39.8
α1-фракция, %,	8.5	8.0	12.6
α2-фракция, %	29.2	28.0	27.2
Коксовое число, %	47.3	45.1	48.6
Вязкость динамическая, сПз, 185 °С	704	404	2814
Содержание бенз(а)пирена, мг/г	2.6	2.8	3.2

Можно констатировать, что свойства экстрактивного пека зависят от марки исходного угля и состава терморастворяемой смеси. Увеличение степени метаморфизма угля и его доли в суспензии ведет к повышению температуры размягчения продукта выше 100°С, его динамической вязкости и коксового числа.

Вязкость имеет весьма важное практическое значение, поскольку влияет на распределение связующего материала при смешении его с наполнителем. Результаты

измерения вязкости показывают, что рост коксового числа неизменно сопровождается ухудшением вязкостных характеристик пека. Напротив, установлено высокое содержание наиболее ценной α_2-фракции (вещества, растворимые в хинолине, но нерастворимые в толуоле), которая отвечает за связующие свойства. Важно также отметить низкое содержание бенз(а)пирена в полученных образцах, что положительно скажется на экологических аспектах использования связующего.

По данным ИК-спектров сопоставлены характеристики молекулярного состава различных экстрактивных пеков. К важному показателю свойств пеков относится степень их ароматичности, характеризующая способность спекаться. Для всех пеков в ИК-спектрах наблюдались интенсивные полосы поглощения с максимумами при 3040 $см^{-1}$, при 1600 $см^{-1}$ и в области 700-900 $см^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями ароматических С-Н и С-С связей и внеплоскостными колебаниями С-Н связей в ароматических системах, соответственно. Полосы поглощения при 2750-3000 см-1, 1440-1460 и 1376 $см^{-1}$ свидетельствовали о присутствии алифатических соединений с насыщенными С-Н связями. В области с максимумом при 3400 $см^{-1}$ для некоторых пеков (в зависимости от типа) наблюдалось слабое поглощение, обусловленное присутствием незначительного количества фенольных гидроксилов и азотистых гетероциклов.

По результатам разложения характеристичных полос поглощения в области от 2750 до 3100 $см^{-1}$ и в области 700-900 $см^{-1}$ определены полуколичественные показатели молекулярного состава (таблица 8.5) ароматичность пеков по водороду, т.е., доля атомов водорода, находящихся в ароматических системах по отношению к суммарному содержанию водорода в ароматических и алифатических фрагментах; степень замещения ароматических колец; соотношение числа CH_3 и CH_2 групп в алифатических структурах, отражающее длину алифатических цепочек в молекулах.

С учетом данных по элементному составу были определены также параметры ароматичности по Брауну-Лэднеру f_a, которые характеризуют долю углерода, находящегося в ароматических структурах (таблица 8.5).

Таблица 8.5-Характеристика молекулярного состава экстрактивных пеков по данным ИК-спектров

Образец пека	Условия терморастворения угля		Параметр Брауна-Лэднера, f_a	Ароматичность по водороду, H_{ar}	Отношение CH_3/CH_2 (2950/2920)	Степень замещения, δ, (750/900-700)
	уголь	раство-ритель				
ЭП9	Ж	АФСК	0.92	0.76	0.48	0.34
ЭП6	ГЖ	АФСК	0.92	0.76	0.43	0.51
ЭП88	ГЖ	СК	0.88	0.63	0.36	0.44
ЭП90	ГЖ	ТГКК	0.76	0.44	0.37	0.25

Установлено, что показатели состава экстрактивных пеков определялись в основном используемым растворителем. Пеки, полученные при экстракции в среде АФСК, отличались более высокой ароматичностью и более короткими алифатическими группами. Пеки, экстрагированные в среде ТГКК (нефтяного

происхождения), имели относительно низкую ароматичность с сильно замещенными ароматическими кольцами.

По данным рентгеновской дифракции проведено сопоставление пространственного строения экстрактивных пеков. На дифрактограммах всех пеков наблюдали широкие асимметричные рефлексы в области 2Θ от 8 до 45°. На рисунке 8.1 показан фрагмент типичной дифрактограммы экстрактивного пека ЭП6. Уширенность и асимметричность рефлексов отражали малоупорядоченное пространственное строение. Путем разложения рефлекса в области от 8 до 35^{O}, отвечающего за межмолекулярное упорядочение, выделены три компоненты, включающие графитоподобную компоненту ($H_{граф}$), содержащую пакеты из параллельно упакованных поликонденсированных ароматических молекул, и две мало упорядоченные γ-компоненты, структурированные на периферии ароматических пакетов.

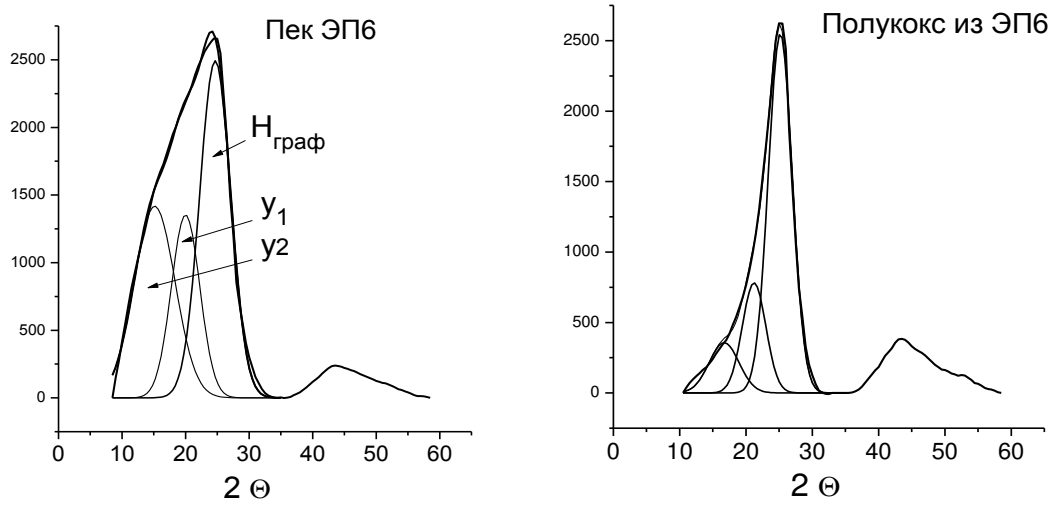


Рисунок 8.1 - Фрагменты рентгенограмм для экстрактивного пека ЭП6 и полученного из него полукокса

Определенные из дифрактограмм относительные содержания структурных компонент в различных пеках приведены в таблице 8.6. Экстрактивные пеки, полученные в разных условиях, были близки по строению.

Из экстрактивных пеков были приготовлены образцы полукоксов, методом рентгенодифракционного анализа определены их структурные особенности.

Таблица 8.6- Содержание структурных компонент в различных пеках

Образец пека	Условия терморастворения		Доля компоненты, %		
	уголь	температура, ^{o}C	$H_{граф}$	γ_1	γ_2
Экстрактивные					
ЭП10	Г	380	41	24	35
ЭП5	ГЖ	350	45	25	30
ЭП6	ГЖ	380	44	22	33
ЭП7	ГЖ	400	37	30	32
ЭП9	Ж	380	43	24	34

На рисунке 8.1, приведенном выше, в качестве примера показана дифрактограмма полукокса, полученного в результате карбонизации пека ЭП6 при 550^0С. Установлено, что в экстрактивных полукоксах доля графитоподобной компоненты возрастала по сравнению с исходным пеком до 64-68%. Межплоскостное расстояние составляло 3.47-3.54 Å, число слоев в пакетах 6.2-6.3. Диаметр пакетов мало изменялся в сравнении с исходными пеками.

Проведена экспериментальная проверка способности экстрактивного пека выполнять роль связующего вещества при приготовлении углеродных композитов. С использованием прокаленного нефтяного кокса в качестве наполнителя и экстрактивного пека в качестве связующего был приготовлен коксопековый композит по стандартной лабораторной методике, принятой для приготовления обожженных анодов. Содержание пека в коксопековой композиции составляло 28%. В результате прокаливания по стандартной температурной программе был приготовлен образец обожженного углеродного композита.

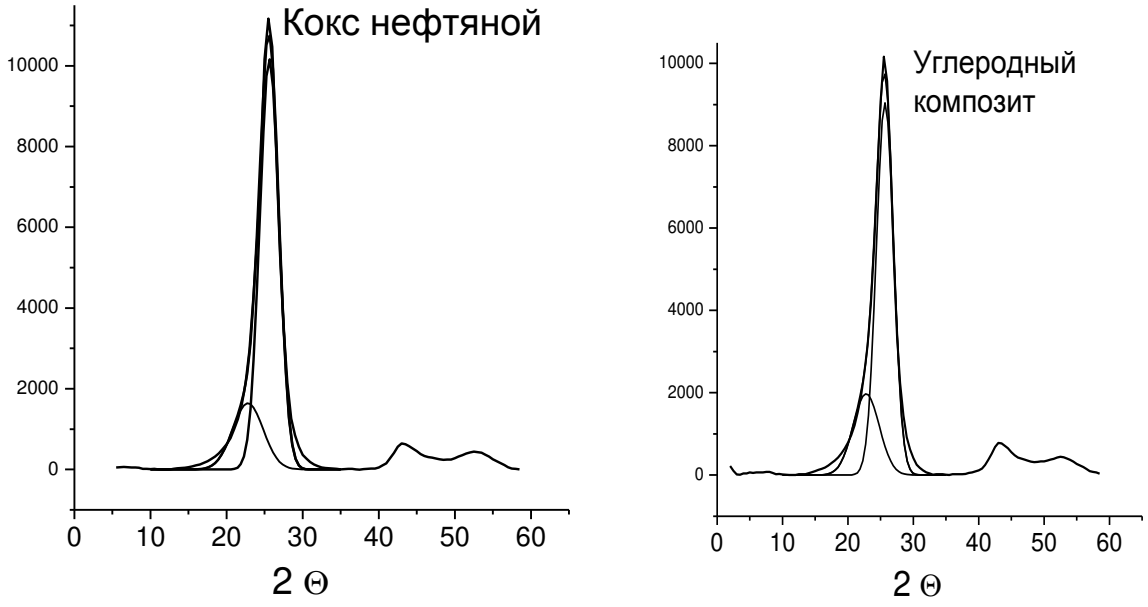


Рисунок 8.2 - Фрагменты рентгенограмм прокаленного нефтяного кокса и приготовленного на его основе образца прокаленного композита

На рисунке 8.2 сопоставлены рентгенограммы исходного прокаленного нефтяного кокса, использованного в качестве наполнителя, и приготовленного обожженного композитного образца. Видно, что оба образца содержат преимущественно упорядоченную графитоподобную компоненту. Небольшая асимметрия малоуглового хвоста рефлекса 002 в обоих образцах может быть связана с наличием некоторого количества (около 10%)менее упорядоченной компоненты.

Графитоподобные пачки прокаленного композита содержали 8.4 слоев-графенов с межслоевым расстоянием 3,47 Å, диаметром слоя 36,3 Å и общей толщиной пачки 25,5 Å (таблица 8.7).

Таблица 8.7- Рентгеноструктурные параметры нефтяного кокса и приготовленного на его основе углеродного композита

Образец	Межплоскостное расстояние в пачке, d_{002}, А	Число слоев в пачке	Толщина пачки, L_c, А	Диаметр пачки, L_a, А
Нефтяной кокс	3.47	8.7	26.6	36.3
Углеродный композит	3.47	8.4	25.5	36.3

По приведенным показателям углеродная структура приготовленного обожженного композита практически не отличалась от структуры исходного нефтяного кокса. Это указывает на то, что экстрактивные пеки перспективны для применения в качестве связующих веществ при приготовлении углеродных композитов.

Обобщение результатов исследований в разделе 8

Проведено сопоставительное исследование свойств различных экстрактивных пеков при вариации углей и растворителей. Найденные различия являются следствием особенностей их молекулярного состава. Сравнительно низкий фактор ароматичности экстрактивных пеков отражает количественный недостаток высокоароматичных прекурсоров, которые при термической обработке способны формировать коксовый остаток. Наличие относительно высокой доли алифатических фрагментов, а также гетероатомов влияет также на реологические свойства полученных образцов. Кислородсодержащие функциональные группы, присутствующие в составе пеков, склонны к образованию межмолекулярных взаимодействий по типу водородных связей, что ведет к повышенной вязкости и температуре размягчения. Вместе с тем, исследования структурных свойств коксопековых композитов показало перспективность экстрактивных пеков как связующих материалов. Важно также отметить низкое содержание бенз(а)пирена в полученных образцах, что положительно скажется на экологических аспектах использования такого связующего в производственных условиях.

Раздел 9. Исследование стабилизации и критериев извлечения мобильных форм благородных металлов из гипергенного сырья

Ответственные исполнители д.т.н. А.Г. Михайлов, к.т.н. А.В. Зашихин

Выщелачивание и фракционирование золота гуминовыми препаратами

Истощение рудных запасов и экологические требования к производству при переработке минерального сырья определяют необходимость поиска новых эффективных реагентов для извлечения металлов из недр. Применяемые технологии выщелачивания основаны на использовании вредных и дорогостоящих реагентов, формирующих существенные затраты на технологию производства ценного компонента и высокие экологические риски [33-35]. В том числе ведется поиск альтернативы применяемым реагентам для геотехнологической переработки из-за более высоких к ним требований экологии. Первопричина повышенных экологических требований состоит в том, что геотехнология предусматривает дистанционное воздействие на рудное тело [36], а прямая (не косвенная)

количественная оценка воздействия реагентов и технологии в целом на массив и окружающую среду (литосферу) затруднительна. В этой связи гуминовые вещества, в том числе модифицированные, а так же препараты на их основе представляют собой перспективную для исследования группу соединений [37, 38].

Гуминовые вещества достаточно просты в получении, нетоксичны, имеют высокую комплексообразующую способность и широкие возможности модифицирования [39-43]. Они могут выступать как ускорители редокс реакций, служить восстановителями и основой золотосодержащих нанокомпозитных материалов, близки по многим параметрам такому перспективному и инновационному веществу, как оксид графена [44-46]. Модифицированию гуминовых кислот с целью увеличения реакционной их способности при выщелачивании золота посвящено мало исследований, что свидетельствует об актуальности данного направления [47].

Получение гуминовых кислот и препаратов

В настоящей работе приведены результаты выщелачивания золота препаратами, содержащими щелочной раствор (pH 11, NaOH) гуминовых кислот и добавки аммиачной воды (10 % раствор), а также щелочной раствор гуминовых кислот модифицированных аминогруппой.

Кислоты (влажность 7.0 %, зольность 5.4 %, общий выход 32.9 %) получены экстракцией органической фазы 0.5 % NaOH из бурого угля Березовского месторождения, последующим осаждением их избытком соляной кислоты, отмывкой, фильтрованием и сушкой осадка при температуре 40°C.

Методом инфракрасной спектрометрии (ИК-фурье, спектрометр Bruker Tensor-27, РКЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН) получены спектры гуминовых кислот, используемых в экспериментах по выщелачиванию. На ИК-спектре исходных кислот выделяются два участка: первый в области частот колебаний $700-1800$ см$^{-1}$, второй — $2600-3500$ см$^{-1}$. К наиболее характерным полосам и областям поглощения, определяющим строение выделенных гуминовых кислот, можно отнести следующие: 1610 см$^{-1}$ — ароматическая каркасная часть, колебание связи $C=C$ бензоидных ароматических соединений; 1715 см$^{-1}$ — валентные колебания связи $C=O$ карбонильной и карбоксильной групп в составе карбоновых кислот; $3600-3300$ см$^{-1}$ — гидроксильные группы OH, связанные межмолекулярными водородными связями; 2930 см$^{-1}$ — метильные CH_3 и метиленовые группы CH_2; $1380-1370$ см$^{-1}$ метиленовые группы алифатических структур; 1200 см$^{-1}$ деформационные колебания атомов карбоксильной группы. Отсутствие полос в области $3500-3700$ см$^{-1}$ свидетельствует о разупорядоченной структуре воды [48-53]. Отличительная особенность спектра второго образца — наличие сильной полосы в области 2080 см$^{-1}$, характерной колебаниям аминогрупп. Исследования методом ИК-спектрометрии твердых образцов золотосодержащих кислот не выявили видимых отличий от ее нативных образцов.

Методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса изотопов водорода 1H получен спектр исходного образца гуминовых кислот (спектрометр BrukerAvance 600, РКЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН), подготовленного с применением дейтериевой воды

D_2O. Спектр имеет характерные для гуминовых кислот сигналы протонов карбоксильных групп гуминовых кислот при 4,7 м.д., насыщенных алифатических групп в области 0,6-1,7 м.д., концевых метильных участков 1,2 м.д., метиленовых звеньев в альфа-положении к кислородсодержащим, ароматическим фрагментам пик 2,3 м.д. Сигналы аллильных протонов, метиленовых групп, связанных с двойными связями с ароматической структурой фрагментов в области 1,8-2,8 м.д. Карбонильные группы характеризуются пиками с химическим сдвигом в диапазоне 3,0-4,1 м.д. Протоны ароматических колец наблюдаются в спектре в области 6-9 м.д. [54, 55].

Определен элементный состав полученных образцов гуминовых кислот на элементном хромотографическом анализаторе (Flash HCNS-0 EA 1112 КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН). Содержание углерода составило 65,82 %, водорода - 4,67 %. При этом атомное отношение H:C=0,84, что соответствует литературным данным для гуминовых кислот углей [56].

Характеристики растворяемого золота

Исходное металлическое золото, подвергающееся выщелачиванию, получено растворением концентрированной азотной кислотой свинца и сопутствующих примесей из золото-свинцового сплава и представляет собой так называемую золотую корточку.

Золото-свинцовый сплав (королек) получен с помощью тигельной плавки по пробирно-гравиметрическому методу (ГОСТ 54919-2012). Корточка золота представляет собой хлопьевидные агрегаты металла, состоящие из тонких частиц (толщиной < 1 мкм), вытянутых до нескольких десятков микрон. Стоит отметить, что по данным спектрального анализа посторонних металлов в образцах не обнаружено.

Подготовленный таким образом металл для выщелачивания имеет существенно большую удельную площадь поверхности в сравнении с самородными частицами тех же габаритных размеров и быстрее растворяется. Работа с таким образцами позволяет существенно сократить время проведения экспериментов и имитировать микронный грансостав растворяемого ценного компонента в легко доступной и свободной форме.

Кинетика выщелачивания золота

Представленные в данной работе результаты по исследованию выщелачивания золота препаратами, содержащими гуминовые кислоты, получены после предварительно выполненной серии поисковых опытов. Опыты производились при прочих равных условиях с применением в качестве добавок к гуминовым кислотам йодида калия (KJ), перманганата калия ($KMnO_4$), тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) и роданида аммония (NH_4SCN). Только последние два вещества позволили растворить золото до 0.2 и 1.1 мг/л. При использовании аммиачной же воды в качестве добавки к гуминовым кислотам получены растворы, содержащие по данным анализов методом атомной абсорбции (спектрометр PerkinElmer A Analyst 400) до 14 мг/л золота.

Нами отмечено, что происходит разрушение и утончение относительно однородных хлопьев корточки золота, а данные атомной абсорбции подтверждают частичный переход металла в жидкую фазу. Раздельно компоненты раствора не приводят в наблюдаемом диапазоне времени к заметному методом атомной абсорбцией растворению металла при прочих равных условиях, и только их

совместное взаимодействие способствует динамичному переходу золота в раствор.

Кинетика выщелачивания золота показана на рисунке 9.1. Результаты исследования кинетики выщелачивания исходными гуминовыми кислотами подтверждены в [47], где продемонстрирована возможность выщелачивания золота в схожих условиях.

Авторы работ [57,58] отмечают свойства отдельных веществ ГК взаимодействовать с компонентами растворов, компенсируя при этом побочные негативные реакции. В работе [59] авторами представлены данные в подтверждение гипотезы ослабления побочных реакций меди и выщелачивающего агента ионами радикалов гуминовых кислот, о снижении каталитических эффектов сульфидных минералов адсорбцией продуктов диссоциации гуминовых кислот, а так же методом микрозондирования показывают образование органической мембраны на подверженной существенной коррозии поверхности золота.

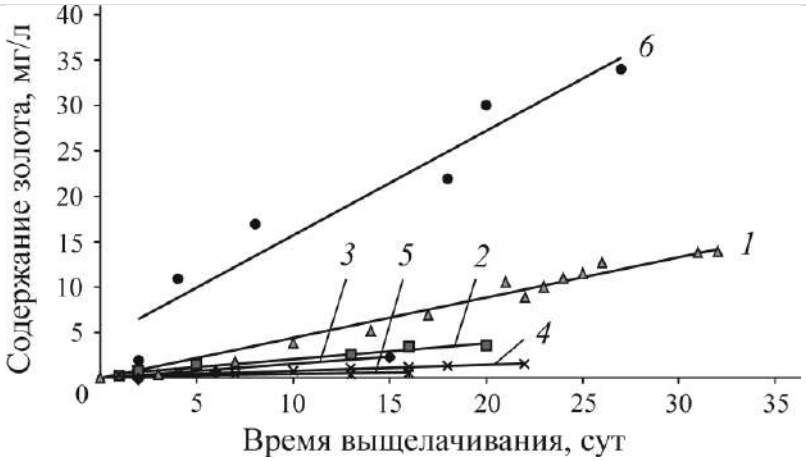


Рисунок 9.1 - Кинетика выщелачивания золота аммиаксодержащими препаратами: *1* — исходных гуминовых кислот; *2 – 5* — фракциями кислот, выделенными при pH 4.6, 5.6, 3.6, 2.5; *6* — модифицированным препаратом гуминовых кислот, содержащих азотистые соединения

С целью изучения формы нахождения золота в продуктивных растворах выполнена серия экспериментов по фракционированию золотосодержащих гуминовых кислот поэтапным (стадийным) изменением кислотности [60, 61] и определению содержания золота в надосадочной жидкости после центрифугирования (3000 об./мин, 15 мин) (рисунок 9.2).

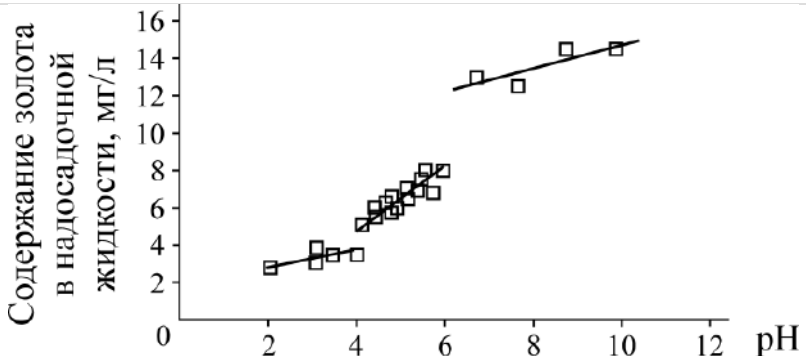


Рисунок 9.2 - Изменение содержания золота в супернатанте в зависимости от pH

Видимое образование осадка с использованием центрифугирования происходит при pH 2 – 6. Содержание золота в надосадочной жидкости снижается с 12.5 – 14.5 до 2.8 – 8.0 мг/л в диапазоне pH 6.7 – 10 и 2 – 6, соответственно. Это свидетельствует о наличии в продуктивном растворе большей части связанной формы золота с гуминовыми кислотами (в пересчете на количество металла около 80 %). Оставшаяся часть металла (~ 20 %) не извлекается из кислого раствора центрифугированием при pH 4 и менее, несмотря на продолжение образование осадка до pH 2.

Выполнены эксперименты по исследованию кинетики выщелачивания золота с применением отдельных фракций гуминовых кислот, выделенных центрифугированием при pH 5.6, 4.6, 3.6 и 2.5 (рисунок 9.1, линии *2 – 5*). Показано, что имеет место влияние фракционирования на эффективность выщелачивания. А именно разделение на фракции и их раздельное применение замедляет кинетику выщелачивания золота. По влиянию на кинетику выщелачивания значения pH выделенных фракций можно расположить в следующем порядке 4.6 > 5.6 > 3.6 > 2.5.

Обобщение результатов исследований в разделе 9

Исследовано выщелачивание золота с применением препаратов, содержащих гуминовые кислоты. Приведена кинетика выщелачивания золота препаратом гуминовых кислот и аммиачной воды. При осаждении кислот из продуктивных золотосодержащих растворов в осадок переходит большая часть растворенного золота, а в надосадочной жидкости остается некоторое количество металла. Оставшийся металл не связан с кислотами и находится в переходной форме. Это свидетельствует о наличии двух форм растворенного золота — связанного и не связанного с гуминовыми кислотами. Золото образует комплексы преимущественно с фракцией, выделенной в диапазоне pH 5.6 – 4.6.

Получен и испытан при выщелачивании золота препарат гуминовых кислот, модифицированный азотистыми соединениями. Такое модифицирование дает возможность увеличить содержание растворенного золота в продуктивном растворе с 14 до > 30 мг/л при прочих равных условиях, что позволяет выделить препарат для дальнейших исследований.

Нативные гуминовые кислоты не могут растворять золото с достаточно высокой скоростью, а смесь с аммиачной водой и добавлением активных компонентов способствует заметному ускорению растворения. Можно предположить, что гуминовые кислоты не только проявляют сорбционные свойства и могут использоваться в технологии как концентрирующиеся при коагуляции в кислой среде сорбенты, но и являются источниками микропримесей, катализирующих процесс растворения.

Раздел 10. Исследование модифицированных гуматных реагентов на основе окисленного бурого угля для флотационного обогащения сульфидных руд цветных металлов.

Ответственные исполнители: д.т.н. А.Г.Михайлов, д.т.н. А.П. Андриевский

Вопросу качества дробления посвящено значительное количество работ [62, 63, 64], поскольку от качества дробления (выхода максимально допустимой фракции)

взрываемого массива зависит как производительность горнодобывающего оборудования, так и безопасность ведения горных работ. Несмотря на это все предлагаемые закономерности по прогнозированию выхода (негабарита) максимально допустимой фракции получены эмпирическим путем и дают хорошие результаты лишь для условий, в которых проводились исследования.

Критерии качества взрывного разрушения скважинными зарядами

Известно, что разрушение взрываемого массива удлиненным зарядом происходит в ограниченном пространстве, которое представляет собой цилиндр радиусом (R):

$$R = 0{,}2102 \cdot d \cdot q^{0,75} \cdot D^{1,5} \cdot \sigma_{сж}^{-0,25} \cdot \tau^{-0,5} \quad (10.1),$$

где R – радиус зоны трещин, м; τ - предел прочности пород на срез, Па; $\sigma_{сж}$ - предел прочности пород на сжатие, Па; d – диаметр заряда, м; q – плотность ВВ, кг/м^3; D – скорость детонации, км/с.

При этом по данным Г.И. Покровского [65] в массиве возникает такое количество трещин, которое равно отношению максимального радиального напряжения к временному сопротивлению породы на разрыв.

В связи, с чем была получена закономерность [66]:

$$N = 10 \cdot \frac{r_{см}^2}{(R^2 - r_{см}^2)} \cdot \sqrt{\frac{P_в}{\sigma_{сж}}} \quad (10.2),$$

где $r_{см}$ - расчетный радиус зоны смятия, м; $P_в$ - давление продуктов детонации, Па.

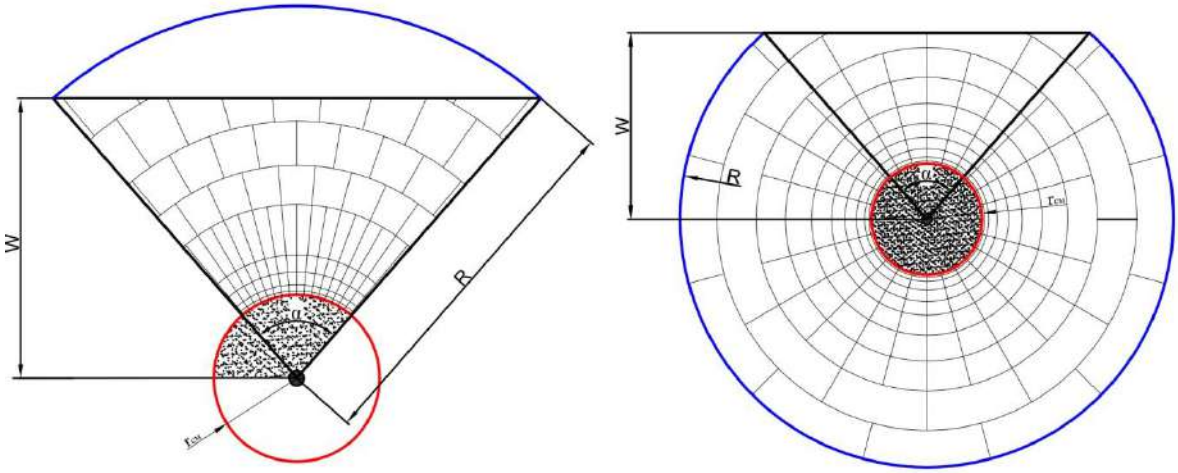
$$R_i = \sqrt{\frac{10 \cdot r_{см}^2 \cdot \sqrt{\frac{P_в}{\sigma_{сж}}}}{N - n} + r_{см}^2} \quad (10.3),$$

где n изменяется от 1 до (N-1).

Модели распространения трещин в массиве

Согласно логическим предположениям образование трещин может происходить внутри взрывной воронки (рисунок 10.1а) либо по всей окружности «цилиндра» ограниченного радиусом зоны трещин (рисунок 10.1б), т.е. возможны две схемы дробления.

При этом минимальный угол раствора воронки (по данным статистики) равен 60°, а максимальный исходя из теоретических предположений: установлено, что радиус зоны трещин ограничен не только прочностными характеристиками массива и приложенной нагрузкой, но и продолжительностью действия этой нагрузки, а именно, радиус зоны трещин ограничен расстоянием, на которое успевает пройти продольная волна за период действия взрывной нагрузки, т.е. средняя скорость формирования трещин равна 0,5×Сп (скорость распространения продольной волны). Дальнейшее формирование происходит за период прохождения волны разгрузки.



а) - схема дробления, при которой все трещины находятся в секторе

б) - схема дробления, при которой все трещины распространяются по всей окружности «цилиндра»

Рисунок 10.1 – Схемы дробления

Продолжительность действия взрывной нагрузки может зависеть не только от параметров заряда (скорости детонации ВВ, длины заряда и места его инициирования), но и от расположения заряда от свободной поверхности.

То есть снижение действия взрывной нагрузки может возникнуть в момент выхода трещин на обнаженную поверхность и детонационные газы через них так же выйдут на поверхность, т.е. время выхода трещин на поверхность определяется [67]:

$$t_1 = \frac{W_\phi}{0{,}5 \cdot C_П} \qquad (10.4),$$

где Wф – фактическая ЛНС, м.

Время для формирования трещин внутри «цилиндра» разрушения определяется [67]:

$$t_2 = \frac{R}{C_П} \qquad (10.5).$$

Учитывая, что $t_1 = t_2$ получим:

$$\frac{W_\phi}{0{,}5 \cdot C_П} = \frac{R}{C_П} \qquad (10.6),$$

тогда минимальное расстояние (W), на котором может находиться заряд в глубине массива, определится:

$$W_\phi = 0{,}5 \cdot R \qquad (10.7).$$

Угол раствора воронки равен: $\cos 0{,}5\alpha = 0.5$ или $\alpha = 120^o$.

Дальнейшее уменьшение линии наименьшего сопротивления (Wф) приведет к тому, что за пределами 2W (по радиусу) может сформироваться зона нерегулируемого дробления.

Тогда, учитывая все вышеизложенное размер образующейся фракции определится:

$$a = \frac{2\pi R_u}{N_u} \quad (10.8),$$

где α – размер кондиционного куска, м.

Найдя, N_i определяем радиус, R_u на котором образуется максимально допустимая фракция:

$$R_u = r_{см}\sqrt{\frac{10E}{N_u}+1} = r_{см}\cdot K \quad (10.9),$$

где $K = \sqrt{\frac{10E}{N_u}+1}$

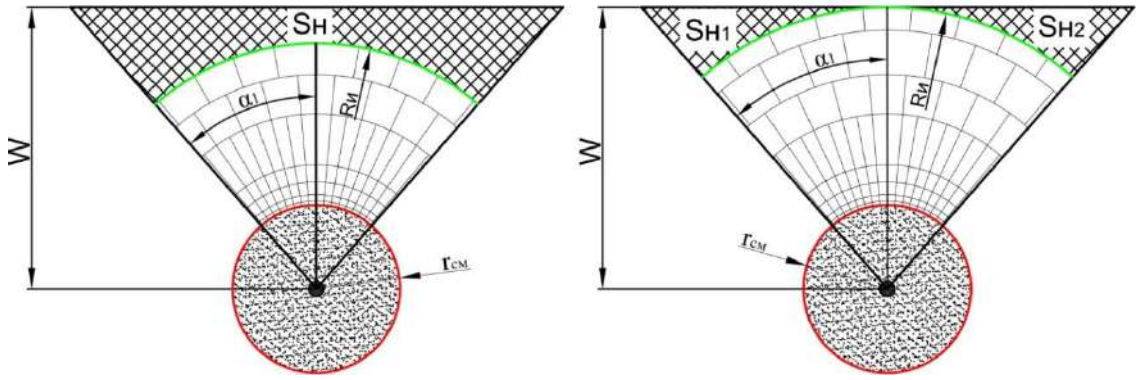
Прогнозирование качества дробления. Расчетные схемы определения максимально допустимой фракции

По факту для расчета выхода предельной фракции возможны следующие ситуации:

1. $R_u \le W$

1.1 $R_u < W$

1.2 $R_u = W$



а) при $R_u < W$ б) при $R_u = W$,

Рисунок 10.2 - Схема определения выхода предельной фракции, где $S_н$ - общая площадь предельной фракции ($S_н = S_{н1} + S_{н2}$)

$$S_н = W \cdot R_u \cdot \sin\alpha_1 - \frac{\pi \cdot R_u^2}{2 \cdot \alpha_1 / 360}; \quad (10.10)$$

или процент выхода предельной фракции определится:

$$N = \frac{S_н}{S_\Delta}\cdot 100,\% \quad (10.11).$$

$$S_\Delta = W \cdot R_u \cdot \sin\alpha_1 \quad (10.12)$$

2. $R_u > W$

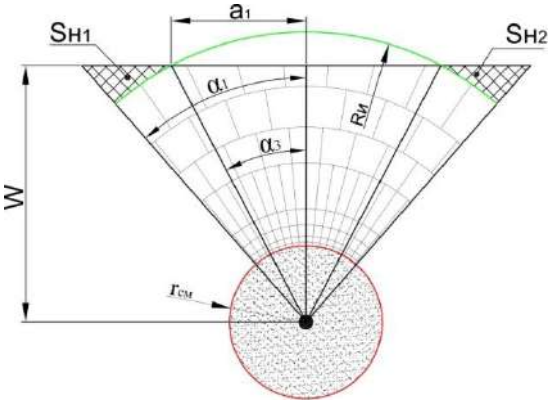


Рисунок 10.3 - Схема определения выхода предельной фракции при $R_u > W$

Тогда из математических преобразований получим:

$$\alpha_3 = ar\cos\frac{W}{R_u} \qquad (10.13)$$

$$S_{сегм} = \frac{\pi \cdot R_u^2}{2 \cdot \alpha_3 / 360} - S_{\Delta 1} \qquad (10.14),$$

где $S_{сегм}$ - площадь сегмента

$$S_{\Delta 1} = 0{,}5 \cdot W \cdot a_1 = W \cdot R_u \cdot \sin\alpha_3 \qquad (10.15),$$

тогда $S_{сегм} = \frac{\pi \cdot R_u^2}{2 \cdot \alpha_3 / 360} - W \cdot R_u \cdot \sin\alpha_3$

$$S_2 = \frac{\pi \cdot R_u^2}{2 \cdot \alpha_1 / 360} - S_{сегм} \qquad (10.16),$$

где S_2 - площадь габаритной фракции

$$S_н = S_\Delta - S_2 \qquad (10.17).$$

Выход предельной фракции определяется:

$$N = \frac{S_н}{S_\Delta} \cdot 100 = \frac{S_\Delta - S_2}{S_\Delta} \cdot 100,\% \qquad (10.18).$$

С целью проверки полученной закономерности были взяты результаты экспериментов [64] со следующими данными (изменялся диаметр скважин; плотность их заряжания и линия наименьшего сопротивления).

Обобщение результатов исследований в разделе 10

Определен основной критерий качества разрушения горной породы взрывом - выход негабаритной (максимально допустимой) фракции. Определены две возможные схемы дробления в результате воздействия на массив энергии взрыва. Установлены возможные модели нахождения выхода предельной фракции.

При сравнении экспериментальных данных с проведенными теоретическими исследованиями в качестве показателя оценки полученной модели был рассчитан коэффициент детерминации (надежности) [68], который составил 75-79%, что позволяет прогнозировать выход негабарита (размер некондиционного куска составил 300 мм.) для заданных горно-геологических условий производства взрывных работ с достаточно высокой точностью.

Заключение

Исследованы особенности кинетики и механизма образования и агрегативной устойчивости наночастиц Au, Pt в присутствии сторонних ионов (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Показано, что в отличие от ионов Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, вызывающих агрегацию частиц на промежуточных стадиях процесса цитратного восстановления $AuCl_4^-$- и $PtCl_6^{2-}$-ионов, ионы Cu^{2+} ускоряют нуклеацию и рост наночастиц Au, сопровождающиеся образованием сплавных частиц Au_xCu_y с участием комплексов Cu(I) с продуктами декарбокислирования цитрата. В отличие от систем с золотом, внесение ионов Cu^{2+} замедляет и делает невозможным восстановление Pt из H_2PtCl_6.

2. Разработана методика получения твердых экстрагентов (ТВЭКС), селективных для извлечения скандия, пропиткой полистирола, сшитого дивинилбензолом, трибутилфосфатом и молекулярным йодом. Получены данные по селективному извлечению хлорида скандия из растворов сложного состава. Металл извлекается с высокой эффективностью из водных растворов, содержащих высаливатели – хлориды слабо сорбирующихся металлов. Его десорбция достигается обработкой сорбента водой.

3.Создана математическая модель противоточных экстракционных каскадов разделения РЗМ, систем их контроля и управления при использовании смесей бинарных экстрагентов на основе ЕНЕНРА, DEHPA и ТОА: предложены алгоритмы расчета массопереноса для отдельных ступеней и общей модели противоточных экстракционных каскадов. Установлено, что для выделения в индивидуальном виде наиболее востребованных РЗМ легкой и средней групп необходима система из 10 противоточных экстракционных каскадов с общим числом 300 ступеней разделения.

4. Исследованы процессы растворения аффинированного родия и родиевой пластинки в кислых растворах с добавками окислителей в гидротермальных автоклавных условиях. Изучено влияние температуры, дисперсности, окислителя, продолжительности на глубину перевода родия(0) в раствор. Установлено, что количественное растворение родия (0) достигается в смеси хлороводородной и бромоводородной кислот в присутствии диоксида марганца при 200°С в автоклавах. Полученные результаты могут быть использованы как для аналитического определения родия, так и в технологии переработки родийсодержащего сырья и синтезе комплексных соединений родия.

5. Изучена экстракция палладия из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты, установлен механизм экстракции палладия и показано, что экстракционные системы дисульфида в смеси с ТОА характеризуются быстрой кинетикой, высокой селективностью и могут быть использованы при извлечении палладия из различных промышленных растворов сложного состава, в том числе, из растворов выщелачивания отработанных катализаторов. Найдены условия реэкстракции металла из органической фазы.

6. Исследован процесс получения нанопорошков алюмо-иттриевого граната, легированного ионами лантана (система 1), эрбия и железа (система 2) с использованием метода реакционно-анионообменного осаждения металлов в

присутствии анионита АВ=17-8. Определено, что внедрение лантана и эрбия(в интервале концентраций 2,5 – 5 мас. %) в кристаллическую решетку алюмо-иттриевого граната вызывает эффект структурного подавления, что усложняет взаимодействие гидроксидов иттрия и алюминия. При увеличении концентраций лантана и эрбия, а также в случае изоморфного замещения ионов алюминия на Fe^{3+} формируются фазы полного замещения состава $La_{10}Al_4O_{21}$ и $Er_3Fe_5O_{12}$ (Y_3–x$Er_x$$Al_5$-y$Fe_y$$O_{12}$ → $Er_3Fe_5O_{12}$; при x → 3; y → 5). Установлено, что природа противоиона анионита, не изменяя состава полученных продуктов, в значительной степени влияет на их выход. Так, в случае использования анионита в гидроксидной форме выход не превышает 70 мас.%, в то время как для карбонатной формы сорбента достигается практически полное (более 99 мас.%) осаждение.

Таким образом, вследствие эффекта структурного подавления реакционно-ионообменный процесс не является перспективным для получения алюмо-иттриевого граната, легированного лантаном и эрбием. Однако он может быть использован для получения монофазных перовскита $La_{10}Al_4O_{21}$ и граната $Er_3Fe_5O_{12}$, представляющих интерес для создания оптических, магнитных и полупроводниковых устройств.

7. Исследована динамика каталитических и физико-химических свойств металл-оксидных систем на основе диоксида циркония. Из совокупности данных по динамике кинетических характеристик и состоянию поверхностного слоя Pt/WOx/ZrO_2 катализаторов следует, что причиной изменения каталитических свойств является «выключение» активных центров с высокой кислотностью вследствие восстановления вольфрама и блокирования продуктами уплотнения в условиях реакционной среды.

8. Изучены физико-химические и технические свойства пеков, полученных из углей методом термической экстракции. Выявлены особенности химического, молекулярного состава, структурных и технических свойств полученных пеков. Исследование коксопековых композитов показало перспективность экстрактивных пеков как связующих материалов. Отмечено низкое содержание бенз(а)пирена в полученных образцах.

9.Получены и охарактеризованы методом ИК спектроскопии гуминовые кислоты, модифицированные азотистыми группами, позволяющие получать золотосодержащие растворы до более чем 30 мг/л. Определено влияние на выщелачивание золота узких фракций гуминовых кислот, при этом по интенсивности выщелачивания их можно расположить в следующем порядке значений pH 4.6 > 5.6 > 3.6 > 2.5. Установлена зависимость связывания гуминовыми кислотами золота при изменении pH, позволяющая судить о наличии как минимум двух форм нахождения золота: связанного и не связанного с органикой. Установлено, что в продуктивных растворах не связанного с гуминовыми кислотами золота около 20 %.

10. Определен основной критерий качества разрушения горной породы взрывом - выход негабаритной (максимально допустимой) фракции. Определены две возможные схемы дробления в результате воздействия на массив энергии взрыва. Установлены возможные модели нахождения выхода предельной фракции. При сравнении экспериментальных данных с проведенными теоретическими

исследованиями в качестве показателя оценки полученной модели был рассчитан коэффициент детерминации (надежности), который составил 75-79%, что позволяет прогнозировать выход негабарита (размер некондиционного куска составил 300 мм.) для заданных горно-геологических условий производства взрывных работ с достаточно высокой точностью.

Список использованных источников

1. Mikhlin Yu., Likhatski M., Karacharov A., Zaikovski V. and 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.
2. Mikhlin Yu.L., Karacharov A.A., Likhatski M.N., PodlipskayaT.Yu., Zubavichus Ya., Veligzhanin A., Zaikovski V. Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles: new insights into the nucleation and crystal growth mechanisms // J. Colloid Interf. Sci. - 2011. - V.362. - P.330-336.
3. Mikhlin Yu.L., Karacharov A.A., Likhatski M.N., Podlipskaya T., Zizak I. Direct observation of liquid pre-crystallization intermediates during the reduction of aqueous tetrachloroaurate by sulfide ions // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2014. - V. 16. - P. 4538–4543.
4. Likhatski M., Karacharov A., Kondrasenko A., Mikhlin Yu. On a role of liquid intermediates in nucleation of gold sulfide nanoparticles in aqueous media // Faraday Discuss. - 2015. - V. 179. - P. 235-245.
5. Georgiev P., Simeonova P., Chanachev A., Mihaylov L., Nihtianova D., Balashev K. Acceleration effect of copper(II) ions on the rate of citrate synthesis of gold nanoparticles // Coll. Surf. A.: Phys. Chem. Eng. Asp. - 2016. - V. 494. - P. 39-48.
6. Патент РФ 2590550. Способ извлечения скандия из хлоридных растворов / Кузьмин В.И. , Кузьмина А.А. Опубл. 10.07.2016. - Бюл. № 19.
7. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода // Химическая технология. - 2017. - №1. –С. 29-35.
8. 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.
9. Патент РФ №2624314. Способ извлечения скандия из хлоридных растворов / Кузьмин В.И. , Кузьмина А.А. Опубл. 03.07.2017. - Бюл. №19.
10. 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. Отчет промежуточный за 2018 год. АААА-Б19-219021990042-5 (раздел 3).
11. Saguru C., Ndlovu S., Moropeng D. A review of recent studies into hydrometallurgical methods for recovering PGMs from used catalytic converters // Hydrometallurgy. - 2018. - V.182. - P. 44-56.
12. Воинов В. Н., Коник К. П., Кузас Е. А., Лобко С. В. Показатели технологии электрохлорирования порошка родия // Цветные металлы. - 2016. - № 9. - С. 57–62.
13. Лобко С. В., Кузас Е. А., Набойченко С. С., Воинов В. Н. Электрохлорирование вторичного сырья, содержащего благородные металлы с использованием объёмного токоподвода // Цветные металлы. - 2017. - № 3. - С. 45–49.
14. Harjanto S., Cao Y., Shibayama A., Shibayama A., Naitoh I., Nanami T., Kasahara K., Fujita T. Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions // Materials Transactions. - 2006. - V.47. - №1. P.129-135.
15. Борисов Р. В., Белоусов О.В. и др. Особенности растворения высокодисперсных порошков иридия в кислых средах //ЖСФУ. Химия. - 2017. - Т10. - №3. С. 325–332.
16. Белоусов О. В., Дорохова Л.И., Чмышкова Т.И., Жижаев А.М. Автоклавное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд // Цветные металлы. - 2005. - № 3. - С. 13-15.
17. Беляев В. Н., Владимирская И. Н., Колонина Л. Н., Ковалев Г.Г., Кузнецов Л.Б., Ширяева О.А. Вскрытие платиносодержащих материалов хлорированием в замкнутых системах // ЖАХ. - 1985. - Т. 40. - № 1. - С. 135-140.
18. Гильберт Э.Н., Шабанова Л.Н., Коваленко Н.Л., Бухбиндер Г.Н., Солдатенко Г.Г., Кабаева В.А.// Унифицированный химико-атомно-эмиссионный метод определения благородных и цветных металлов в промышленных материалах // ЖАХ. - 1991. - №7. - С. 1391-1402.
19. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Иртюго Л.А. Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона // ЖФХ. - 2014. - Т.88. - №10. - С.1542-1548.

20. Pesic B., Sergent R. H. Reaction mechanism of gold dissolution with bromine // Metallurgical and Materials Transactions B. - 1993. - V.24. - №.3. - P. 419-431.
21. Paiva A.P. Recovery of Palladium from Spent Catalysts // Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. - 2018. – C. 2063-2073.
22. Albazi S. J., Freiser H. Mechanistic studies on the extraction of palladium with dioctyl sulfide // Solvent Extr. Ion Exch. – 1987. – V.5, №2 – P. 265 – 275.
23. Zh. Cheng, H. Yang, L. Yu. Saturation magnetic properties of $Y_{3-x}Re_xFe_5O_{12}$(Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La) nanoparticles grown by a sol–gel method // J Mater Sci: Mater Electron. - 2008. - № 19. - P. 442–447.
24. M. Ristic, I. Czako-Nagy, S. Popovic,et al. Characterization of oxide phases formed during the synthesis of $Er_3Fe_5O_{12}$ // Journal of Molecular Structure. - 1997. - N.410-411. - P. 281-284.
25. Opuchovic, A. Kareiva, K. Mazeika, D. Baitrunas. Magnetic nanosized rare earth iron garnets $R_2Fe_5O_{12}$ Sol- gel fabrication, characterization and reinspection // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. -N.422. - P. 425–433.
26. Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L.Bulk and surface characterization and isomerization activity of $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ catalysts of different preparations // Reac. Kinet. Mech. Cat. − 2014. − Vol. 113. − P. 69-84.
27. Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N. The catalytic properties of tungstated zirconiain *n*-heptaneis omerization // Petr. Chem. − 2012. − Vol. 52, No 2. − P. 86-90.
28. Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Solovyov L.A. Structural properties and state of the surface layer of zirconium dioxide modified by tungstate anions // Russ. J. Phys. Chem. A. − 2012. − Vol. 86. − P. 1614-1617.
29. Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I. Textural properties and crystalline structure of tungstated zirconia, a catalyst for isomerization of lower alkanes // Petr. Chem. − 2012. −Vol. 52, No5. − P. 341−345.
30. Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Pavlenko N.I., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S., Perminov N.V. Thermal dissolution of GZ coalin the environmento fvarious paste formingagents [inRussian] // Khimiya Tverdogo Topliva.–2018.− No. 5. −P. 20-26.
31. Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Buryukin F.A., Kuznetsova L.I., Kamenskiy E.S., Kolesnikova S.M. Thermal Dissolution of Coal in Industrial Solvents // Coke and Chemistry. 2019. − Vol. 62. No. 1.− P. 12–17.
32. Kuznetsov P.N, Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Kolesnikova S.M., Kamenskiy E.S., Pavlenko N.I., Fetisova O.Yu. Thermal Dissolution of Different-Ranked Coals in the Anthracene Fraction of Coking Tar // Coke and Chemistry. 2019. V.62, No.4. -P. 150–157.
33. Mpinga C. N., Eksteen J. J., Aldrich C. and Dyer L. Direct leach approaches to platinum group metal (PGM) ores and concentrates, J. Min. Eng. – 2015 - Vol. 78. - P. 93-113.
34. Aylmore M. G. Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores, Gold Ore Processing - 2016. - P. 501-541.
35. Бахир В. М., Бучихин Е. П., Нестеров К. Н., Пальваль И. А. Переработка хвостов обогащения россыпных месторождений золота (черных шлихов) йод-йодидными растворами // Золотодобыча. - 2018. - № 4. - С. 10 – 15.
36. Аренс В.Ж., Гридин О.М., Крейнин Е.В., Небера В.П. Фазлулин М.И., Хрулёв А.С., Хчеян Г.Х. Физико-химическая геотехнология. / М.: МГГУ. - 2010. - 575 с.
37. Минеев Г. Г. Биометаллургия золота / М.: Металлургия, 1989. — 160 с.
38. Минеев Г. Г., Панченко А. Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / М.: Металлургия. - 1994. - 240 с.
39. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дис. … д-ра хим. наук. - М. - 2000. - 359 с.
40. Мальцева Е. В. Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каустобиолитов, и их взаимодействие с биоцидами: дис. … канд. хим. наук. – Томск - 2010. - 127 с.
41. Куликова Н. А. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: дис. … д-ра биол. наук. - М. - 2008. - 302 с.
42. Лиштван И. И., Капуцкий Ф. Н., Янута Ю. Г., Абрамец А. М., Монич Г. С., Навоша Ю. Ю., Стригуцкий В. П., Глухова Н. С., Алейникова В. Н. Гуминовые кислоты. Спектральный анализ и структура фракций // Вестн. БГУ. Сер. Химия. Биология. География. - 2012. - № 1. -С. 18-23.
43. Klučáková M. and Nováčková K. Comparison of thermal and chemical stability of Cu-humic complexes, J. of Soils Sediments – 2014. - Vol. 14. - P. 360 – 367.
44. Zhong T., Qu Y., Huang, S., Li F. Electrochemical studies of cytochrome c on gold electrodes with promotor of humic acid and 4-aminothiophenol, Microchim Acta – 2007. - Vol. 158. - P. 291-297.

45. Lesnichaya M. V., Aleksandrova G. P., Dolmaa G. Sapozhnikov A. N., Nomintsetseg B., Sukhova B. G., Regdel D., Trofimova B. A. Features of gold nanoparticle formation in matrices of humic substances of different origin, Dokl Chem – 2015 - Vol. 460 - No. 13. - P. 13-16.
46. Баскаков С. А., Лобач А. С., Васильев С. Г., Дремова Н. Н. Особенности высокотемпературной карбонизации гуминовых кислот и композита гуминовых кислот с оксидом графена // Химия высоких энергий. - 2016. - Т. 50, № 1. - С.46- 53.
47. Минеев Г. Г., Жучков И. А., Пунишко О. А., Минеева Т. С., Аксенов А. В. Биометаллургические и химические методы извлечения золота и серебра из нетрадиционных руд, концентратов и техногенного сырья // Цв. металлургия. - 2005. - № 2. -С. 8 – 16.
48. Ненахов Д. В., Котов В. В., Стекольников К. Е., Селеменев В. Ф., Карпов С. И., Лукин А. Н. Определение состава препаратов гуминовых кислот различной чистоты методами спектроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2009. - Т. 9, вып. 5. - С. 665-670.
49. Пурыгин П. П., Потапова И. А., Воробьев Д. В. Гуминовые кислоты: их выделение, структура и применение в биологии, химии и медицине. // Самара: СГМУ. http://www.sworld.com.ua/simpoz3/92.pdf.
50. Карпюк Л. А., Калакин А. А., Перминова И. В., Пономаренко С. А. Получение метоксисильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана // Вестн. МГУ, Сер. 2. Химия. - 2008. - Т. 49, № 6. - С. 395-402.
51. Королев А. Н., Лещенко Л. А. Фракционирование гуминовых и гиматомелановых кислот почв // Научно-методический электронный журн. “Концепт”. http://e-koncept.ru/2014/54515.htm.
52. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. // М.: МГУ, 1990. —326 с.
53. Орлов Д. С., Розанова О. Н., Матюхина С. Г. Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот // Почвоведение. - 1962. - № 1. - С. 17-25.
54. Аввакумова Н. П.,М.А. Кривопалова, А.В. Жданова, М.Н. Глубокова,И.В. Фомин, Е.Е. Катунина. Природа защитного действия гуминовых веществ различного генезиса. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2012. - - Том 14, № 1(8). - С.- 2104–2107.
55. Дударчик В.М., Смычник Т.П., Скаковский Е.Д. Исследование фракций торфяных гуминовых кислот и продуктов их деструкции методом 1 Н ЯМР- спектроскопии. // Хим. Тверд. Топл. – 1997. - Т.5. - С.96-101.
56. Новикова Л.Н., Эрдэничимэг Р., Доржиева С. Г., Ариунаа А., Дашхорол Ж., Базарова Ж. Г. Элементный состав гуминовых веществ угля месторождения Улаа-Овоо // Вестник Бурятского Государственного Университета. Химия. Физика. -2016. - № 1. - С. 3-10.
57. Vlassopoulos, D., Wood, S.A. and Mucci, A. Au speciation in natural waters II. The importance of organic complexing: Experiments with some simple model ligands // Geochim. Cosmochim Acta. . – 1990. - Vol. 54. - P. 1575-1586.
58. Pokrovski G. S., Akinfiev N. N., Borisova A. Y., и др.. Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth’s Crust // Geological Society, London, Special Publications. -2014. -P. 9–70.
59. Bin Xu, Yongbin Yang, Qian Li, Tao Jiang, Xi Zhang, Guanghui Li. Effect of common associated sulfide minerals on thiosulfate leaching of gold and the role of humic acid additive //Hydrometallurgy. - 2017. - Vol. 171. - P. 44–52.
60. Лиштван И. И., Стригуцкий В. П., Янута Ю. Г., Абрамец А. М., Навоша Ю. Ю., Глухова Н. С., Алейникова В. Н. Трансформация систем полисопряжения гуминовых кислот в процессе метаморфизма каустобиолитов // Химия твердого топлива. - 2012. - № 3. - С. 14-19.
61. Лиштван И. И., Капуцкий Ф. Н., Абрамец А. М., Янута Ю. Г., Монич Г. С., Алейникова В. Н., Глухова Н. С. Фракционирование гуминовых кислот как метод получения стандартизованных гуминовых материалов // Вестн. БГУ. Сер. Химия. Биология. География. - 2012. - № 2. - С. 7-11.
62. Мосинец В.Н., Абрамов А.В. Разрушение трещиноватых и нарушенных горных пород // М.: Недра. – 1982 – 248 с.
63. Миндели Э.О. Разрушение горных пород // М. : Недра. - 1974 – 600 с.
64. Дубынин Н.Г., Рябченко Е.П. Отбойка руды зарядами скважин различного диаметра // Новосибирск : Наука. - 1972 – 136 с.
65. Покровский Г.И. Взрыв. // М. : Недра. - 1980 – 190 с.
66. Андриевский А.П., Зуев А.Е. К вопросу о дроблении массива взрывом колонкового заряда // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2.
67. Андриевский А.П. Новые теория и технологии взрывных работ на горнорудных предприятиях // LAP LAMBERT Academic Publishing is a trademark of: AV Akademikerverlag GmbH &Co.KG, Germany, ISBN: 978-3-659-36033-6 - 2013 – 270 с.
68. Лукашевич В.В. Управление персоналом: Учеб.пособие для средних профессиональных учебных заведений // М.: ЮНИТИ-ДАНА -2004. – 255 с.

<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 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

<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
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0032
№ ИКРБС АААА-Б20-220020490016-0

Научный руководитель проекта: д.х.н. Н.В. Чесноков

Цели проекта: Установление закономерностей, связывающих изменение химического состава и структурной организации природного твердого органического сырья при его активирующих обработках с выходом, составом и свойствами продуктов его последующих термохимических и каталитических превращений, Разработка на этой основе более эффективных, чем известные, процессов получения продуктов, востребованных для космических приложений, в медицине, ветеринарии, сельском хозяйстве, биологически активных соединений, сорбентов, гуминовых веществ, органоминеральных удобрений.

Задачи НИР по проекту в 2019 году: Создание фундаментальных основ процесса комплексной переработки коры пихты с получением таннинов и проантоцианидинов, нанопористых углеродных сорбентов, энтеросорбентов, органических и углеродных аэрогелей, органоминеральных удобрений пролонгированного действия, разработка методов синтеза новых биодеградируемых сополимеров на основе ангеликалактона и капролактама и полимеров на основе диванилина.

Основные результаты исследований, полученные в 2019 году:

Оптимизированы условия процесса водно-этанольной экстракции биологически активных проантоцианидинов из коры пихты. Методами УФ, ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что выделенные проантоцианидины в основном состоят из процианидина и продельфинидина.

Предложен метод получения эффективных углеродных энтеросорбентов термощелочной активацией коры пихты. Установлено, что энтеросорбент,

полученный в оптимальных условиях, значительно превосходит промышленный уголь активированный по скорости сорбции маркерных веществ (йода, метиленового синего и витамина B_{12}) и по сорбционной емкости.

Предложено использовать для получения полимерных гелей, новый возобновляемый источник полифенольных соединений – таннины коры пихты. Органические ксерогели термически стабильны вплоть до температуры 295 °С и проявляют устойчивость к воспламенению на воздухе при температурах до 600°С. Благодаря этим свойствам, они могут найти применение в качестве термо- и огнезащитных материалов.

Карбонизацией органических ксерогелей из таннинов пихты получены углеродные ксерогели с удельной поверхностью 483–524 $м^2/г$, которые могут использоваться в качестве сорбентов и носителей катализаторов.

Предложен способ получения органоминерального удобрения с повышенной водостойкостью, основанный на пропитке коры пихты раствором минеральных компонентов. Выявлена способность удобрения к медленному удалению минеральных компонентов водой в течение 30 суток, что определяет эффект его пролонгированного действия. Эксперименты по проращиванию семян пшеницы сорта «Новосибирская 15» показали ростостимулирующее действие органоминерального удобрения на основе коры пихты.

Впервые предложено осуществлять комплексную переработку коры пихты путем интеграции оптимизированных процессов экстракции биологически активных веществ и переработки твердого остатка коры в энтеросорбенты, нанопористые углеродные материалы и органоминеральные удобрения пролонгированного действия. Последовательной экстракцией пихты гексаном и водой получают 2,5 вес.% пихтового масла, 6,0 вес.% пихтового бальзама и 0,38 вес.% проантоцианидинов. Энтеросорбенты, полученные обработкой проэкстрагированной коры пихты 1,5 % NaOH могут использоваться для профилактики и лечения генерализованных кишечных инфекций животных. Нанопористые углеродные сорбенты, полученные карбонизацией и щелочной активацией проэкстрагированной коры пихты, по своим свойствам аналогичны промышленному активированному углю медицинского назначения.

Впервые получены серии биодеградируемых сополимеров путем анионной сополимеризации ε-капролактама с α-ангеликалактоном и полиангеликалактоном. Свойства полученных сополимеров зависят от их состава: увеличение доли звеньев ε-капролактама в сополимере приводит к повышению прочностных свойств и снижению эластических свойств и водопоглощения.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Оптимизация процесса выделения биологически активных и других востребованных экстрактивных веществ из коры пихты и идентификация их состава

Ответственный исполнитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Введение

Олигомерные проатоцианидины – одни из самых интересных и важных для человека представителей растительных полифенольных соединений [1]. Главное отличие проантоцианидинов от остальных полифенольных соединений в том, что они составляют основную (до 80 %) часть потребляемых человеком биофлавоноидов. Ими богаты многие растения, фрукты и натуральные напитки [2]. Согласно статистическим данным, ежедневное потребление биофлавоноидов с растительной пищей в европейских странах достигает 1.5 г [3]. Основную часть от этого количества составляют проантоцианидины и их мономерные звенья – катехины и эпикатехины. Важность проантоцианидинов как компонента здорового питания обусловила выделение очищенных комплексов проантоцианидинов в качестве биологически активных добавок к пище.

Проантоцианидины существуют в виде растворимых в воде олигомеров, содержащих от 2 до 6 катехиновых единиц, а также в виде нерастворимых в воде полимеров со степенью порлимеризации от 7 и выше, которые представляют собой основную (80 %) часть проантоцианидиновых комплексов [2,3]. Наиболее широко в пищевых продуктах растительного происхождения распространены димерные проантоцианидины. Помимо димерных проантоцианидин

ов, известны также димерные продельфинидины [1–3].

Проантоцианидины представляют значительный интерес для современной медицины как группа биологически активных веществ обладающих разнообразной фармакологической активностью: антиоксидантной, противовоспалительной, антиаритмической и гипотензивной [4–6]. В последнее время в качестве антиоксидантов успешно применяются комплексы олигомерных проантоцианидинов (КОПЦ). Источниками промышленного получения КОПЦ являются косточки винограда (*Vitis vinifera*) и кора сосны [4,7–9]. КОПЦ получаемый из коры сосны в отличие от получаемого из косточек винограда, более стабилен по своему составу, так как для производства используется сырье одного вида и один способ извлечения [4]. В настоящее время кора сосны является основным источником получения проантоцианидинов. Выпускаются препараты под названием «Пикногенол» и «Энзогенол». Пикногенол получают экстракцией коры сосны водой с последующей очисткой водного экстракта органическими растворителями, а энзогенол – экстракцией коры сосны только водой. Выход пикногенола составляет 0,2–0,3 %, а энзогенола – 0,5 % [9].

Целью данной работы являлось изучение возможности выделения проантоцианидинов из коры пихты и изучения их состава.

Обсуждение результатов

Выделение проантоцианидинов из коры пихты проводили водой и водно-спиртовыми растворами. Данные о влиянии концентрации этанола в водно-этанольной смеси на выход экстрагируемых из коры пихты проантоцианидинов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние концентрации этанола в водно-этанольной смеси на выход проантоцианидинов из коры пихты

Концентрация этанола, %				
0	5	10	15	20
Выход проантоцианидинов, % от массы а.с. коры				
0,32–0,33	0,33–0,34	0,34–0,36	0,36–0,38	0,37–0,38

Как следует из полученных данных, при увеличении концентрации этанола в смеси до 15 %, выход проантоцианидинов увеличивается с 0.33 до 0.38 мас. %. При дальнейшем повышении концентрации этанола выход проантоцианидинов не увеличивается. Однако при концентрации этанола более 20 % увеличивается суммарный выход экстрактивных веществ за счет дополнительного извлечения высокомолекулярных полифенолов. Дополнительно извлекаемые полифенолы удаляются в процессе очистки проантоцианидинов при насыщении экстракционного раствора хлоридом натрия, что не влияет на выход проантоцианидинов.

Изучение полученных из коры пихты проантоцианидинов проводилось с помощью методов УФ, ИК и ^{13}С ЯМР спектроскопии.

Проведён сравнительный анализ ИК спектров проантоцианидинов выделенных из коры пихты (рис. 1) и проантоцианидинов из коры сосны обыкновенной [7], а также спектров проантоцианидинов, описанных в работах [10, 11].

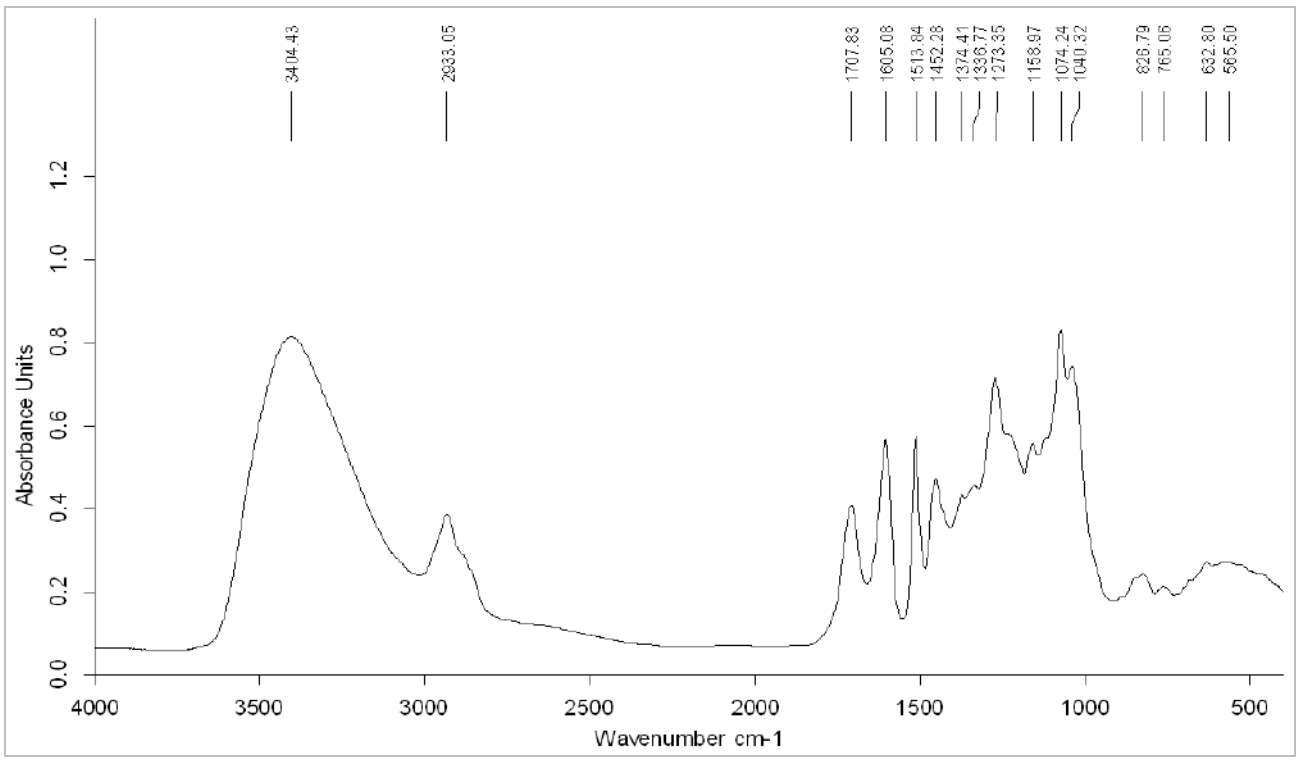


Рисунок 1 – ИК спектр проантоцианидинов выделенных из коры пихты водой

В ИК спектре проантоцианидинов из коры пихты (рис. 1) присутствуют все полосы поглощения характерные для проантоцианидинов коры сосны в области 3400–3385, 1612–1607, 1522–1514, 1451–1448, 1350–1337, 1285–1273, 1158–1105, 1074–1067, 825–818, 777–766 $см^{-1}$ [7]. Единственное отличие ИК спектра проантоцианидинов из коры пихты – это появление полосы поглощения в области 1707 $см^{-1}$ характерной для карбонильной группы галловой кислоты [10,11].

ИК спектры проантоцианидинов, выделенных водой и 15 % водно-этанольным раствором идентичны.

Анализ ^{13}C ЯМР спектров проантоцианидинов коры пихты проведён с использованием литературных данных для проантоцианидинов коры сосны и другого сырья [7,9,10]. В ^{13}C ЯМР спектре проантоцианидинов коры пихты (рис. 2) присутствуют сигналы всех атомов углерода, характеризующих основную структуру флавоноида.

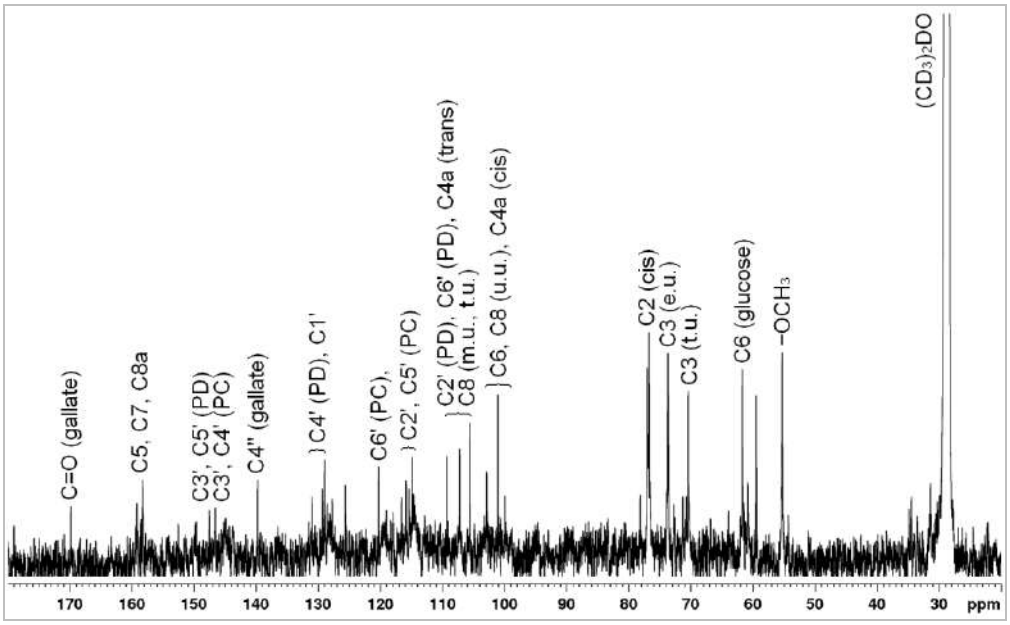


Рисунок 2 – ^{13}C ЯМР спектр проантоцианидинов, выделенных из коры пихты (PC – процианидины, PD – продельфинидины, m.u. – среднее звено, t.u. – концевое звено, e.u. – удлиняющее звено, u.u. – верхнее звено)

Положения сигналов атомов углерода в 13C ЯМР спектре проантоцианидинов, выделенных из коры пихты соответствуют литературным данным, приведенным для проантоцианидинов коры сосны [7,8]. В области 169.9 м.д. присутствует сигнал атома углерода сложноэфирной группы (–O–C=O) галлокатехина. В области 158–159 м.д. сигналы атомов углерода C5, C7 кольца A. Сигналы при 116 м.д. (C2′, C5′), 120 (C6′) и 146 м.д. (C3′, C4′) принадлежат кольцу B. Сигналы атомов углерода кольца B для процианидина и продельфинидина в спектре ^{13}C ЯМР трудноразличимы и находятся в области 145 для процианидина и в области 146 м.д. для продельфинидина. В области 76–85 м.д. находятся сигналы атомов углерода 1,3-цис и 2,3-транс изомеров проантоцианидинов. По данным приведённым в работе [8], сигнал атома углерода в области 56.8 м.д. принадлежит атому углерода метоксильной группы ($–OCH_3$), а в

области 62.1 м.д. – атому углерода С6 глюкозного остатка. Наличие сигнала атома углерода метоксильной группы в области 56.8 м.д. в ^{13}С ЯМР спектре проантоцианидинов коры пихты указывает на присутствие в составе проантоцианидинов флавоноида пропетунидина, что согласуется с данными приведёнными в работе [12].

В работах посвященных изучению проантоцианидинов коры сосны показано, что состав флавоноидов может быть определён методом УФ спектроскопии видимой области [7,8,10]. Известно, что проантоцианидины, обработанные соляной кислотой в спиртовой среде превращаются в красные антоцианидины [7,8]. В работе [8] показано, что изменение максимумов поглощения между 540 и 550 нм обусловлено изменением соотношения концентраций дельфинидин/циандин. При соотношении концентраций цианидин/ дельфинидин в растворе равном 1:1, максимум поглощения составляет 550 нм, при уменьшении концентрации дельфинидина в смеси максимум поглощения смещается к 540 нм. Максимум поглощения при λ = 550 нм, наблюдаемый в спектре антоцианидинов коры пихты (рис 3а), указывает на то, что процианидины и продельфинидины находятся в соотношении близком 1:1. Используя колоночную хроматографию удалось разделить полученные антоцианидины на цианидин и дельфинидин. УФ спектр цианидина имеет максимум поглощения в видимой области λ_{max} = 546 нм (рис. 3б), а дельфинидина – λ_{max} = 556 нм (рис. 3в).

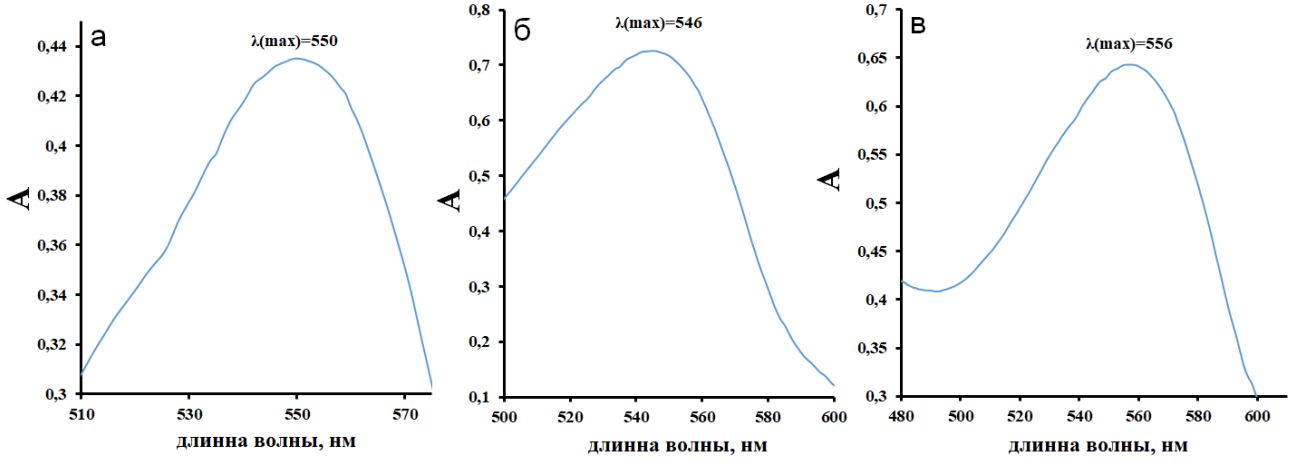


Рисунок 3 – УФ спектры: смесь цианидина с дельфинидином (а), цианидин (б), дельфинидин (в)

Выводы

Впервые установлена возможность выделения биологически активных проантоцианидинов из коры пихты с выходом 0,38 %. Этот выход сопоставим с выходом получаемых из коры сосны БАД «Пикногенол» и «Энзогенол». Методами УФ, ИК, ^{13}С ЯМР спектроскопии установлено, что проантоцианидины пихты, в основном, состоят из процианидина и продельфинидина и по своему химическому составу близки к проантоцианидинам, выделяемым из различных видов чая. В отличие от проантоцианидинов из коры сосны, проантоцианидины из коры пихты содержат остатки галловой кислоты.

Раздел 2. Исследование строения и свойств пористых материалов, полученных из коры пихты

Ответственный исполнитель к.х.н. Н.М. Микова

Введение

Отходы древесной коры является дешевым и доступным сырьем для получения пористых углеродных материалов (активных углей), применяемых в процессах разделения и очистки жидких и газообразных сред [13,14].

Одним из направлений применения активных углей является энтеросорбционное удаление токсинов различной природы. Активные угли подтвердили свою эффективность при отравлениях и патологиях, осложненных интоксикациями [15,16]. Эффективность действия активных углей определяется величиной поверхности и характером пористой структуры, что делает актуальным разработку способов получения активных углей с регулируемым размером пор.

Перспективным способом получения пористых углеродных материалов из древесных отходов, позволяющим регулировать размеры и объемы микро и мезопор в широких пределах, является термохимическая активация в присутствии щелочных металлов [17–19]. Поскольку структура углеродных материалов зависит от природы исходного сырья, это необходимо учитывать при выборе условий их получения. Поэтому привлечение новых отходов биомассы для создания углеродных материалов, которые предполагается использовать в медицине и ветеринарии, требует комплексного изучения взаимосвязи условий получения, характера распределения пор по размерам и их сорбционных свойств.

Цель данной работы состояла в изучении влияния условий термощелочной активации коры пихты на параметры пористой структуры и сорбционные свойства получаемых пористых углеродных материалов.

Обсуждение результатов

Изучено влияние весового соотношения кора пихты/КОН на параметры пористой структуры получаемых углеродных материалов (табл. 2).

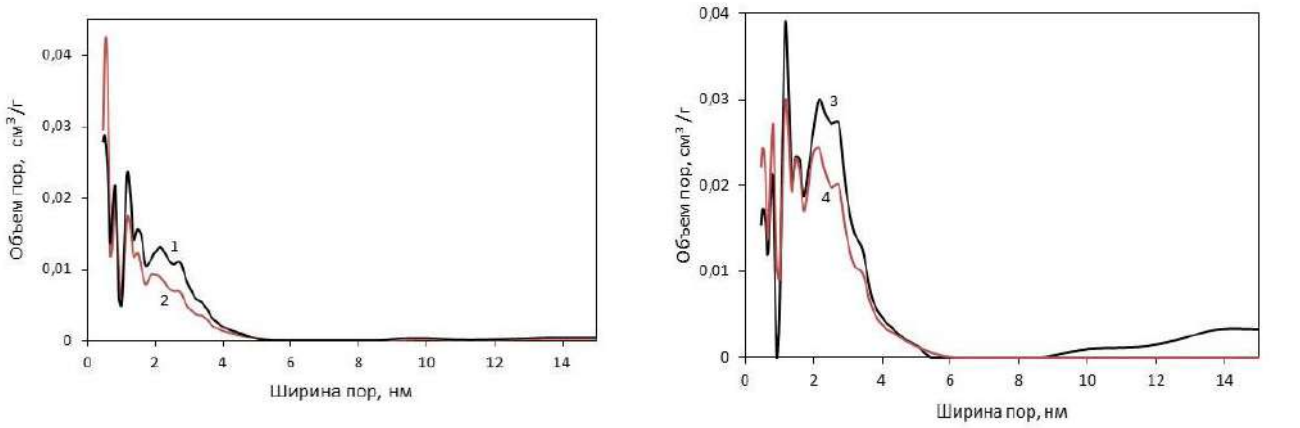
Таблица 2 – Параметры пористой структуры углеродных сорбентов, получаемых термощелочной активацией коры пихты (КП) при различном соотношении коры и КОН (КП:КОН)*

Углеродный сорбент	КП:КОН	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем микропор, $см^3/г$	Объем мезопор, $см^3/г$
КП-1	1:1	1063,2	0,47	0,08
КП-2	1:2	1141,9	0,49	0,13
КП-3	1:3	1391,5	0,56	0,25
КП-4	1:4	1389,1	0,59	0,14

** определены по методу БЭТ*

Наиболее высокая удельная поверхность углеродного сорбента достигается при соотношения КП:КОН, равном 1:3. Повышение этого соотношения до 1:4 приводит к незначительному увеличению объема микропор, но при этом объем мезопор уменьшается в 1,8 раз (табл. 2).

Варьирование соотношения коры и щелочи сопровождается изменением распределения пор по размерам получаемых углеродных сорбентах (рис. 4). Увеличение этого соотношения от 1:1 до 1:2 приводит к увеличению в сорбенте КП-2 объема микропор шириной 0,54 и 0,86 нм и к уменьшению объема микропор шириной 1,18 и 1,48 нм. Одновременно наблюдается уменьшение объема мезопор в этом образце по сравнению с образцом КП-1.



а б

Рисунок 4 – Распределение пор по размерам в углеродных сорбентах из коры пихты (получены методом DFT) в зависимости от соотношения коры и КОН (КП:КОН): а) 1 – КП:КОН=1:1; 2 – КП:КОН=1:2; б) 3 – КП:КОН=1:3; 4 – КП:КОН=1:4

Увеличение соотношения коры и щелочи до 1:3 позволяет существенно повысить объемы крупных микропор в образце КП-3 по сравнению с образцом КП-2. При этом для образца КП-3 было отмечено уменьшение объемов микропор размером от 0,46 до 0,68 нм и от 0,86 до 1,00 нм по сравнению с другими углеродными сорбентами. Повышение соотношения коры и щелочи до 1:4 сопровождается уменьшением объемов пор размером ≥ 1,09 нм в углеродном сорбенте КП-4 по сравнению с образцом КП-3 (рис. 1б). Данные, приведенные на рисунке 1 показывают, что отличительной особенностью углеродного сорбента КП-3 является наличие в его структуре мезопор размером ≥ 9,31 нм в количестве 0,015 $см^3$/г. Для образцов КП-1 и КП-2 объем пор вышеуказанного размера на порядок меньше (0,002 $см^3$/г), а в структуре КП-4 такие поры отсутствуют.

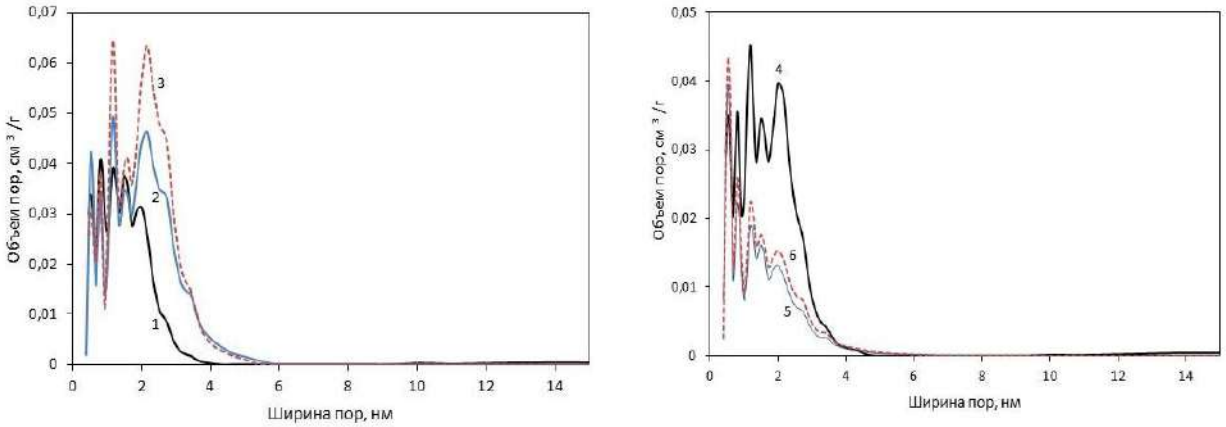
Термощелочная активация предварительно карбонизованной коры пихты позволяет получать углеродные сорбенты с существенно более развитой удельной поверхностью в сравнении с сорбентами из исходной коры (табл. 2 и 3). Наиболее высокая величина удельной поверхности, объем микро и мезопор имеет углеродный сорбент, полученный термощелочной активацией коры, карбонизованой при 400 °С. Повышение температуры карбонизации коры пихты до 700 и 800 °С нецелесообразно, поскольку это приводит к снижению удельной поверхности и объема мико- и мезопор.

Закономерности изменения распределения пор по размерам в структуре углеродных сорбентов, наблюдаемых при варьировании температуры предварительной карбонизации коры пихты, иллюстрирует рисунок 5.

Таблица 3 – Параметры пористой структуры углеродных сорбентов из предварительно карбонизованной коры пихты (ККП)*

Углеродный сорбент	Температура карбонизации, °С	Удельная поверхность, $м^2$ /г*	Объем микропор, $см^3$/г*	Объем $мезопор_р$, $см^3$/г*
ККП-1	300	1891,7	0,84	0,08
ККП-2	350	2048,8	0,93	0,17
ККП-3	400	2431,8	1,05	0,18
ККП-4	500	1960,9	0,86	0,10
ККП-5	700	1122,5	0,49	0,06
ККП-6	800	1235,9	0,54	0,07

* *определены по методу БЭТ*



а б

Рисунок 5 – Распределение пор по размерам в углеродных сорбентах из предварительно карбонизованной коры пихты (получены методом DFT) в зависимости от температуры:
а) 1– 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С; б) 4 – 500 °С; 5 – 700 °С; 6 – 800 °С.

Повышение температуры карбонизации от 300 до 400 °С приводит к увеличению в углеродных сорбентах объемов микропор шириной 1,18 и 1,59 нм. В сорбентах, полученных из коры, карбонизованной при 350 и 400 °С (ККП-2 и ККП-3) наблюдается увеличение размера мезопор до 5,45 – 5,88 нм. Образец ККП-2 отличает увеличение объема пор размером 0,54 нм (рис. 2а).

Повышение температуры карбонизации коры до 500 °С приводит к увеличению в углеродном сорбенте объема пор размером ≤ 0,64 нм, к уменьшению объемов пор размером от 0,68 до 4,66 нм и к появлению мезопор размером ≥10,06 нм. Применение более высоких температур карбонизации коры пихты (700 и 800 °С) приводит к существенному уменьшению объемов микро и мезопор (рис. 2б).

Минимальный размер пор, доступных для сорбции применяемых маркеров, был определен с учетом размеров молекул МС (0,47 х 0,84 х 1,60 нм [20]), йода (0,48 х 0,73 х 0,98 нм [20]) и витамина В12 (1,41 х 1,83 х 1,14 нм [21]).

Данные таблицы 4 показывают, что различия характера распределения пор для углеродных сорбентов, полученных при различных условиях, определяют различия их сорбционных свойств в отношении йода, МС и витамина B_{12}.

Таблица 4 – Объем микро- и мезопор разного размера в углеродных сорбентах из коры пихты

Углеродный сорбент	Размер пор, нм					Сорбция, A^{max}		
	0,73-1,86	0,86–1,86	1,48–1,86	2,00 – 2,95	3,18–5,88	J_2, г/г	МС, мг/г	B_{12}, мг/г
	Объем пор, $см^3/г$							
КП-1	0,19	0,15	0,05	0,07	0,02	1,63	289,9	38,3
КП-2	0,15	0,13	0,04	0,05	0,01	1,61	245,3	25,8
КП-3	0,24	0,22	0,09	0,16	0,05	1,92	447,8	141,5
КП-4	0,25	0,22	0,08	0,12	0,04	1,73	429,3	44,2
ККП-1	0,41	0,36	0,13	0,10	0,01	2,52	732,4	9,4
ККП-2	0,38	0,35	0,14	0,22	0,05	2,67	817,7	71,5
ККП-3	0,45	0,41	0,16	0,30	0,05	2,83	838,8	73,9
ККП-4	0,38	0,35	0,13	0,15	0,01	2,62	608,5	15,9
ККП-5	0,18	0,16	0,06	0,05	0,01	1,76	244,5	6,1
ККП-6	0,21	0,18	0,06	0,06	0,01	1,85	257,7	7,1
УА*	0,07	0,06	0,01	0	0,05	1,13	256,9	61,4

** образец сравнения*

Сорбция йода углеродными сорбентами из коры пихты хорошо согласуется с наличием в их структуре микропор размером 0,73–1,86 нм. Максимальная сорбция наблюдается в случае образца ККП-3, в с котором объем пор данного размера составляет 67,2 % от общего объема микропор. Этот образец содержит и максимальное количество пор размером 2,0–2,95 нм, которые способны обеспечить транспорт молекул маркера к центрам сорбции. Сравнение сорбционных свойств образцов ККП-2 и ККП-4, отличающихся по объему мезопор, но содержащих одинаковые объемы микропор 0,73 – 1,86 нм, свидетельствует об определяющей роли последних в процессе сорбции йода. Углеродные сорбенты из коры пихты независимо от условий получения превосходят промышленный образец УА по сорбции J_2 (табл. 4). По сорбции МС углеродные сорбенты КП-1, КП-2, ККП-5 и ККП-6 мало отличаются друг от друга вследствие близких значений объемов пор размера 0,86–1,86 нм.

Лучшие значения сорбции МС демонстрируют сорбенты, полученные из коры пихты, карбонизованной при температурах от 300 до 500 °С. Они харктеризуются наибольшим объемом пор, доступных для молекул МС, по сравнению с другими сорбентами из коры пихты (табл. 3). Как и в случае йода, максимальная сорбция МС наблюдается для сорбента ККП-3, полученного из коры пихты, карбонизованной при 400 °С. По сорбции МС этот сорбент превосходит образец сравнения УА в 3,2 раза.

Наибольшую сорбцию витамина B_{12} демонстрируют углеродные сорбенты КП-3, ККП-2 и ККП-3. Два последних образца, полученных из карбонизованной коры пихты, характеризуются наибольшим объемом пор размером 1,48 – 1,86 нм, которые доступны молекулам маркерного вещества, и мезопор размером 2,00 – 2,95 нм,

способных выполнять транспортную функцию (табл. 4). Очевидно, сочетание таких пор в их структуре обеспечивает высокую сорбцию витамина B_{12}, превосходящую значение, полученное для образца сравнения УА. Образец КП-3 характеризуется меньшими объемами пор вышеуказанных размеров по сравнению с ККП-2 и ККП-3, но по сорбции витамина B_{12} превосходит их минимум в 1,9 раза. Отметим, что эти образцы углеродных сорбентов содержат одинаковый объем крупных мезопор – 3,18 – 5,88 нм. Но КП-2 отличает присутствие мезопор размером ≥ 9,31 нм. Можно предположить, что именно такие поры обеспечивают более эффективную сорбцию витамина B_{12}.

Как следует из полученных данных, сорбент ККП-3 сочетает высокую сорбционную емкость в отношении йода, МС и витамина B_{12}. По значениям сорбции он превосходит промышленный энтеросорбент УА. Для оценки возможности применения сорбентов из коры пихты в качестве энтеросорбентов была изучена кинетика сорбции йода, МС и витамина B_{12} на образцах ККП-3 и УА (рис. 6–8).

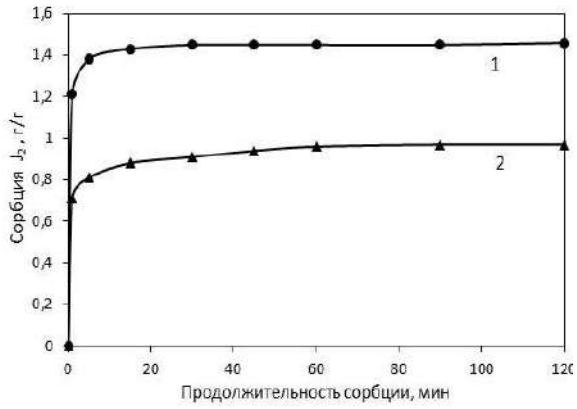


Рисунок 6 – Кинетика сорбции йода (J_2) на углеродном сорбенте из коры пихты (1) и активном угле УА (2)

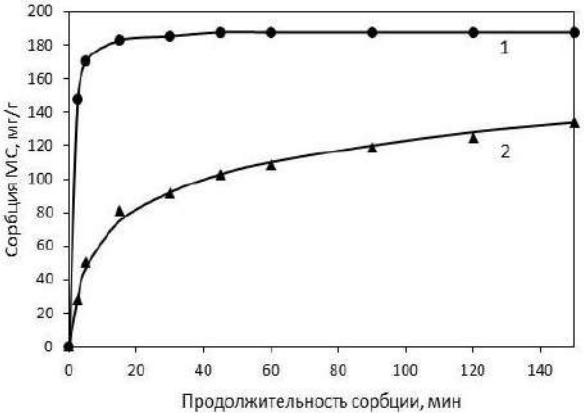
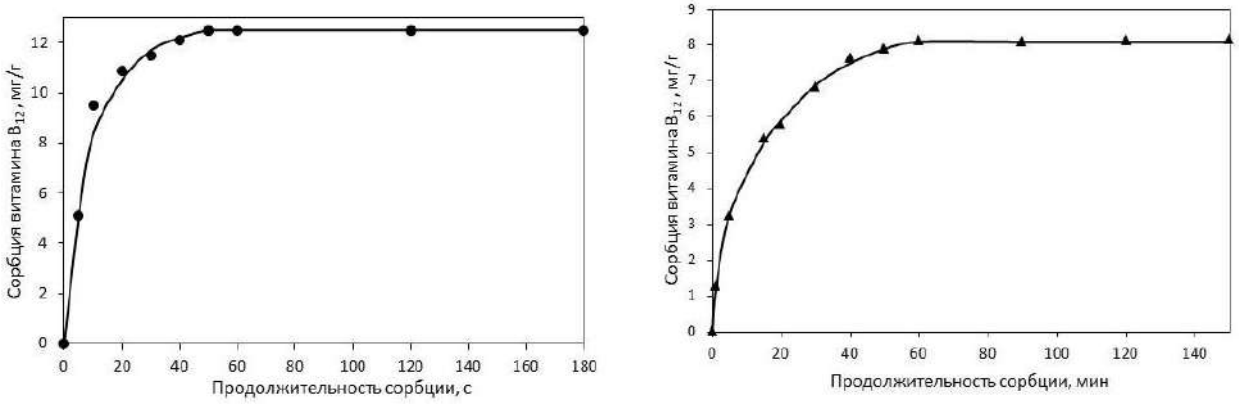


Рисунок 7 – Кинетика сорбции метиленового синего (МС) на углеродном сорбенте из коры пихты (1) и активном угле УА (2)



а б

Рисунок 8 – Кинетика сорбции витамина B_{12} на углеродном сорбенте из коры пихты (а) и активном угле УА (б)

Установлено, что сорбция йода на ККП-3 протекает более интенсивно по сравнению с УА – сорбционное равновесие устанавливается в течение 30 мин (рис. 6).

Для достижения сорбционного равновесия в случае УА требуется в два раза больше времени. По значению равновесной сорбции промышленный энтеросорбент уступает сорбенту из коры пихты в 1,5 раза (рис. 6). Константы скорости сорбции, рассчитанные по модели псевдопервого порядка, равны 0,168 и 0,053 мин$^{-1}$ для ККП-3 и УА, соответственно. Очевидно, что высокие значения констант скоростей и равновесной сорбции йода для ККП-3 обусловлены наличием в его структуре большого количества микро- и мезопор шириной 0,73–1,86 и 2,0–2,95 нм.

Образец ККП-3 более интенсивно сорбирует и МС по сравнению с УА - сорбционное равновесие достигается через 45 мин. В случае образца сравнения равновесие достигается только через 10 ч. Константы скорости сорбции МС на образцах ККП-3 и УА составляют 0,095 и 0,009 мин$^{-1}$, соответственно. Можно предположить, что влияние диффузионных процессов на сорбцию маркера в случае образца сравнения выражено в большей степени. Очевидно, более высокие значения констант скоростей и равновесной сорбции МС для ККП-3 обусловлены большим объемом присутствующих в его структуре микро и мезопор шириной 0,86–1,86 и 2,0 – 2,95 нм по сравнению с УА.

В большей степени структурные различия ККП-3 и УА, приведенные в таблице 4, влияют на кинетику сорбции витамина B_{12} (рис. 8а). Сорбция этого маркера на ККП-3 протекает наиболее интенсивно в сравнении с йодом и МС. Сорбционное равновесие устанавливается в течение 60 с.

Для достижения сорбционного равновесия в случае УА (рис. 8б) требуется 60 мин. Константы скорости сорбции витамина B_{12} на образце ККП-3 равна 4, 371 мин$^{-1}$. Значение константы скорости сорбции для УА существенно ниже и составляет 0,068 мин$^{-1}$. Более медленная сорбция витамина B_{12} промышленным образцом УА может быть обусловлена отсутствием в его структуре мезопор размером 2,00–2,95 нм. Полученные данные по кинетике сорбции витамина B_{12} позволяют предположить, что наличие и количество мезопор размером 2,00–5,88 нм определяет интенсивность процесса сорбции, а их сочетание с порами размером 1,48–1,95 нм определяет значение равновесной сорбции маркерного вещества исследованными материалами.

Сорбция выбранных маркерных веществ была изучена в условиях, применяемых для определения емкости энтеросорбентов. Критерием для оценки свойств энтеросорбентов является количество маркерного вещества, сорбированного в течение 1 ч [22]. Сопоставление данных рис. 3–5 показывает, что углеродный сорбент из коры пихты по сорбции йода и витамина B_{12} превосходит образец сравнения УА в 1,5 раза, а по сорбции МС – в 1,7 раза. Сочетание высокой сорбционной емкости и скорости сорбции определяет перспективность применения данного углеродного сорбента в качестве энтеросорбента в медицине и ветеринарии для удаления токсинов различной природы.

Методами пиролиза в стационарном слое и последующей активации карбонизованного остатка в псевдоожиженном слое получены пористые углеродные материалы из отходов коры пихты сибирской (КПАУ).

Применение пористого углеродного материала из коры пихты сибир-ской – КПАУ – в процессе сорбции органических поллютантов позволяет существенно уменьшить расход материала по сравнению с промышленным активным углем БАУ-

А: более чем в 2 раза при сорбции волгоната, ката-мина АБ, уксусной и молочной кислот; в 3 раза при сорбции фенола, бензола, муравьиной кислоты; в 12 раз при сорбции нефтепродуктов.

Рекомендовано полученные пористые углеродные материалы использо-вать в процессе сорбции органических поллютантов из водных растворов однократно, отработанные материалы утилизировать путем сжигания в энергетических установках.

Пиролиз проводили в стационарном слое в токе азота с подъемом температуры до 650 °С и выдержкой в течение 0,5 ч. Активацию осуществляли в псевдо-ожиженном слое при температуре 800 °С в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об. %) и кислорода (1 об. %), остальное – азот.

Основные физико-химические и адсорбционные свойства полученных ПУМ приведены в таблице 5. Образцы имеют низкую зольность (до 7,5 %), развитую пористую структуру (объем пор 1,60 $см^3/г$), удельную поверхность 428 $м^2/г$, достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (75,7 %).

Таблица 5 –Основные свойства пористых углеродных материалов

Показатели	Пористые углеродные материалы из коры пихты
Влажность, мас. %	2,4/0,7
Зольность, мас. %	13,8/7,5
Насыпная плотность, $г/дм^3$	176/189
Суммарный объем пор (по БЭТ), $см^3/г$	1,60/1,49
Объем микропор (по БЭТ), $см^3/г$	0,30/0,27
Доля объема микропор в суммарном объеме пор	0,19/0,17
Удельная поверхность (по БЭТ), $м^2/г$	428/412
Адсорбционная активность по йоду, %	75,7/72,0

Примечания. Через косую черту приведены свойства ПУМ после удаления основной массы зольной части (после обработки 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой до нейтральной реакции).

На рисунках 9 и 10 приведены изотермы адсорбции органических поллютантов (фенола, бензола, волгоната и катамина АБ, нефтепродуктов, летучих алифатических кислот – муравьиной и уксусной, молочной кислоты) из водных растворов на ПУМ.

Для сравнения представлены также изотермы адсорбции вышеуказанных органических веществ на промышленном активном древесном угле БАУ-А (РФ), полученном из древесного угля-сырца (березовой древесины) методом парогазовой активации [23]. Активный уголь БАУ имеет суммарный объем пор 1,7 $см^3/г$, объем микропор 0,24 $см^3/г$, удельную поверхность 475 $м^2/г$ по БЭТ, адсорбционную активность по йоду 62 %.

Применение пористого углеродного материала из коры пихты сибирской – КПАУ – в процессе сорбции органических поллютантов позволяет существенно уменьшить расход материала по сравнению с промышленным активным углем БАУ-А: более чем в 2 раза при сорбции волгоната, катамина АБ, уксусной и молочной кислот; в 3 раза при сорбции фенола, бензола, муравьиной кислоты; в 12 раз при сорбции нефтепродуктов.

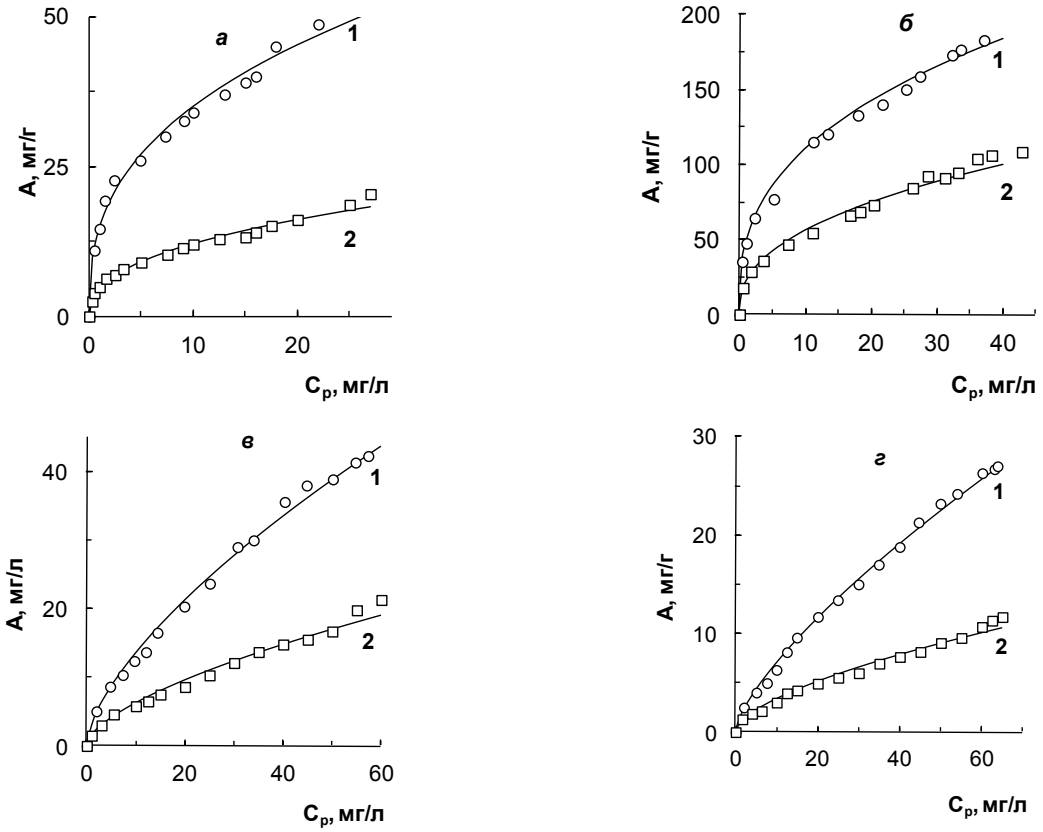


Рисунок 9 – Изотермы сорбции фенола (а), бензола (б), волгоната (в) и катамина АБ (г) из водных растворов ПУМ пористыми углеродными материалами: 1 – КПАУ, 2 – БАУ-А

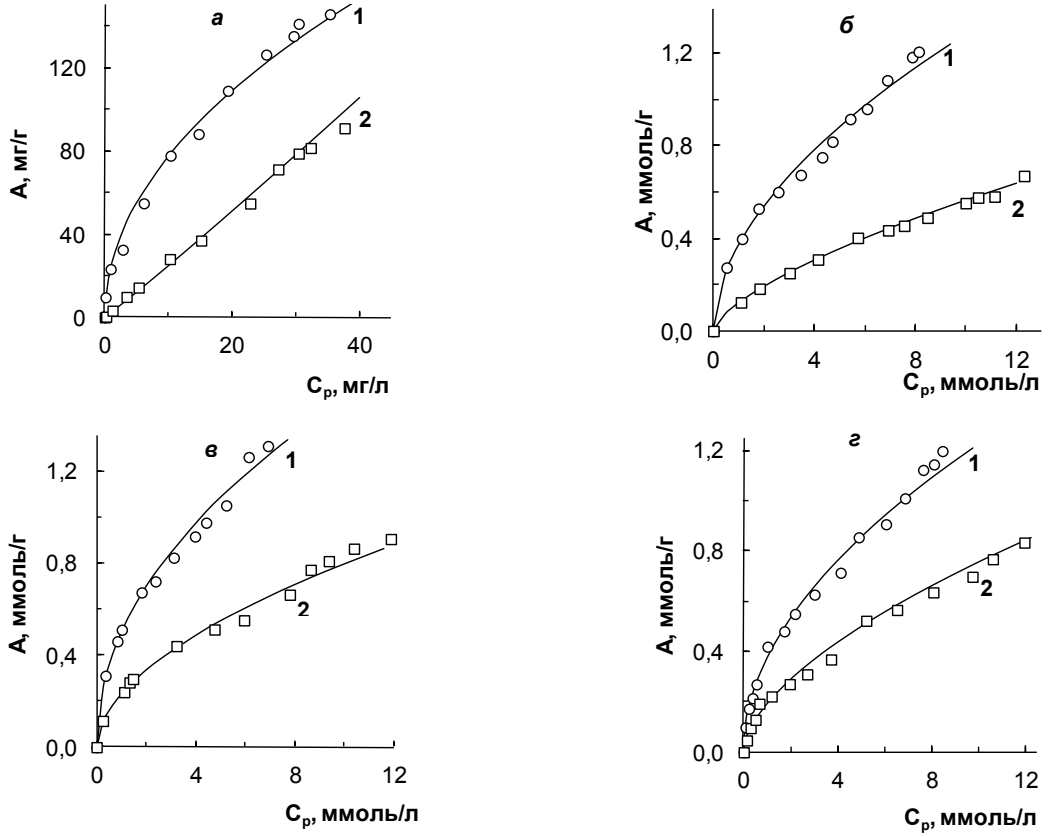


Рисунок 10 – Изотермы сорбции нефтепродуктов (а), муравьиной (б), уксусной (в) и молочной (г) кислот из водных растворов пористыми углеродными материалами: 1 – КПАУ, 2 – БАУ-А

Рекомендовано полученные пористые углеродные материалы использовать в процессе сорбции органических поллютантов из водных растворов однократно, отработанные материалы утилизировать путем сжигания в энергетических установках.

Выводы

Показана возможность получения эффективных углеродных энтеросорбентов из коры пихты с использованием термощелочной активации в присутствии гидроксида калия. Изучено влияние соотношения коры и щелочи, температуры предварительной карбонизации коры пихты на пористую структуру и сорбционные свойства углеродных сорбентов. Показано, что сорбционная емкость углеродных сорбентов по йоду определяется порами шириной 0,73–1,86 нм, по метиленовому синему – порами шириной 0,86–2,95 нм, а по витамину B_{12} – порами ≥ 9,31 нм.

Установлено, что углеродный сорбент, полученный щелочной активацией продукта карбонизации коры пихты при 400 °С, характеризуется максимальной сорбционной емкостью по исследованным маркерным веществам. Показано, что по скорости сорбции йода, метиленового синего и витамина B_{12} этот энтеросорбент значительно превосходит промышленный углеродный энтеросорбент в 3,2, 10,5 и 64,3 раза соответственно. Определено, что по сорбционной емкости он превосходит образец сравнения по сорбции йода в 2,3, витамина B_{12} в 1,2 раза, а МС – 3,2 раза.

Предложено получать углеродные сорбенты из коры пихты методом направленной активации в псевдоожиженном слое. Охарактеризована пористая структура полученных сорбентов, и изучены их свойства в процессах сорбции органических токсикантов.

Показана возможность замены промышленного угля БАУ-А на полученные из коры пихты углеродные сорбенты в процессах глубокой очистки сточных вод от органических загрязнителей.

Раздел 3. Исследования строения и физико-химических свойств органических и углеродных аэрогелей на основе экстрактивных веществ коры пихты
Ответственный исполнитель к.х.н. О.Ю.Фетисова

Введение

В последние годы возрос интерес к синтезу и применению полимерных органических и углеродных гелей, которые представляют собой пористые структурированные системы с трехмерной сетчатой структурой, образованной частицами преимущественно нанометрового размера [24–26]. Такие особенности органических и углеродных гелей, как большое их разнообразие, химическая стабильность, термическая устойчивость, высокая пористость, разновидность форм (блоки, порошки, гранулы, пленки и др.) открывают перспективы их использования в катализе [27], адсорбции [28], электрохимии [29], в качестве конденсаторов топливных элементов [30, 31], теплоизоляторов [32] и для других применений.

Важной задачей является совершенствование методов синтеза органических гелей путем подбора нетоксичных, недорогих реагентов и оптимальных условий процесса. В последнее время активной областью исследований становится синтез

органических и углеродных гелей, получаемых на основе натуральных биополимеров (целлюлозы, лигнинов, таннинов, их смесей и др.).

Наибольшую реакционную способность среди природных полимеров фенольного типа к реакциям полимеризации имеют конденсированные таннины, что обусловлено наличием в них большого количества гидроксильных групп [33]. Для приготовления органических и углеродных гелей широко используются в качестве исходных веществ таннины, выделенные преимущественно из древесины и коры тропических разновидностей мимозы и акации (квебрахо) [34,35].

В настоящей работе показана возможность замены таннинов квербахо на более доступные конденсированные таннины из коры пихты в синтезе таннин-формальдегидных органических полимерных гелей. При синтезе гелей использовался дешевый способ сушки при нормальных условиях вместо дорогих методов суперкритической и криогенной сушки. Целью работы являлось изучение состава и физико-химических свойств органических и получаемых из них углеродных полимерных таннин-формальдегидных ксерогелей, синтезированных на основе конденсированных таннинов пихты.

Синтез и изучение свойств органических таннин-формальдегидных ксерогелей

Впервые предложено использовать в качестве альтернативы танинам квербахо, применяемым для получения полимерных гелей, новый источник полифенольных соединений пирокатехинового ряда – танины коры пихты. Таннины были извлечены из коры пихты этанолом после её предварительного обессмоливания диэтиловым эфиром. Состав, мас. %: С – 57,72; Н – 5,84; зола – 0,4. Средневесовая молекулярная масса (Mw) составляла 1884 г/моль.

Таннин-формальдегидные гели были синтезированы в кислой и щелочной средах при массовом соотношении таннина и формальдегидом 1,0 : 1,5 согласно общепринятому методу [36]. На рисунке 11 представлены фотографии ТФ гелей, полученных путем регулирования pH добавлением растворов HCl или NaOH.

1а 1б 1в

Рисунок 11 – Фотографии органических ТФ ксерогелей, полученных в присутствии HCl (а, б) и в среде NaOH (в)

Таннин-формальдегидные гели, приготовленные в кислой среде, ТФ (HCl), представляют собой достаточно твердые, плотные продукты темно-коричневого цвета, которые хорошо сохраняли форму в виде блоков при извлечении и на стадии очистки геля (рис.11а). Однако при окончательном высушивании в вакууме они становились хрупкими и распадались на более мелкие фрагменты (рис.11б). Органический ТФ (NaOH) ксерогель после сушки представляет собой более рыхлый комковатый продукт кирпично-красного цвета (рис. 11в).

Кажущаяся (насыпная) плотность полученных ксерогелей, рассчитанная исходя из отношения веса измельченного образца к занимаемому им объему, составила 0,24–0,67 г/см^3. Эти значения близки к значениям, типичным для большинства органических аэрогелей на основе таннинов квербахо (0,2–0,6 г/см^3) [34,35]. В таблице 6 приведены данные элементного анализа, удельной поверхности ($S_{БЭТ}$), объема пор (Vобщ.) и значения кажущейся плотности органических гелей, полученных при различных pH.

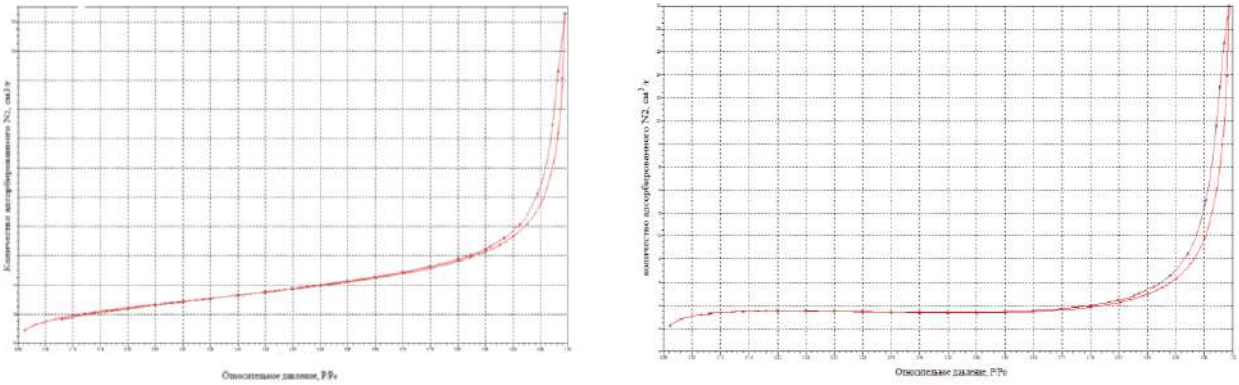
Таблица 6 – Элементный состав (мас. %) и характеристика пористости органических ТФ ксерогелей

Образец геля	C, %	H, %	$S_{БЭТ}$, м^2/г	Vобщ., см^3/г	($\rho_{каж}$, г/см^3)
ТФ (HCl)	60,94	5,12	9,5	0.035	0,67
ТФ (NaOH)	60,30	5,74	11,4	0,046	0,24

Как видно, повышение значения pH среды при добавлении в реакционную смесь NaOH в некоторой степени способствует лучшему развитию пористости органических ТФ ксерогелей из пихты. Однако при этом формируется механически непрочный гель.

Пористая структура ксерогелей, полученных на основе конденсированных таннинов пихты была изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995. На рис. 12 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на органических ТФ ксерогелях, синтезированных в условиях кислой и щелочной среды. Как следует из формы изотерм, они относятся преимущественно к IV типу, характерному для мезопористых материалов [37].

Результаты изучения пористой структуры показали, что в общем объеме пор образца органического ТФ (NaOH) ксерогеля (рис. 12б) микропористый объем не превышает 10 %, а размер микропор ≤ 1,7 нм. Объем мезопор, определенный методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH-метод) со средним размером пор 16,3 нм составляет около 76,3 %.

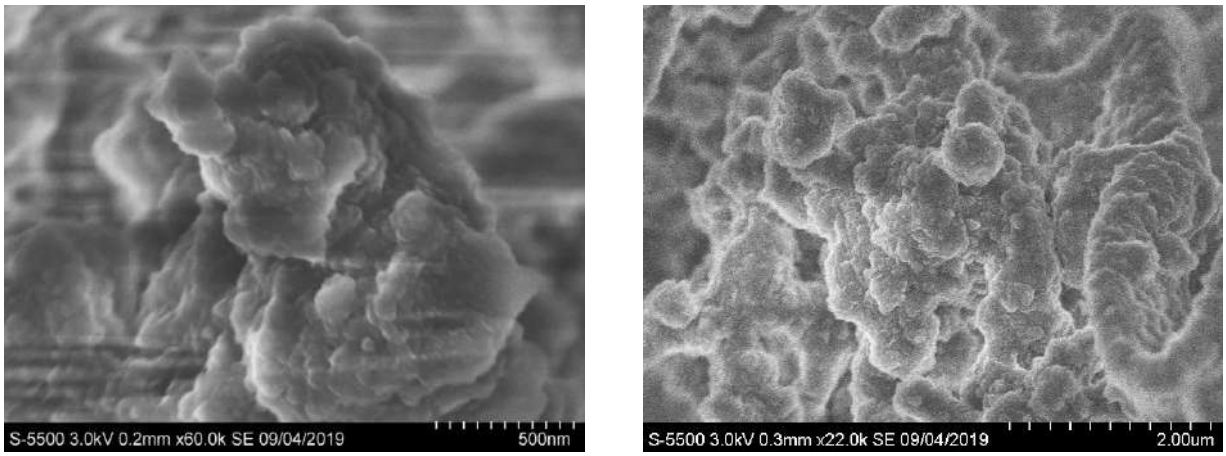


а). ТФ HCl б). ТФ NaOH

Рисунок 12 – Изотермы сорбции-десорбции азота на органических ТФ ксерогелях, полученных в присутствии HCl (а) и NaOH (б)

Для ТФ (HCl) ксерогеля (рис. 12а) отмечается снижение как общего пористого объема в 1,3 раза, так и объема микропор (4 %). Образец отличается более широким распределением пор, присутствующих во всем интервале от 1,5 нм до 50 нм. При этом относительный вклад объема мезопор со средним размером 19,6 нм составляет 64,8 %. Макропоры также присутствуют в структуре ксерогелей.

Микроструктура образцов таннин-формальдегидных органических гелей, изученная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлена на рисунке 13. СЭМ-снимки ТФ ксерогелей демонстрируют непрерывную протяженную целлюлярную структуру из однородных частиц. Разветвленные в различных направлениях полимерные продукты сформированы цепочками тесно связанных узелковых образований из частиц (кластеров) размером менее 0,2 мкм. Закрученные полимерные цепочки образуют полости от 0,2 до 0,5 мкм. Увеличение изображения в 60000 раз (рис.13а) позволяет сделать заключение, что узелковые образования представляют собой скрученные в клубки ансамбли из частиц нанометрового размера.

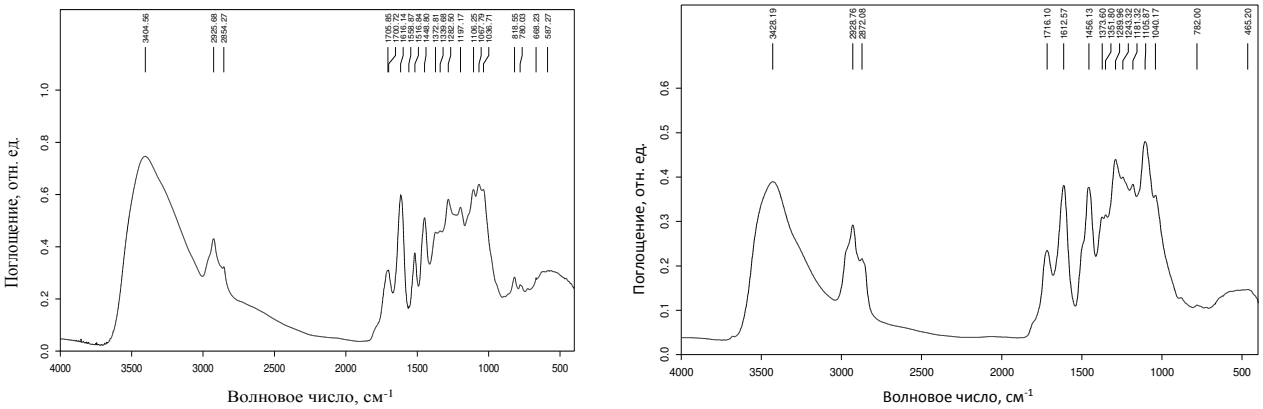


а) ТФ (HCl) органический ксерогель б) ТФ (NaOH) органический ксерогель

Рисунок 13 – СЭМ–изображения образцов органических таннин-формальдегидных ксерогелей: а – ТФ (HCl), увеличение $2{,}2 \times 10^4$; б – ТФ (NaOH), увеличение 6×10^4

Сравнительный анализ ИК-спектров таннинов коры пихты и синтезированного на их основе таннин-формальдегидного органического ксерогеля ТФ (HCl) (рис. 14)

показал, что для ТФ ксерогеля интенсивности полос поглощения (п.п.) при 2929 и 2872 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах, выше, чем для образца таннинов. Отсутствие в спектре ТФ геля п.п. в области 876-780 $см^{-1}$, характерных для внеплоскостных деформационных колебаний С–Н-связей в 1,3-замещенных ароматических кольцах таннинов, может указывать на изменение степени и характера их замещения по сравнению с исходными таннинами.



а б

Рисунок 14 – ИК-спектры образцов таннинов коры пихты (а) и полученного на их основе таннин-формальдегидного органического ксерогеля ТФ (HCl) (б)

Изучение структуры и свойств углеродных таннин-формальдегидных ксерогелей

Процесс карбонизации органических ксерогелей и их преобразование в пористый углеродный материал приводит не только к изменению состава (содержание углерода возрастает до 95–97 %), но и пористой структуры. Изменения, происходящие в результате трансформации органического ксерогеля в углеродный, рассмотрены на примере образца ТФ (HCl). Как следует из формы и вида изотермы адсорбции N_2 на образце ТФ углеродного ксерогеля (рис. 15), она отвечает комбинации I и IV типа, описывающей мезо-микропористое вещество [37].

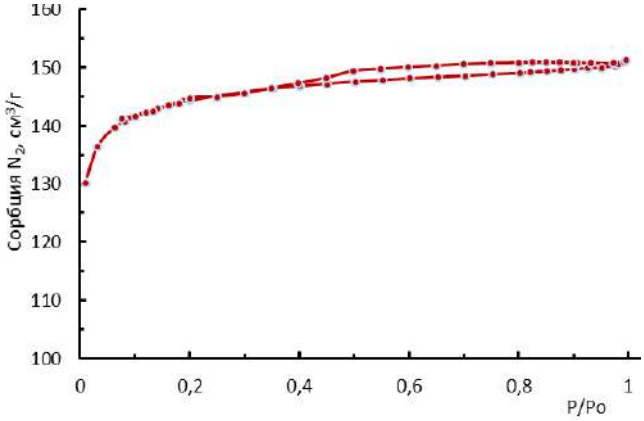


Рисунок 15 – Изотерма адсорбции-десорбции N_2 на углеродном таннин-формальдегидном геле

На основании анализа изотермы с применением различных методов расчета получены сведения о пористой структуре углеродных ТФ ксерогелей. Согласно

измерениям, полученным методом БЭТ (табл. 7), существенное развитие в ходе карбонизации получает удельная поверхность: значения S_{BET} возрастают в 50 раз и достигают величины 483 $м^2/г$ для ТФ (HCl) и 524 $м^2/г$ – для ТФ (NaOH).

Таблица 7 – Характеристика пористой структуры углеродного ТФ (HCl) ксерогеля

Образец УГ	Измерения методом БЕТ			Расчет методом BJH			DFT –метод Объем/доля микропор, $см^3/г$/ %	
	S_{BET}, $м^2/г$	V_{tot}, $см^3/г$	Размер пор, нм	S уд., $м^2/г$	V пор, $см^3/г$	Размер пор, нм	≤2 нм	≤1,5 нм
ТФ(HCl)	483	0,23	1,94	10,9	0,01	4,2	0,19/ 83	0,18/ 96

В общем пористом объеме ТФ углеродного ксерогеля доля объема микропор составляет около 83 % со средней шириной пор 1,94 нм. Следует отметить, что, согласно DFT–расчетам, почти все микропоры (96 %) имеют размер менее 1,5 нм. Как следует из полученных данных, в результате карбонизации за счет снижения мезо/ макропористости предшественника получается преимущественно микропористый материал.

Микропористую структуру углеродного ТФ (HCl) ксерогеля демонстрирует СЭМ-снимок образца, снятого во вторичных электронах при увеличении в 200000 раз. Морфология поверхности, представленная на рисунке 16, отражает заметные изменения, которые происходят в структуре геля в процессе карбонизации.

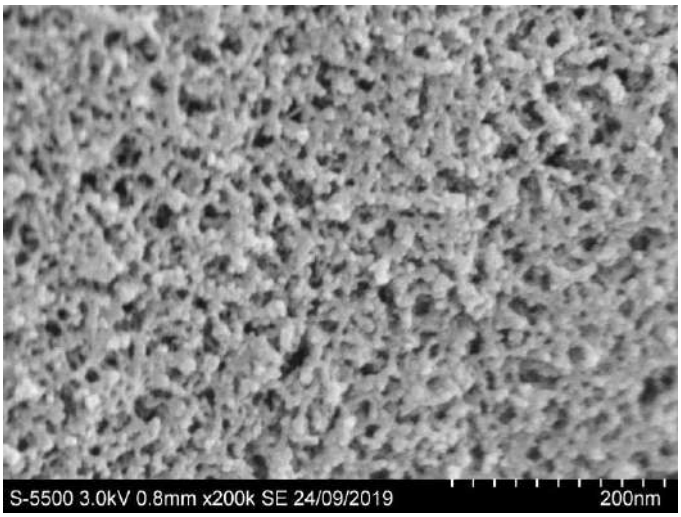


Рисунок 16 – Микрофотография углеродного таннин-формальдегидного геля, увеличение 2×10^5 раз

Открытые поры размером 10-20 нм образуются вокруг углеродной матрицы, сформированной из глобулярных частиц меньшего размера (5-10 нм), за счет высвобождения летучих органических соединений в процессе карбонизации. На однородной поверхности можно наблюдать тонкую микро-нодулярную структуру ксерогеля с различимой пространственной упаковкой из полимерных цепочек. Структура образца гомогенная, состоящая из однородных гранул, плотная, что, в целом, приводит к компактной упаковке углеродного ТФ ксерогеля.

Таким образом, в результате карбонизации органического геля происходит образование жесткого углеродного каркаса из близких по размеру и упорядоченных пор нанометрового размера.

Термическая устойчивость органического ТФ (HCl) ксерогеля была изучена в атмосфере аргона методом термогравиметрии (рис. 17). На кривой ДТГ (кривая 2) присутствует лишь один широкий пик с максимумом при 393,3°С, он практически совпадает с температурным максимумом при 390,7°С на ДСК (кривая 1). Это может свидетельствовать о сходном характере термораспада компонентов геля [38].

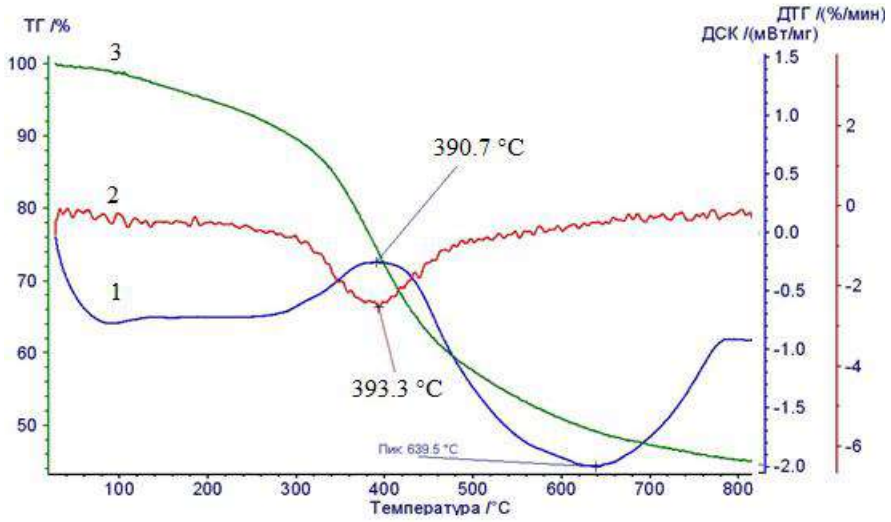


Рисунок 17 – Термограмма образца органического ТФ (HCl) ксерогеля

Как следует из анализа полученных данных и из профиля убыли массы от температуры ТГ (кривая 3), процесс потери массы ксерогелем можно условно разделить на несколько стадий. В таблице 8 представлены основные характеристики процесса термодеструкции органического ТФ геля – условные термические интервалы (°С), средние скорости убыли массы в этих интервалах (V, %/ мин) и потеря веса (∇m, %). Начальная стадия убыли массы (около 3 отн. %) до температуры 148 °С протекает в эндотермической области с низкой скоростью убыли массы (–0,26 %/ мин) и, вероятно, связана с удалением остаточного растворителя из пористой структуры геля. Значительная потеря массы начинается у ТФ геля при температурах выше 295 °С, скорость потери массы образцом возрастает до -1,67%/ мин. Наибольшая потеря массы (≈31 %), в основном, происходит в интервале температур 295–480 °С. Заключительный этап терморазложения при подъеме температуры до 800 °С характеризуется замедлением скорости убыли массы (-0,43 %/ мин) и завершается образованием углеродного остатка с выходом 45,15 %.

Таблица 8 – Характеристика основных этапов термодеструкции органического ТФ (HCl) ксерогеля, полученного из таннинов пихты

Интервал, °С	≤ 148	148-295	295-480	480-800	Остаток
∇m, %	3,0	7,0	30,9	13,95	45,15
V, %/мин	-0,26	-0,47	-1,67	-0,43	

На ДСК-кривой этому высокотемпературному периоду отвечает интенсивный эндоэффект с широким пиком при 640°С, что, вероятно, указывает на формирование карбонизованного продукта.

Относительно высокая термическая стабильность органического ТФ ксерогеля сочетается с его устойчивостью к воспламенению при повышенных температурах. Экспериментально установлено, что полученные органические ТФ ксерогели не горят в присутствии воздуха даже при высокой температуре (600 °С), а постепенно трансформируются в углеродистый материал. Благодаря таким термическим свойствам эти гели имеют перспективы применения в качестве огнезащитных материалов.

Выводы

Получены новые аналоги органических гелей (ксерогелей) методом конденсации таннинов пихты с формальдегидом с использованием на последней стадии синтеза дешевого и доступного способа сушки при нормальных условиях.

На основании результатов, полученных с использованием ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии, элементного анализа, метода БЭТ, установлено, что строение и параметры пористой структуры органических таннин-формальдегидных ксерогелей аналогичны аэрогелям, синтезированным на основе таннинов квербахо, выделяемых из коры тропических растений. Органические ТФ ксерогели имеют преимущественно мезопористую структуру со средними размерами пор 16,3-19,4 нм. Микроструктура образцов представляет собой трехмерно сшитый полимер из цепочек тесно связанных глобулярных микро- и наночастиц.

Методом термогравиметрии установлено, что органические ксерогели на основе таннинов пихты термически стабильны вплоть до температуры 295°С и проявляют устойчивость к воспламенению на воздухе при температурах до 600 °С. Благодаря этим свойствам, они могут найти применение в качестве термо- и огнезащитных материалов.

Впервые получены углеродные ксерогели карбонизацией органических ксерогелей из таннинов пихты. Углеродные ксерогели имеют величину удельной поверхности 483–524 $м^2$/г. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что при карбонизации органических ксерогелей сохраняется трехмерно сшитая структура из полимерных цепочек, сформированных однородными частицами глобулярной формы размером 5–10 нм, образующих поры нанометрового размера (≤ 1,5 нм).

Таким образом, использование нового возобновляемого и доступного источника полифенольных соединений – таннинов коры пихты расширяет возможности для приготовления органических и углеродных ксерогелей с однородной структурой пор, перспективных для применения в качестве термоизоляторов, адсорбентов, носителей катализаторов и в других областях.

Раздел 4. Исследование строения и свойств органоминеральных удобрений пролонгированного действия, полученных на основе коры пихты

Ответственный исполнитель к.х.н. Е.В. Веприкова

Введение

Древесная кора является доступным и возобновляемым сырьем для получения продуктов различного назначения [39–41]. Однако отходы коры, образующиеся при деревопереработке, в основном вывозятся в отвалы или сжигаются, что негативно влияет на окружающую среду.

Перспективным направлением утилизации древесной коры является получение удобрений пролонгированного действия, в которых кора может служить подложкой для нанесения различных минеральных компонентов по аналогии с древесными опилкам [42].Удобрения с пролонгированным действием более эффективны по сравнению с традиционными водорастворимыми удобрениями за счет медленного выделения питательных элементов в почву [43]. Это так же способствует снижению уровня загрязнения грунтовых вод и засоления почв в районах земледелия [44].

В ИХХТ СО РАН разработан способ получения удобрений с повышенной водостойкостью на основе коры березы [45]. Поскольку в деревоперерабатывающей отрасли образуются отходы коры разной природы, актуальным является разработка способов получения органоминеральных удобрений на основе других видов коры.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния условий получения органо-минерального удобрения на основе подложки из коры пихты, содержащего нитрат калия и ценные микроэлементы (сульфаты цинка, меди и магния) на его устойчивость к удалению минеральных компонентов водой.

Результаты и обсуждение

Разработан способ получения органо-минерального удобрения на основе коры пихты, содержащих различные минеральные компоненты и обладающих пролонгированным действием. Способ основан на пропитке пористой подложки из коры пихты раствором водорастворимых удобрений и последующей обработке разбавленной азотной кислотой при определенных условиях, позволяющих повысить водостойкость получаемых материалов.

Пористую подложку получали обработкой коры пихты (фракция 0,25-2,0 мм) 1,5 % водным раствором NaOH (при 80±5 ^{o}C, продолжительность обработки 1 ч, значение гидромодуля равно 7) и последующей трехкратной промывкой водой (продолжительность 40 мин, гидромодуль равен 5, комнатная температура). Подложку сушили до воздушно-сухого состояния при 50±5 ^{o}C. Пропитку подложки раствором минеральных компонентов (нитрата калия, сульфатов цинка, меди и магния, и последующую пропитку раствором азотной кислоты проводили в соответствии с методикой [45].

Общая схема получения органо-минерального удобрения из коры пихты приведена на рисунке 18.

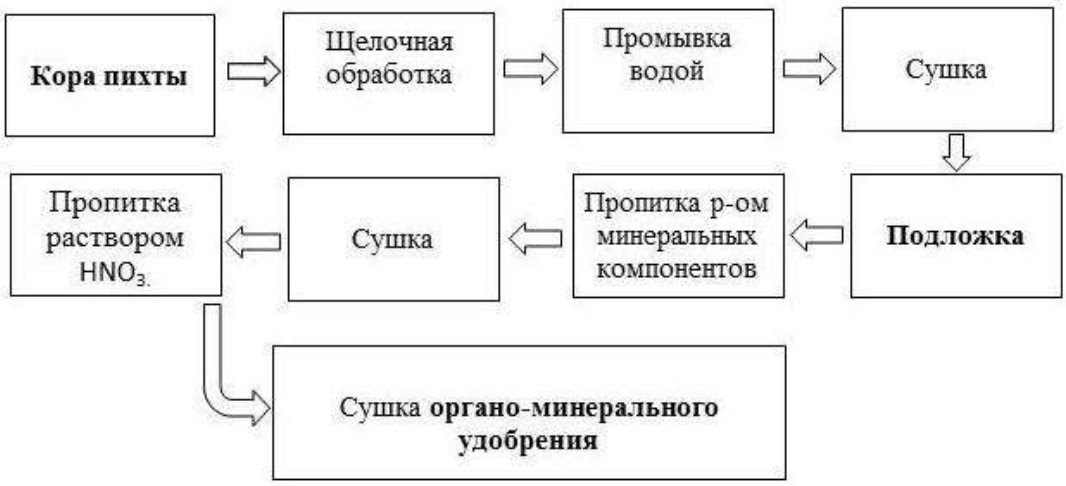


Рисунок 18 – Схема получения органо-минерального удобрения на основе коры пихты

Было установлено, что удельная площадь поверхности подложки из коры пихты составляет 0,4 $м^2/г$. Объем микропор и мезопор не превышает $2{,}05\times10^{-3}$ $см^3/г$ и $15{,}09\times10^{-3}$ $см^3/г$ соответственно. Причем поры шириной ≤ 1,59 нм в текстуре подложки отсутствуют. Сопоставление величин суммарного объема пор (2,06 $см^3/г$) и объемов микро и мезопор показывает, что подложка из коры пихты имеет преимущественно макропористую текстуру.

На пористую подложку из коры пихты наносили макроэлементы (калий и азот) и микроэлементы. Содержание микроэлементов в удобрении (1,0 мас. % Mg^{2+}, 0,1 мас. % Cu^{2+} и 0,1 мас. % Zn^{2+}) выбрано по аналогии с промышленными образцами - например, удобрениями, выпускаемыми ЗАО «Фертика» (Россия). Для наибольшей эффективности удобрение должно содержать максимальное количество KNO_3.

Установлено, что наибольшей водостойкостью характеризуются удобрения, содержащие от 12,9 до 23,5 масс. % нитрата калия (табл. 9).

Таблица 9 – Влияние содержания KNO_3 в удобрении и продолжительности его обработки водой на удаление калия и азота

Содержание KNO_3 в удобрении, мас. %	Количество калия, удаляемого из удобрения водой, мас. %*		Количество азота, удаляемого из удобрения водой, мас. %*	
	24ч	48ч	24ч	48ч
7,8	52,3 ± 0,1	55,7 ± 0,1	49,5 ± 0,1	52,2 ± 0,2
12,9	37,1 ± 0,3	38,4± 0,2	30,7 ± 0,3	32,5 ± 0,2
18,1	37,5 ± 0,2	38,6 ± 0,3	30,9 ± 0,2	32,6 ± 0,3
23,5	38,2 ± 0,3	39,9 ± 0,3	31,3 ± 0,3	33,2 ± 0,3
25,9	49,1 ± 0,2	52,6 ± 0,2	45,7 ± 0,3	49,9 ± 0,2

** % от их исходного содержания в удобрении*; *образцы удобрений получены обработкой 0,1 N раствором HNO_3.*

Для повышения водостойкости удобрения на основе коры пихты применена пропитка подложки разбавленной HNO_3 после нанесения минеральных компонентов (рис. 1). Такая обработка может приводить к осаждению щелочерастворимых вещества, оставшихся после промывки водой в подложке, на ее поверхности, создавая внутридиффузионные затруднения в процессе удаления водой минеральных компонентов из удобрения. Было установлено, что обработка подложки (без минеральных компонентов) 0,1 N раствором азотной кислоты приводит к уменьшению содержания в ней водорастворимых веществ до 2,1 %, а повышение концентрации кислоты до 0,3 N не влияет на их содержание. Существенное уменьшение содержания таких веществ (в 2,0 раза) по сравнению с исходной подложкой подтверждает факт перехода части органических веществ в нерастворимое состояние на ее поверхности.

На примере удобрения, содержащего 23,5 мас. % нитрата калия и микроэлементы в вышеуказанном количестве, было установлено, что варьирование концентрации раствора HNO_3 позволяет изменять устойчивость удобрения к вымыванию водой калия и азота. Наибольшее увеличение водостойкости удобрения наблюдается в случае применения для пропитки 0,1–0,15 N раствора HNO_3. Максимальный эффект достигнут для азота – устойчивость удобрения к удалению последнего водой увеличивается в 2,4 раза. Устойчивость удобрения к удалению остальных минеральных компонентов повышается в 1,7–1,9 раза. Увеличение концентрации азотной кислоты более 0,15 N практически не влияет на способность удобрения удерживать азот, но приводит к заметному уменьшению его устойчивости к удалению водой калия и всех микроэлементов (табл. 10). Это может быть связано с изменением заряда поверхности подложки и с конкурирующим ионным обменом катионов металлов и катиона H^+.

Таблица 10 – Влияние концентрации HNO_3 на устойчивость удобрения на основе подложки из коры пихты к удалению минеральных компонентов водой

Концентрация HNO_3, N	Количество минеральных компонентов, удаляемых из удобрения водой в течение 24 ч, мас. %*				
	K_2O	N	MgO	Cu^{2+},	Zn^{2+}
0	71,6 ± 0,1	76,6 ± 0,1	74,8 ± 0,1	68,7 ± 0,1	69,8 ± 0,1
0,05	47,7 ± 0,1	49,6 ± 0,1	51,4 ± 0,2	49,6 ± 0,3	48,8 ± 0,3
0,10	38,2 ± 0,2	31,3 ± 0,2	42,6 ± 0,2	40,9 ± 0,3	40,9 ± 0,3
0,15	38,0 ± 0,3	30,8 ± 0,3	42,9 ± 0,3	41,3 ± 0,3	40,8 ± 0,3
0,20	42,3 ± 0,3	30,9 ± 0,3	48,2 ± 0,2	49,5 ± 0,2	47,6 ± 0,2
0,30	53,5 ± 0,3	31,2 ± 0,3	57,8 ± 0,2	55,9 ± 0,2	56,3 ± 0,1

** % от их исходного содержания в удобрении*

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия между функциональными группами подложки и минеральных компонентов в удобрении.

В присутствии органо-минеральных удобрений, полученных обработкой 0,10 и 0,15 N раствором HNO_3 (ОМУ-1 и ОМУ-2), проведены эксперименты по проращиванию семян яровой пшеницы сорта «Новосибирская 15». Данные таблицы 11 показывают, что образец ОМУ-2 по всем контролируемым параметрам уступает образцу ОМУ-1.

Таблица 11 – Результаты вегетационных экспериментов

Вариант опыта	Всхожесть, %	Длина ростка, мм X±Sx	Kv, %	Длина корней, мм X±Sx	Kv, %
Вода - контроль	100	58 ± 2	29	71 ± 2	36
ОМУ-1	100	98 ± 3	25	104 ± 3	29
ОМУ-2	96	61 ± 2	38	73 ± 3	32

ОМУ – органо-минеральное удобрение на основе подложки из коры пихты; X - среднее значение; Sx - стандартная ошибка среднего, Kv – коэффициент вариации.

В результате визуальных наблюдений отмечены неравномерность всхожести семян пшеницы и более длительное время появления первых всходов в присутствии ОМУ-2 (во второй половине 3 суток) по сравнению с ОМУ-1 и контрольным опытом (в первой половине вторых суток). Причиной этому может быть более кислая среда в процессе проращивания в присутствии образца ОМУ-2. Значение pH среды в его присутствии составляло 4,4, а в присутствии ОМУ-1 и контрольном опыте – 6,1 и 6,8, соответственно.

Удобрение ОМУ-1 оказало позитивное действие на процесс прорастания семян пшеницы по сравнению с контрольным опытом. Длина ростка увеличилась в 1,7 раз, а длина корней – 1,5 раза. Всхожесть семян в присутствии этого удобрения составила 100 % , как и в контроле (табл. 11).

В таблице 4 приведены результаты обработки удобрения ОМУ-1 на основе коры пихты водой течение 30 суток. Удобрение имело следующий состав (мас. %): 9,1 калия; 1,0 магния; по 0,1 меди и цинка; 1,4 серы; 3,6 азота; остальное – подложка из коры пихты. Особенностью разработанного органо-минерального удобрения является удаление водой от 31,3 до 45,6 % минеральных компонентов водой в первые сутки. Благодаря этому удобрение может быстро устранять дефицит макро- и микроэлементов питания растений. Затем процесс существенно замедляется, и удобрение демонстрирует способность к медленному удалению минеральных компонентов водой в течение длительного времени (табл. 12). Это обеспечивает эффект его пролонгированного действия.

Таблица 12 – Результаты обработки водой органо-минерального удобрения на основе подложки из коры пихты

Минеральный компонент	Количество минеральных компонентов, удаляемых из удобрения водой, мас. %*			
	24ч	48ч	96ч	30 суток
K_2O	38,2 ± 0,3	39,9 ± 0,3	42,7 ± 0,2	64,8 ± 0,2
N	31,3 ± 0, 3	33,2± 0,3	36,5 ± 0,3	66,6 ± 0,1
MgO	45,6 ± 0,2	47,8 ± 0,2	50,3 ± 0,2	70,3 ± 0,1
Cu^{2+}	40,9 ± 0,3	41,8 ± 0,3	44,9 ± 0,2	65,2± 0,2
Zn^{2+}	40,9 ± 0,3	41,6 ± 0,3	44,7 ± 0,2	65,3 ± 0,2

** % от их исходного содержания в удобрении*

Выводы

Показана возможность получения органо-минерального удобрения с повышенной водостойкостью методом пропитки подложки из коры пихты раствором минеральных компонентов (нитрата калия, сульфатов цинка, меди и магния) и последующей обработкой разбавленной азотной кислотой. Определены содержание нитрата калия (23,5 мас. %) и концентрация раствора кислоты (0,1 N), обеспечивающие высокую водостойкость удобрения. Установлено, что применение кислотной обработки приводит к уменьшению удаления азота водой из удобрения в 2,4 раза, а остальных компонентов - в 1,7 - 1,9 раза.

Показано, что в течение 30 суток обработки водой из получаемого удобрения удаляется 64,8 % калия, 66,6 % азота, 70,3 % магния, 65,2 % меди и 65,3 % цинка (% от их исходного содержания), что обеспечивает его пролонгированное действие. В результате экспериментов по проращиванию семян яровой мягкой пшеницы сорта «Новосибирская 15» установлено ростостимулирующее действие органо-минерального удобрения из коры пихты.

Раздел 5. Создание фундаментальных основ процесса комплексной переработки коры пихты с получением биологически активных веществ, пористых сорбционных материалов, органоминеральных удобрений
Ответственный исполнитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Перспективным направлением утилизации отходов некоторых видов древесной коры является их экстракционная переработка, позволяющая получать уникальные биологически активные вещества. Комплексный подход к переработке коры предполагает квалифицированную утилизацию отходов, образующихся после выделения экстрактивных веществ. Разработка новых продуктов с востребованными свойствами является актуальной задачей в рамках создания комплексной схемы переработки коры и позволяет наиболее полно использовать ее сырьевой потенциал.

Цель работы состояла в разработке комплексной схемы переработки коры пихты с получением биологически активных веществ, пористых сорбционных материалов и органоминеральных удобрений.

Результаты и обсуждение

Разработана схема комплексной переработки коры пихты, позволяющая получать различные материалы с востребованными свойствами (рис. 19).

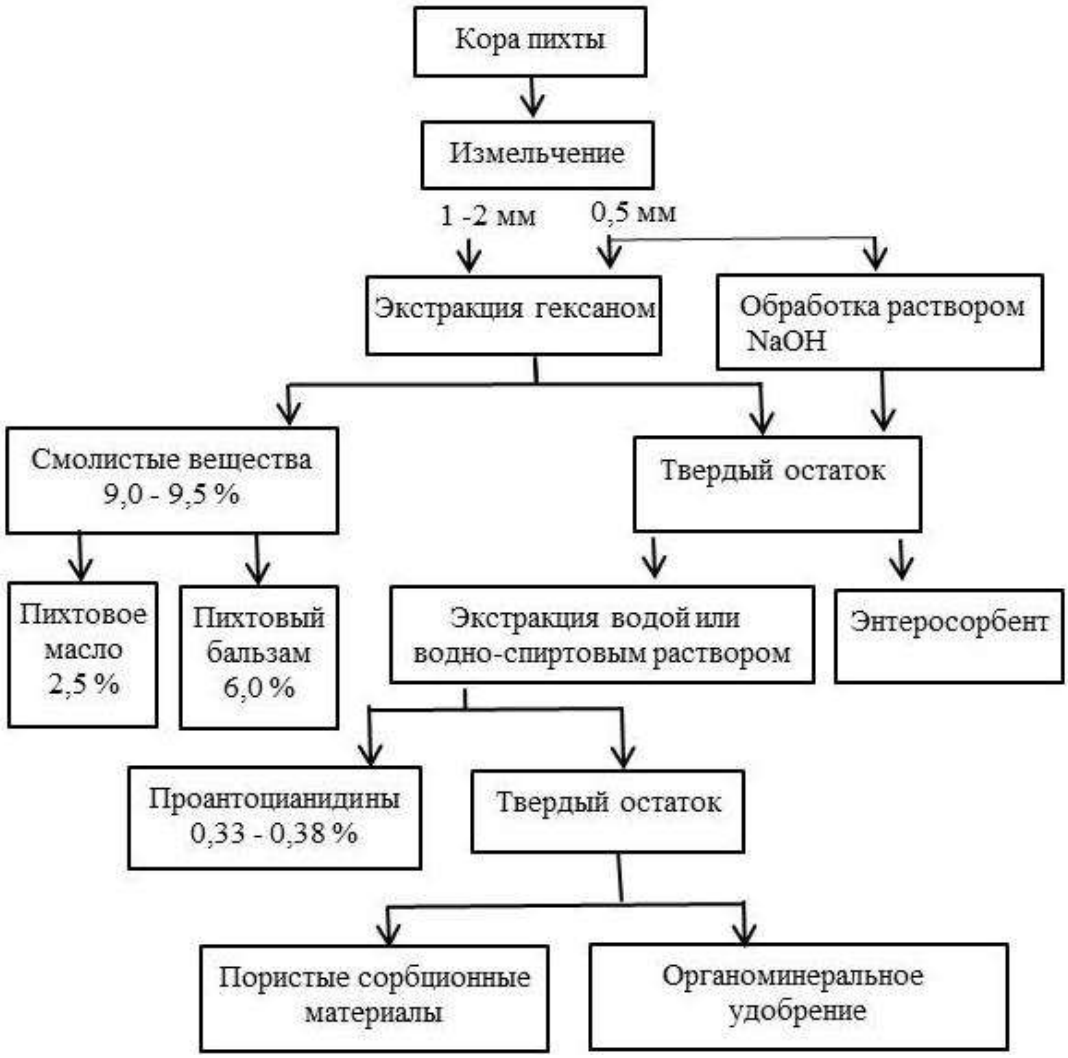


Рисунок 19 – Схема комплексной переработки коры пихты

Схема включает следующие основные стадии:

1. Измельчение коры до частиц размером 1–2 мм и 0,5 мм.

2. Обессмоливание коры пихты экстракцией гексаном.

3. Выделение из гексанового экстракта пихтового масла и бальзама.

4. Экстракция обессмоленной коры пихты горячей водой или водно-спиртовыми растворами.

5. Выделение и очистка проантоцианидинов из водного или водно-спиртовых растворов

6. Получение пористых углеродных материалов (ПУМ) методом термощелочной активации с применением KOH предварительно карбонизованных остатков коры после выделения проантоцианидинов.

7. Получение органоминерального удобрения (ОМУ), содержащего мочевину, сульфат калия и микроэлементы (сульфаты меди и цинка) при мольном соотношении мочевины и K_2SO_4 1:1, на основе остатков коры после выделения проантоцианидинов.

8. Получение энтеросорбентов путем обработки измельченной коры пихты (фракции 0.5 мм) 1,5 % водным раствором NaOH или ее экстракции гексаном. Гексановый экстракт направляется на выделение пихтового масла и пихтового бальзама.

Получение биологически активных веществ

Было установлено, что экстрагирование коры пихты гексаном позволяет удалять 9.0±0.5 % смолистых веществ от массы а.с. коры. Вакуумная разгонка гексанового экстракта позволяет получать в среднем 2,5 % пихтового масла и 6,0 % пихтового бальзама (% от массы а.с. коры). Выделение проантоцианидинов из предварительно обессоленной коры пихты проводили горячей водой или водно-спиртовыми растворами. При увеличении концентрации этанола в водном растворе до 20 % выход проантоцианидинов увеличивается с 0.33 до 0.38 мас. %.

Последовательная экстракция коры пихты гексаном и водой позволяет удалять не менее 17,0–18,0 % (от массы а.с. коры) органических веществ, включая и полифенольные соединения. Это определяет перспективность получаемого остатка коры в качестве подложки для создания на ее основе пористых материалов и органоминеральных удобрений.

Получение пористых сорбционных материалов

Разработан метод получения сорбционных материалов из твердых отходов экстракционной переработки коры пихты, включающий стадии предварительной карбонизации коры при температурах 300–800 °С и последующей активации гидроксидом калия при 800 °С.

Полученные в результате проведенных исследований данные по влиянию температуры карбонизации на развитие пористой структуры полученных углеродных материалов представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Параметры пористой структуры пористых углеродных сорбентов, полученных из проэкстрагированной коры пихты активацией КОН при 800 °С

№ п/п	Температура получения карбонизата, °С	S_{BET}, $м^2/г$	V_{tot}, $см^3/г$	V_{mi}, $см^3/г$	Доля мезопор, отн. %	Размер пор, нм
1	300	939	0,42	0,35	16,7	2,08
2	400	1188	0,54	0,48	11,1	2,03
3	500	1287	0,60	0,56	6,7	1,97
4	800	639	0,33	0,24	27,3	3,79
*ПУЭ**		638	0,35	0,23	34,2	2,49

Примечание: V_{tot}, V_{mi} – объемы пор (общий и микропор), ПУЭ - промышленный углеродный энтеросорбент медицинского назначения*

Максимальное развитие пористой структуры обнаружено для образца, полученного щелочной активацией коры предварительно карбонизованной при 500 °С. Для него величина удельной поверхности, рассчитанная методом BET по сорбции азота при 77К, достигает 1287 $м^2/г$, а суммарный объема пор 0,60 $см^3/г$. Это

значительно (в 2 раза) выше, чем у промышленного углеродного энтеросорбента медицинского назначения.

Сорбенты из коры пихты имеют более высокую сорбционной емкость по исследованным маркерам (йоду и метиленовому синему – МС), моделирующих низко и среднемолекулярные токсины. Однако сорбенты из коры пихты хуже сорбируют витамин B_{12}. Сравнительный анализ пористой структуры и сорбционной емкости полученных сорбционных материалов показывает, что сорбция йода определяется, главным образом, порами размером от 0,5 до 1,0 нм, а метиленового синего – порами от 1,0 до 4,5 нм.

В отличие от сорбентов из коры пихты в структуре ПУЭ присутствуют поры шириной ≥4,5 нм, определяющих сорбцию B_{12}, объем которых составляет 0,016 $см^3/г$. Для образцов АЭКП из коры пихты, полученных при температуре карбонизации 300–500 °С, их содержание значительно ниже (примерно в 5 раз), что приводит к низкой сорбционной способности образцов в отношении B_{12}. Однако образец, полученный из коры пихты, карбонизованной при 800 °С, имеет больше пор размером 4,5–10,0 нм, в результате чего увеличивается его сорбционная способность по витамину B_{12}.

Получение органоминерального удобрения

Пористая подложка коры пихты после ее экстракции гексаном и водой использована для получения органоминерального удобрения с повышенной водостойкостью. Путем последовательной пропитки подложки водными растворами мочевины и сульфата калия, содержащего микроэлементы, было получено органоминеральное удобрение следующего состава (мас. %): 3,8 азота, 10,7 калия, 4,5 серы, по 0,1 меди и цинка, остальное – кора пихты.

На долю проэкстрагированной коры пихты в полученном удобрении приходится 80,8 мас. %, поэтому ее физико-химические свойства оказывают существенное влияние на свойства удобрения и, особенно, на его способность удерживать минеральные компоненты при обработке водой.

Проэкстрагированная кора характеризуется существенно меньшим содержанием водорастворимых веществ по сравнению с исходной корой, что способствует большей экологической безопасности удобрения на его основе в результате удаления водорастворимых полифенольных соединений. Так же отмечено увеличение влагоемкости ЭКП в 2,8 раза по сравнению с исходной корой. Данный факт практически значим, поскольку от величины влагоемкости зависит объем раствора минеральных компонентов для пропитки коры и равномерность их распределения в структуре удобрения. Проэкстрагированная кора содержит 36,1.% лигнина, благодаря чему удобрение на ее основе является источником ценных органических веществ, которые переходят в почву в результате биоразложения органической составляющей

В таблице 14 приведены результаты обработки органоминерального удобрения водой при комнатных условиях в течение 10 суток. В первые сутки из удобрения водой удаляется наибольшее количество минеральных компонентов, а затем их вымывание существенно замедляется. Установлено, что удобрение характеризуется

способностью к медленному удалению минеральных компонентов в течение последующих 9 суток.

Таблица 14 – Удаление азота, калия, меди и цинка водой из органоминерального удобрения на основе проэкстрагированной коры пихты

Компонент	Количество минеральных компонентов, удаляемых водой из удобрения, мас. %*				
	1 сутки	2 суток	4суток	8 суток	10 суток
N	37,3 ± 0,3	41,5 ± 0,3	45,6 ± 0,3	50,7 ± 0,3	52,3 ± 0,2
K_2O	48,1 ± 0,3	53,5 ± 0,2	56,2 ± 0,4	59,3 ± 0,4	61,6 ± 0,4
Cu^{2+}	44,7 ± 0,3	51,8 ± 0,3	56,4 ± 0,3	60,7± 0,4	62,9 ± 0,5
Zn^{2+}	44,3 ± 0,3	51,7 ± 0,3	54,6 ± 0,4	59,0 ± 0,4	61,7,± 0,4

** от исходного содержания*

На основании данных таблицы 5 установлено количество минеральных компонентов, оставшихся в удобрении после его обработки водой в течение10 суток (% от их исходного содержания): 47,7 % азота; 38,4 % калия; 37,1 % меди и 38,3 % цинка. Эти количества, в сочетании со способностью к медленному выделению минеральных компонентов в раствор, обеспечивают эффект пролонгированного действия удобрения на основе проэкстрагированной коры пихты.

При этом органоминеральное удобрение может применяться для быстрого (в течение суток) устранения дефицита питательных макро- и микроэлементов, необходимых растениям. Этот факт, в сочетании со способностью к пролонгированному действию, определяет потенциал полученного удобрения как альтернативы традиционным водорастворимым удобрениям.

Эксперименты по проращиванию семян овса сорта «Мегион» в присутствии органоминерального удобрения (ОМУ) на основе проэкстрагированной коры пихты выявили его ростостимулирующее действие - длина ростка увеличилась в 1,5 раз, а длина корней – 1,4 раза по сравнению с контрольным опытом. Также в присутствии удобрения, как и в контроле, наблюдалась 100 % всхожесть семян (табл. 15).

Таблица 15 – Результаты вегетационных экспериментов

Вариант опыта	Всхожесть, % X±Sx	Kv. %	Длина ростка, мм X±Sx	Kv, %	Длина корней, мм X±Sx	Kv, %
Вода – контроль	100	30	83 ± 2	25	65 ± 2	30
ОМУ	100	27	125 ± 3	24	92 ± 4	30

ОМУ – азотсодержащее органо-минеральное удобрение на основе подложки из коры осины; X – среднее значение; Sx – стандартная ошибка среднего, Kv – коэффициент вариации.

Рисунок 20 иллюстрирует ростостимулирующее действие удобрения на основе проэкстрагированной коры пихты после 7 суток проращивания семян овса.

Рисунок 20 – Результаты проращивания семян овса сорта «Мегион»: 1 контроль (без удобрений); 2 - в присутствии удобрения на основе проэкстрагированной коры пихты

Получение энтеросорбентов

Было подготовлено и исследовано 3 серии образцов из измельченной коры пихты фракции менее 0,5 мм. Образец 1 представлял собой необработанную измельченную воздушно-сухую кору пихты фракции менее 0.5 мм. Образец 2 получали путем обработки исходной коры пихты 1,5 %-ным водным раствором NaOH при следующих условиях: гидромодуль – 15; температура – 90 °С; продолжительность обработки – 60 мин; интенсивность перемешивания – 130 об/мин. Образец 3 представлял собой твердый остаток после экстракции гексаном измельченной до фракции менее 0.5 мм воздушно-сухой коры пихты в аппарате Сокслета в течение 40 часов.

Изучение сорбционной активности препаратов из коры осины

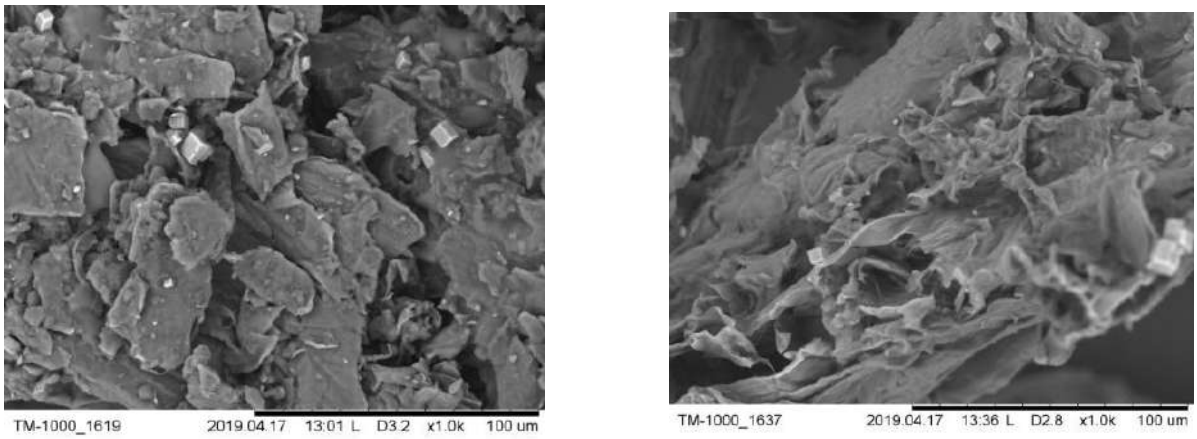
В таблице 16 представлены данные по элементному анализу образцов из коры пихты, содержанию в них водорастворимых веществ и по сорбционной активности в отношении метиленового синего и желатина.

Образцы 2 и 3 из обработанной коры пихты имеют хорошие сорбционные свойства по метиленовому синему и желатину. Наибольшую сорбционную активность по метиленовому синему (97.0 мг/г) проявил образец из коры пихты экстрагированный гексаном, вероятно обладающий хорошо развитой мезопористостью. Наиболее высокой сорбционной активностью по желатину обладает образец коры пихты, обработанный щелочью (225.0 мг /г), вероятно имеющий развитую макропористую структуру.

Таблица 16 – Элементный состав образцов из коры пихты, содержание в них водорастворимых веществ и их сорбционная активность по метиленовому синему и желатину

№ п/п	Образец энтеросорбента	Элементный анализ, %		Содержание ВРВ, мас. %	Сорбционная активность, мг /г	
		С	Н		по метиленовому синему	по желатину
1.	Кора пихты	47,9	5,3	3,4	61,7	104,3
2.	Кора пихты, обработанная щелочью	46,5	5,2	4,3	85,1	225,0
3.	Кора пихты после экстракции гексаном	48,6	5,9	2,1	97,0	220,5

Удаление экстрактивных веществ, находящихся в порах коры пихты, способствует формированию более развитой пористой структуры, по сравнению с исходной корой пихты, что подтверждается электронными микрофотографиями образцов из коры пихты (рис. 21 а и б).



а б

Рисунок 21 – СЭМ изображения исходного образца из коры пихты (а) и после обработки щелочью (б)

На электронных микрофотографиях исходных образцов коры пихты наблюдаются поры от 105 до 1350 nm. После обработки щелочью происходит образование более крупных пор с размером от 595 до 4 290 nm, чем объясняется повышенная сорбция крупных молекул желатина на этом образце.

Изучение лечебно-профилактических свойств образцов из коры пихты при эксперементальном эшерихиозе животных

Изучение лечебно-профилактических свойств препаратов из коры пихты было проведено на модели генерализованной кишечной инфекции на белых мышах на базе Красноярского государственного аграрного университета. Были сформированы 3 опытных и 1 контрольная группы животных по 15 голов в каждой группе, средняя масса одной мыши составляла примерно 18,5 гр. Экспериментальный генерализованный эшерихиоз вызывали суточной микробной культурой

микроорганизмов E.Coli в дозе 500 млн микробных тел в 1 мл, введенной внутрибрюшинно в объем 0,2 мл.

В ходе экспериментов оценивали следующие показатели: продолжительность проявления клинических признаков; тяжесть течения заболевания; сохранность лабораторных животных; процент заболеваемости и процент падежа; показатель бактериальной обсемененности кишечника культурой микроорганизмов E.Coli. При падеже лабораторных животных проводили бактериологический анализ содержимого химуса петли тонкого отдела кишечника.

Результаты изучения терапевтической эффективности препаратов из коры пихты при экспериментальном эшерихиозе биологических моделей белых линейных мышей представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Терапевтическая эффективность образцов из коры пихты при лечении эшерихиоза животных

№	Образцы	Доза, г/кг	Продол-жительность лечения, суток	Степень течения заболевания	Сохранность, %
1	Кора пихты	0,15	4	Тяжелая	47
		0,20	3	Средняя	60
2	Кора пихты, обработанная щелочью	0,15	2	Легкая	80
		0,20	1	Легкая	92
3	Кора пихты, экстрагированная гексаном	0,15	2	Средняя	60
		0,20	2	Легкая	92
4	Контроль	Без лечения		Очень тяжелая	0

Наибольшая терапевтическая эффективность наблюдалась при лечении энтеросорбентом из коры пихты, обработанном щелочью в дозах 0.15 г/кг и 0.20 г/кг массы, а также при лечении образцом из коры пихты, экстрагированном гексаном, в дозе 0,20 г/кг. При лечении животных данными энтеросорбентами эффективно снималась эндогенная интоксикация, сохранность животных составляла 80 % и 92 % и срок лечения составлял 2–3 дня.

В таблице 18 представлены данные по изучению эффективности препаратов из коры пихты в профилактике генерализованных кишечных инфекций животных.

Результаты проведенных экспериментов по изучению возможности использования препаратов из коры пихты для профилактики генерализованных кишечных инфекций показали, что наибольшую эффективность проявил препарат из коры пихты, обработанной 1.5 % раствором NaOH, в дозе 0.15 и 0.20 г/кг и препарат из коры пихты, экстрагированной гексаном, в дозе 0.20 г/кг. В этих группах сохранность животных составила 80 и 87 %, заболеваемость не превышала 33 %, прекращение клинической симптоматики наблюдалось в течение 48 часов с момента заболевания.

Таблица 18 – Использование препаратов из коры пихты для профилактики генерализованных кишечных инфекций животных

№	Препараты для лечения	Доза, г / кг	Продолжительность лечения, час	Заболеваемость, %	Сохранность, %
1.	Кора пихты исходная	0,15	90	67	60
		0,20	78	53	73
2.	Кора пихты, обработанная щелочью	0,15	50	40	80
		0,20	48	33	87
3.	Кора пихты, экстрагированная гексаном	0,15	61	53	73
		0,20	56	33	80
4.	Контроль	–		100	100

Выводы

Разработана комплексная схема переработки коры пихты, включающая экстракционное извлечение биологически активных веществ и получение из проэкстрагированной коры пористых углеродных материалов и органоминерального удобрения пролонгированного действия. Последовательная экстракция коры пихты гексаном и водой (или водно-спиртовым раствором) позволяет получать 2,5 % пихтового масла, 6,0 % пихтового бальзама и 0,33–0,38 % проантоцианидинов (% от массы а.с. коры).

Методом термощелочной активации предварительно карбонизованной проэкстрагированной коры пихты в присутствии КОН получены пористые сорбционные материалы с удельной поверхностью 639–1287 $м^2/г$. Установлено, что максимальной удельной поверхностью (1287 $м^2/г$) и объемом пор (0,60 $см^3/г$) характеризуется образец, полученный при температуре карбонизации проэкстрагированной коры пихты 500 °С. Такой сорбент соответствуют промышленному углеродному энтеросорбенту медицинского назначения по сорбции маркерных веществ, моделирующих токсины низкой и среднемолекулярной массы.

Методом пропитки проэкстрагированной коры водными растворами минеральных компонентов (мочевины, сульфата калия и микроэлементов – меди и цинка) получено органоминеральное удобрение следующего состава (мас. %): 3,8 азота, 10,7 калия, 4,5 серы, по 0,1 меди и цинка, остальное – проэкстрагированной кора. Установлена способность полученного удобрения к медленному удалению минеральных компонентов при его обработке водой. В результате экспериментов по проращиванию семян овса сорта «Мегион» установлено ростостимулирующее действие органоминерального удобрения из коры пихты.

Разработаны способы получения энтеросорбентов из измельченной коры пихты путем её обработки 1,5 % водным раствором NaOH и путем экстракции гексаном. Установлено, что все полученные энтеросорбенты из коры пихты имеют хорошие сорбционные свойства в отношении желатина и метиленового синего. Наибольшую сорбционную активность по метиленовому синему показал образец коры пихты после экстракции гексаном (97,0 мг/г), а наибольшую сорбционной

активность по желатину показал образец коры пихты, обработанный щелочью (225,0 мг /г). Установлена возможность использования энтеросорбентов из коры пихты для профилактики и лечения генерализованных кишечных инфекций животных. Наиболее высокой эффективностью для лечения и профилактики острого экспериментального эшерихиоза обладает энтеросорбент на основе коры пихты, обработанный 1,5 % раствором NaOH в дозах 0.15 г/кг и 0.20 г/кг массы животного, а также энтеросорбент из коры пихты, экстрагированный гексаном, в дозе 0,20 г/кг.

Раздел 6. Наработка опытных образцов биодеградируемых сополимеров на основе углеводов и изучение их потребительских свойств

Ответственный исполнитель д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько

Введение

Ранее нами было показано, что получаемый кислотно-каталитической конверсией углеводов растительного сырья α-ангеликалактон (5-метил-2(3H)-фуранон, αАЛ, лактон левулиновой кислоты) способен путем анионной полимеризации образовывать биоразлагаемый непредельный полиэфир — полиангеликалактон (ПАЛ):

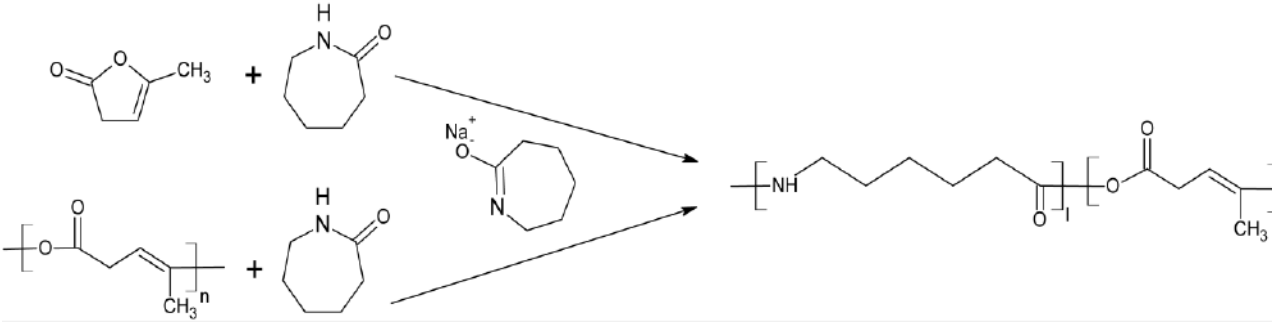
Показана возможность синтеза биодеградируемых сополимеров альфа-ангеликалактона, полиангеликалактона, стирола и других промышленных полимеров.

Поли-ε-капроамид (капрон, найлон-6, ПКА), обладая большим набором ценных свойств, является одним из основных конструкционных пластиков в машиностроении, а также широко используется при производстве волокон различного назначения и медицинских изделий.

Целью работ являлось исследование процессов синтеза полиэфирамидов на основе ε-капролактама (εКЛ) и α-ангеликалактона (αАЛ), наработка опытных образцов полимеров и изучение их потребительских свойств, в том числе способности к биодеградации.

Выход и скорости образования полимеров

Сополимеризация α-ангеликалактона, полиангеликалактона и капролактама протекает согласно схеме:



Выходы сополимеров и блок-сополимеров практически не зависят от того, используется ли αАЛ или ПАЛ в качестве компонента реакционной смеси (табл. 19).

Выходы целевых полимеров систематически снижаются с 80 до 40–60 % при увеличении содержания αАЛ или ПАЛ от нуля до 95 %. Молекулярные массы получаемых полимеров при этом снижаются примерно вдвое, с 33 до 12–17 тыс.

Таблица 19 – Зависимость выхода сополимеров и их молекулярной массы (M_W) от состава полимеризуемой смеси

Мольная доля εКЛ, %	Выход сополимеров, % (± 0,4)		M_W, $\times 10^3$ (± 0,6)	
	αАЛ	ПАЛ	αАЛ	ПАЛ
100	80,2		32,8	
98	76,9	79,6	30,3	31,5
97	74,3	79,4	30,1	31,5
95	76,5	78,9	27,6	30,5
90	75,8	77,8	28,1	30,1
80	71,1	76,2	25,3	28,1
60	70,7	69,1	19,7	23,9
50	66,3	60,1	16,6	21,5
40	65,4	61,9	13,6	18,9
20	61,8	62,4	17,6	12,7
5	45,4	41,4	12,1	15,7

Кинетические зависимости выходов сополимеров в процессах сополимеризации εКЛ с αАЛ и ПАЛ представлены на рисунке 22. Так же, как и в случае с выходами полимеров, скорости сополимеризации систематически снижаются при увеличении доли ангеликалактона и полиангеликалактона в реакционной массе.

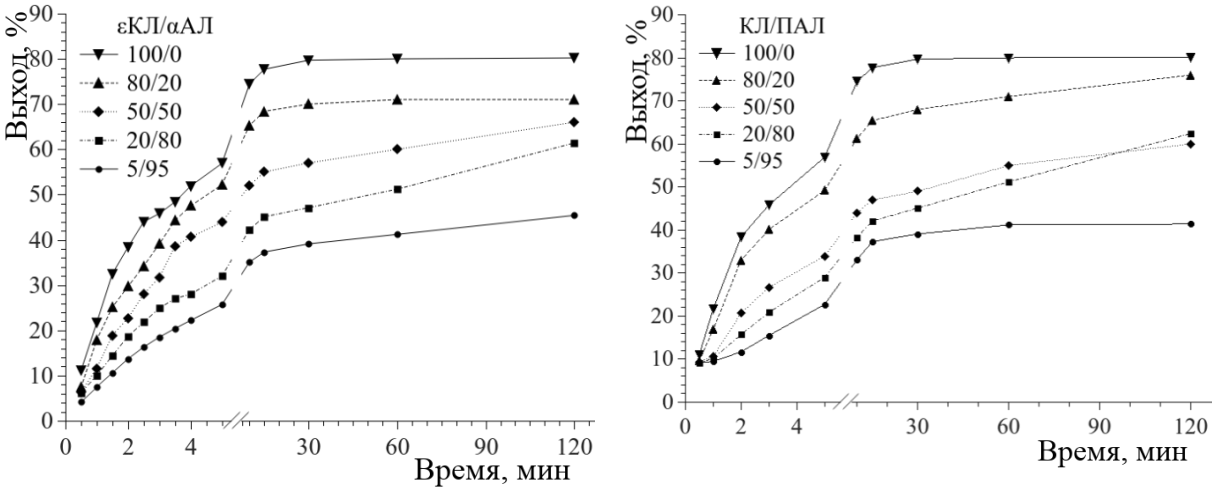


Рисунок 22 – Кинетические кривые сополимеризации εКЛ/αАЛ (слева) и εКЛ/ПАЛ (справа) при 180 °С.

Полученные результаты показывают, что α-ангеликалактон и полиангеликалактон в условиях рассматриваемого процесса являются наименее реакционноспособными компонентами.

Физико-химические и механические свойства полимеров

Изучение растворимости сополимеров показало, что она возрастает с увеличением доли αАЛ или ПАЛ в их структуре и снижается в ряду растворителей: ДМСО > ДМФА > Хлороформ > Ацетон.

В ДМСО растворяются все сополимеры (не менее 10 мас. %), в ацетоне растворимы только сополимеры с содержанием α-ангеликалактона или ПАЛ 90 мол. % и выше.

Наработаны опытные образцы сополимеров и блок-сополимеров для изучения их физико-механических свойств. При переходе от поликапроамида к полиангеликалактону прочность на разрыв снижается вдвое, предел текучести - в полтора раза. Водопоглощение полученных сополимеров возрастает в пределах от 0,5 до 1,09 % для сополимеров с ПАЛ, и 0,5 – 1,04 для сополимеров с αАЛ при снижении содержания ε-капролактама.

Таким образом, в результате сополимеризации εКЛ с ПАЛ образуются кристаллические полимеры. Увеличение содержания ПАЛ или αАЛ в исходной смеси приводит к увеличению гибкости макромолекул сополимеров, что оказывает влияние на физико-механические свойства синтезированных полимеров. Кроме того, наличие в структуре сополимера полиэфирного фрагмента обуславливает проявление адгезионных характеристик. Прочность и значения водопоглощения, напротив, сильно зависят от количественного содержания в составе сополиэфирамида звеньев амида, увеличение которого приводило к росту разрушающего напряжения и к снижению гидрофильности полимеров.

Биодеградация полученных сополимеров и блок-сополимеров

Исследование биодеградации образцов блок-сополимеров в серой лесной почве показало, что в течение 20 недель образцы состава (εКЛ/ПАЛ) 98/2, 97/3, 95/5 мольных % разрушились практически полностью, до мельчайших вкраплений полимера в органическом конгломерате. Поликапролактам, немодифицированный α-ангеликалактоном, в этих условиях за время наблюдения биодеградации визуально не поддается.

В процессе биодеградации блок-сополимеров скорость окисления на порядок превышает скорость метанообразования. Скорости обоих процессов систематически возрастают при увеличении содержания ПАЛ в блок-сополимерах. Следовательно, наблюдаемая эмиссия газов обусловлена биодеградацией полимеров, а не компонентов почвы, в которой проводили эксперименты. Суммарная эмиссия углекислого газа за 20 недель находится на уровне 40-50 мас. % в расчете на полимер, что соответствует приблизительно 20 % от стехиометрии полного окисления изученных полимеров в CO_2.

Проведен микробиологический анализ образцов разрушения сополимеров. Найдены микроорганизмы родов *Phanerochaete, Acremonium, Aspergillius, Clonostachys, Fusarium, Mucor, Penicillum, Thrichoderma, Ulocladium, Umbellopsis*.

Результаты статистической оценки токсичности водных вытяжек продуктов биодеструкции сополиэфирамидов приведены в таблице 20. Водные вытяжки из массы культивирования сополимеров статистически не показали токсического эффекта.

Таблица 20 – Статистическая оценка токсичности продуктов биодеградации

εКЛ/ПАЛ	Тест - объекты (методики оценки)			
	Stylonichia mytilus (ГОСТ Р 52337-2005)		*Daphnia magna* (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06)	
	N, %	n, %	A, %	n, %
98/2	97,4	6,2	4,08	7,8
97/3	96,7	3,1	9,73	18,8
95/5	97,6	4,7	4,7	7,8

N – выживаемость инфузорий при экспозиции 1 час; A — доля погибших дафний при экспозиции 48 часов; n — доля повторений с выживаемостью менее 50 %.

Полученные результаты показывают, что модификация ПКЛ малыми добавками ангеликалактона и полиангеликалактона (2–10 мас. %) позволяет получать биодеградируемые сополимеры с физико-механическими свойствами, близкими к немодифицированному ПКЛ.

Выводы

Впервые проведена анионная сополимеризация ε-капролактама с α-ангеликалактоном и полиангеликалактоном и получены серии биодеградируемых сополимеров. Свойства полученных сополимеров зависят от их состава: увеличение доли звеньев ε-капролактама в сополимере приводит к повышению прочностных свойств и снижению эластических свойств и водопоглощения.

Показано, что в процессе инкубации образцов сополимеров в почве происходит сукцессия почвенных микроорганизмов на поверхности образцов. Под действием ферментных систем микроорганизмов сополимеры, в отличие от поликапролактама, практически полностью разрушаются в течение 20 недель, а продукты биодеградации статистически не обладают токсическим действием.

Раздел 7. Синтез и полимеризация новых бисфенолов, получаемых переработкой растительного сырья
Ответственный исполнитель к.х.н.. Н.В. Тарабанько

Введение

Лигнины хвойных пород при окислении в щелочной среде дают в расчете на лигнин в сумме до 20-28 мас. % ванилина [46].

Развитие эффективных методов получения ванилина из лигнинов может привести к появлению новых областей его потребления, таких, как производство новых полимеров [47–49].

Одно из новых направлений синтеза полимеров может быть основано на использовании нового бисфенола, 5,5'-диванилина (ДВ), продукта окислительной димеризации ванилина в качестве мономера.

Диванилин в качестве примеси содержится в стручках ванили и практически не токсичен. Наличие двух феноксильных и двух карбонильных групп в этой молекуле открывает широкие возможности получения полимеров на основе ДВ. Взаимодействием диванилина с диаминами синтезированы полимерные основания Шиффа. Полимеры нетоксичного диванилина с нетоксичными диаминами могут найти применение в медицине и фармацевтике. В качестве таких диаминов можно использовать аминокислоты, но процессы их взаимодействия с диванилином в литературе не описаны.

Цель настоящего этапа исследований заключается в совершенствовании методов получения предшественников для полимеризации - ванилина и диванилина - и синтезе полимеров ДВ и лизина.

Получение ванилина

Среди нерешенных проблем окисления лигнинов в ароматические альдегиды следует отметить очень высокий расход щелочи при окислении лигнинов Снижение расхода щелочи при получении ванилина – область практически не изученная и нами поставлена задача поиска методов решения этой проблемы.

Сравнительно большие расходы щелочи при окислении сосновой древесины ванилин по сравнению с окислением лигносульфонатов могут быть обусловлены окислением, а также изомеризацией и ретроальдольным расщеплением растворимых в условиях процесса гемицеллюлозных углеводов. Можно предполагать, что удаление гемицеллюлоз из древесины позволит сократить расходы щелочи и кислорода в процессе окисления получаемых лигноцеллюлоз в ароматические альдегиды. С другой стороны очевидно, что удаление гемицеллюлоз кислотным гидролизом может снизить выходы ванилина и сиреневого альдегида в процессе окисления.

Для удаления гемицеллюлоз были выбраны известные процессы, протекающие при комнатной температуре и применяемые для гидролиза целлюлозы: гидролиз концентрированной соляной кислотой или хлористым водородом. Для сравнения проведен предгидролиз древесины разбавленной соляной кислотой при 100 ^{o}C.

Древесина сосны содержит 17–18 мас. % легкогидролизуемых углеводов. Ее предгидролиз концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре в течение суток удаляет до 17–18 мас. % гидролизуемых веществ, т.е. практически все легкогидролизуемые углеводы. Гидролиз разбавленной соляной кислотой при 100 °С дает близкие результаты после гидролиза в течение трех часов.

Использованные мягкие условия предгидролиза незначительно сказываются на выходе ванилина в последующем процессе окисления: для лучшего предгидролизованного образца (№ 2) и исходной древесины выходы совпадают в пределах точности эксперимента (табл. 21). Образец, гидролизованный концентрированной HCl при комнатной температуре, дает ванилина на 34 отн. % больше по сравнению с образцом, гидролизованным при 100 °С. Эти результаты показывают, что низкотемпературный гидролиз древесины ведет к незначительной конденсации лигнина и снижению выхода ванилина в последующем окислении – аналогичные результаты получены ранее на других породах древесины [46]. Таким образом, гидролиз древесины при комнатной температуре предпочтителен для получения максимальных выходов ароматических альдегидов.

Таблица 21 – Результаты окисления образцов исходной и предгидролизованной древесины. Условия процесса: 20 г древесины, 15 г сульфата меди, 400 мл воды, 160 °С, продолжительность процесса – 30 мин

№	Условия пред-гидролиза	Загрузка щелочи, г	Выход целлюлозы / лигнина, % от исходного	Выход ванилина, г	Выходы ванилина на загруженный / израсходованный лигнин, мас. %	Расход щелочи, моль/моль ванилина
1-1	Исходная древесина	20	91,4/52,4	0,948	19,7 / 41,4	80,2
1-2		16	87.8/28	0,50	10,4 / 14,4	122
1-3		12	90.1/27	0,34	7,1 / 9,7	134
2	Конц. HCl, 1 час	10	-	1,004	20,0	37,9
3-1	Конц. HCl, 24 час	8	50,9 / 20,2	0,784	13,2 / 16,5	38,8
3-2		10	47,4 / 21,2	0,824	13,9 / 17,7	46,1
3-3		20	25,5 / 20,7	0,804	11,6 / 14.6	94,5
4-1	2 % HCl, 100 °С, 3 час	8	60,8 / 18,0	0,776	12,9 / 15,7	39,2
4-2		10	49,8 / 18,5	0,798	13,2 / 16,2	47,6
4-3		20	32,9 / 17,7	0,764	12,7 / 15,4	99,5
5	Пары HCl, 168 час	8	34,2 / 51,5	0,974	15,9 / 41,8	31,2
6	Пары HCl, 0,11 ммоль/г,* 72 ч	8		0,408	8,4	74,5

Процессы предгидролиза резко, с 91 до 25–60 (потеря массы древесины 18,5–33,5 %), снижают выход целлюлозы в процессе окисления. Это вполне естественно и показывает, что предгидролиз не только удаляет гемицеллюлозы, но и частично разрушает структуру целлюлозы. Выход целлюлозы в процессе окисления снижается в полтора-два раза при увеличении загрузки щелочи (табл. 2).

В использованных методиках расход хлороводорода составил 2 % от массы древесины в случае парогазового метода и 20 % для предгидролиза в разбавленном растворе и более 100 % в концентрированной HCl. Таким образом, парофазный гидролиз позволяет на один-два порядка снизить расход хлористого водорода в процессах предгидролиза древесины по сравнению с жидкофазными процессами.

Получение 5,5'-диванилина

Известны методы окисления ванилина в диванилин неорганическими окислителями, персульфатами, хлорным железом, реактивом Фентона и другими с выходами диванилина 50–70 %. Наиболее эффективен (выход диванилина до 95 %) метод окисления перекисью водорода с использованием пероксидазы хрена в качестве ферментативного катализатора. Несмотря на доступность исходного сырья (корень хрена), пероксидаза очень дорога ($1000 за грамм, SigmaAldrich). Нами установлено, что окисление ванилина перекисью водорода с выходом диванилина до 95 % можно проводить, используя сок и водные вытяжки корня хрена в качестве источника пероксидазы. Разработанный метод реализован как препаративный синтез, с помощью которого наработаны опытные образцы диванилина с выходом 90-95 % и массой 5-10 грамм.

Получение полимеров 5,5'-диванилина

Известны методы получения оснований Шиффа путем взаимодействия ванилина и лизина, и в зависимости от условий конденсации образуются продукты взаимодействия ванилина с одной или двумя аминогруппами лизина. Синтез таких производных затруднен кислотно-основными равновесиями, вследствие которых даже в слабощелочной области ванилин и диванилин диссоциируют по фенольной группе, что приводит к дезактивации карбонильных групп. В кислой среде протонируются аминогруппы лизина, и это, в свою очередь, препятствует образованию оснований Шиффа. Еще одна проблема взаимодействия ванилина и лизина заключается в низкой растворимости этих веществ во многих растворителях. Диванилин нерастворим в этаноле, хлороформе и ацетонитриле, лизин нерастворим в хлороформе, ацетонитриле и диметилсульфоксиде.

После перебора ряда методик, описанных в литературе, нами установлено, что взаимодействие диванилина и лизина в течение суток протекает при их кипячении в этаноле, несмотря на малую растворимость диванилина в этом растворителе. Получены резиноподобные олигимеры, практически нерастворимые в изученных растворителях.

Выводы

Проведено исследование последовательности стадий синтеза биосовместимых и биодеградируемых полимеров диванилина и аминокислот от этапа окислительной конверсии хвойной древесины в ванилин до стадии взаимодействия лизина и диванилина, получено полимерное основание Шиффа.

Разработан новый метод кислотно-каталитической подготовки древесины к стадии окисления, позволяющий в два раза снизить расход щелочи в расчете на образующийся ванилин по сравнению с лучшими литературными данными. Наиболее перспективен газофазный процесс предгидролиза гемицеллюлоз древесины хлористым водородом, позволяющий на один-два порядка снизить расход кислотного катализатора по сравнению с традиционными методами гидролиза древесины.

Разработана препаративная методика синтеза диванилина ферментативным окислением ванилина системой пероксидаза хрена – перекись водорода, в которой в качестве источника пероксидазы использованы сок или водные вытяжки корня хрена. Найдены условия, в которых выход диванилина достигает 90–95 %.

Заключение

Разработан метод выделения биологически активных проантоцианидинов из коры пихты с выходом 0,38 %. Этот выход сопоставим с выходом получаемых из коры сосны БАД «Пикногенол» и «Энзогенол». Методами УФ, ИК, ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что проантоцианидины пихты, в основном, состоят из процианидина и продельфинидина и по своему химическому составу близки к проантоцианидинам, выделяемым из различных видов чая.

Показана возможность получения эффективных углеродных энтеросорбентов из коры пихты с использованием термощелочной активации в присутствии гидроксида калия. Установлено, что углеродный сорбент, полученный щелочной активацией продукта карбонизации коры пихты при 400 °С по скорости сорбции йода, метиленового синего и витамина B_{12} и сорбционной емкости значительно превосходит промышленный углеродный энтеросорбент.

Получены новые аналоги органических гелей (ксерогелей) методом конденсации таннинов коры пихты с формальдегидом с использованием дешевого и доступного способа сушки при нормальных условиях. Методами ИКС, СЭМ, БЭТ и элементного анализа установлено, что строение и параметры пористой структуры органических таннин-формальдегидных ксерогелей аналогичны аэрогелям, синтезированным на основе таннинов квербахо, выделяемых из коры тропических растений. Органические ксерогели имеют преимущественно мезопористую структуру со средними размерами пор 16,3-19,4 нм. Микроструктура образцов представляет собой трехмерно сшитый полимер из цепочек тесно связанных глобулярных микро- и наночастиц.

Методом термогравиметрии установлено, что органические ксерогели на основе таннинов пихты термически стабильны вплоть до температуры 295°С и проявляют устойчивость к воспламенению на воздухе при температурах до 600 °С. Благодаря этим свойствам, они могут найти применение в качестве термо- и огнезащитных материалов.

Карбонизацией органических ксерогелей из таннинов пихты получены углеродные ксерогели с удельной поверхностью 483–524 $м^2$/г. Методом СЭМ показано, что при карбонизации органических ксерогелей сохраняется трехмерно сшитая структура из полимерных цепочек, сформированных однородными частицами глобулярной формы размером 5–10 нм, образующих поры нанометрового размера (≤ 1,5 нм).

Предложено получать органо-минеральное удобрение с повышенной водостойкостью методом пропитки подложки из коры пихты раствором минеральных компонентов (нитрата калия, сульфатов цинка, меди и магния). Показано, что в течение 30 суток обработки водой из получаемого удобрения удаляется 64,8 % калия, 66,6 % азота, 70,3 % магния, 65,2 % меди и 65,3 % цинка (% от их исходного содержания), что обеспечивает его пролонгированное действие. В результате экспериментов по проращиванию семян яровой мягкой пшеницы сорта «Новосибирская 15» установлено ростостимулирующее действие органо-минерального удобрения из коры пихты.

Разработана комплексная схема переработки коры пихты, включающая экстракционное извлечение биологически активных веществ и получение из проэкстрагированной коры пористых углеродных материалов и органоминерального удобрения пролонгированного действия. Последовательная экстракция коры пихты гексаном и водой (или водно-спиртовым раствором) позволяет получать 2,5 % пихтового масла, 6,0 % пихтового бальзама и 0,33–0,38 % проантоцианидинов (% от массы а.с. коры).

Методом термощелочной активации предварительно карбонизованной проэкстрагированной коры пихты в присутствии КОН получены пористые сорбционные материалы с удельной поверхностью 639–1287 $м^2$/г.

Разработаны способы получения энтеросорбентов из измельченной коры пихты путем её обработки 1,5 % водным раствором NaOH и путем экстракции гексаном. Установлена возможность использования энтеросорбентов из коры пихты для профилактики и лечения генерализованных кишечных инфекций животных.

Впервые получены серии биодеградируемых сополимеров путем анионной сополимеризации ε-капролактама с α-ангеликалактоном и полиангеликалактоном. Свойства полученных сополимеров зависят от их состава: увеличение доли звеньев ε-капролактама в сополимере приводит к повышению прочностных свойств и снижению эластических свойств и водопоглощения. В процессе инкубации образцов сополимеров в почве они практически полностью разрушаются в течение 20 недель, а продукты биодеградации статистически не обладают токсическим действием.

Список использованной литературы

1 Bagchi D., Bagchi M., Stohs S.J., Das D.K., Ray S.D., Kuszynski C.A., Joshi S.S., Pruess H.G. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention // Toxicology.– 2000.– V. 148.–No 2–3.– P. 187–197.

2 Haslam E. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action // J. Nat. Prod.– 1996.– V. 59.– No 2.– P. 205–215.

3 Santos- Buelga C., Scalbert A. Proanthocyanidins and tannin- like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health // J. Sci. Food Agric.– 2000.– V.– 80.– No 7.– P. 1094–1117.

4 Спрыгин В.Г., Кушнерова Н.Ф. Метод оценки и стандартизации олигомерных проантоцианидиновых комплексов, полученных из различных видов растительного сырья // Хим.-фарм. журнал.– 2002.– Т. 36.– No 3.– С. 31–35.

5 Chang Q., Zhu M., Zuo Z., Chow M., Ho W.K.K. High-performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of Hawthorn active components in rat plasma // J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.– 2001.– V. 760.– No 2.– P. 227–235.

6 Kim S.H., Kang K.W., Kim K.W., Kim N.D. Procyanidins in crataegus extract evoke endothelium-dependent vasorelaxation in rat aorta // Life Sciences.– 2000.– V. 67.– No 2.– P. 121–131.

7 Ku C.S., Mun S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from Pinus radiata bark // Wood Sci. Technol.– 2007.– V. 41.– No 3.– P. 235–247.

8 Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from Picea mariana bark // JBNB.– 2013.– V. 4.– No 3A.– P. 1–8.

9 Yazaki Y. Utilization of flavonoid compounds from bark and wood: a review // Nat. Prod. Commun.– 2015.– V. 10.– No 3.– P. 513–520.

10 Fu C., Yang D., Peh W.Y.E., Lai S., Feng X., Yang H. Structure and antioxidant activities of proanthocyanidins from Elephant apple (Dillenia indica Linn.) // J Food Sci.– 2015.– V. 80.– No 10.– P. C2191–C2199.

11 Takahashi T., Nagatoishi S., Kuroda D., Tsumoto K. Thermodynamic and computational analyses reveal the functional roles of the galloyl group of tea catechins in molecular recognition // PLoS One.– 2018.– V. 13.– No 10.– P. 0204856.

12 Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение состава антоцианидинов коры пихты // Химия в интересах устойчивого развития.– 2000.– Т. 8.– № 6.– С. 823–827.

13 Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // Журнал сибирского федерального университета. Химия.– 2015.–Т. 8.– № 2.– С 232–255.

14 Zoltan Pasztory, Ildiko Ronyecz Mohacsine, Galina Gorbacheva, Zoltan Borcsok. The utilization of tree bark // BioResources.– 2016.– V.11.– No 3.– P. 7859–7888.

15 Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуждина А.И., Писарев В.М. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // Общая реаниматология.– 2016.– Т.12.– No 6.– С. 82–107.

16 Исмаилова М.Г., Гутникова А.Р., Исмаилова П.Л. Энтеросорбент АУ-К и изучение его фармакологической активности // Вестник фармации.– 2010.– Т.48.–№ 2.– С. 44–49.

17 Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н. В., Кузнецов Б.Н. Влияние пористой структуры углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты на сорбцию органических веществ различной природы // Журнал сибирского федерального университета. Химия.– 2018.– Т. 11.– № 4.– С 488–499.

18 Mohammed Danish, Rokiah Hashim, M.N. Mohamad Ibrahim, Mohd Rafatullah. Tanweer Ahmad. Otham Sulaiman. Characterization of Acacia Mangium wood based activated carbons prepared in presence of basic activating agents // BioResources.– 2011.– V.6.– No 3.– P. 3019–3033.

19 Virpi Siipola, TarjaTamminen, Anssi Kalli, Riikka Lahti, Henrik Romar, Kimmo Rasa, Riikka Keskinen, Jari Hyvaluoma, Markus Hannuba, Hanne Wikberg. Effects of biomass type, carbonization process and activated method on the properties of bio-based activated carbons // BioResources.– 2018.– V.13.– No 3.– P. 5976-6002.

20 Морозова А.А., Лыга Л.К., Ермоленко И.Н. О роли микро–имезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ маркеров из водных сред // Журнал прикладной химии.– 1989.– № 12.– С. 2777–2781.

21 Yao Chen. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules @ mesoMOFs. URL: http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199 (22.05.2018).

22 Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashenko T.T. Comparative study of the adsorption activity of medicinal sorbents // Pharmaceutical Chemistry Journal.– 2008. –V.– 42.– No7.– P. 405–408.

23 Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / под ред. Т.Г. Плаченова. М.: Наука, 1983.– 324 с.

24 Du A.; Zhou B.; Zhang Z.H., Shen J. A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel // Materials.– 2013.– V. 6.– P. 941–968.

25 Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications// Chem. Rev.– 2002.– V. 102.– P. 4243–4265.

26 Chen, H.B.; Hollinger, E.; Wang, Y.Z.; Schiraldi, D.A. Facile fabrication of poly(vinyl alcohol) gels and derivative aerogels // Polymer.– 2014.– V. 55.– P. 380–384.

27 Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview // Carbon.– 2005.– V. 43.– No 3.– P. 455–465.

28 Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G. Adsorption by carbon gels. In: Tascon JMD, ed. Novel carbon adsorbents. Oxford: Elsevier, 2012.–P. 207–244.

29 Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Stein N., Boulange C., Pizzi A., Celzard A. Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels // Biomass Bioenergy.– 2012.– V. 39.– P. 274–282.

30 Rey-Raap N., Arenillas A., Menendez J.A. Carbon gels and their applications: a review of patents, in Submicron Porous Materials, ed. by P. Benotti. New York: Springer, 2017.– P. 25–52.

31 Li J., Wang X., Huang Q., Gamboa S., Sebastian P.J. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor // J Power Source.– 2006.– V. 158.–1.– P. 784–788.

32 Koebel M., Rigacci A., Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation: An overview // J. Sol-Gel Sci. Technol.– 2012.– V. 63.– P. 315–339.

33 Duval A., Averous L. Characterization and physico-chemical properties of condensed tannins from Acacia catechu // Journal of Agricultural and Food Chemistry.– 2016.– V. 64.– No 8.– P. 1751–1760.

34 Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures // Biomass and bioenergy.– 2013.– V. 56.– P.437–445.

35 Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I. Carbon aerogels // Carbon.– 2011.– V.49.– P. 2773–2784.

36 Pekala R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde// J. Mater. Sci. 1989. V.24. P. 3221–3227.

37 Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. New York: Academic Press, 1991. – 303 pp.

38 Arenillas A., Menendez J.A., Reichenauer G., Celzard A, Fierro V., Maldonado-Hodar J. F., Bailón-Garcia E., Job N. Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications, in

Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, ed. by Aegerter M.A. and Prassas M. Switzerland: Springer, 2019.– P. 27–191.

39 Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химически продукты из древесной коры: монография. Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2012.– 260 с.

40 Ahmed M.A., Hamad Saim Atres, Gagri Olgun, Mahmut Cur. Chemical composition and antioxidant properties of some industrial tree bark extracts // BioResources.– 2019. –V.14.– No 3.– P. 5657–671.

41 Su W., Yang Y., Dai H., Jiang L. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution on Chinese fir bark modified by sodium hypochlorite // BioResources.– 2015.– V.10.– No 4.– P. 6993–7008.

42 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.– V. 57.– P. 295–301.

43 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 efficiency in early ripening rapeseed (Brassica napus L.) // Journal of Zhejiang University – SCIENCE B (Biomedicine&Biotechnology).– 2016. –V. 17.– No10.– P. 775–786.

44 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.

45 Патент 2629264 (РФ). Способ получения органоминеральных удобрений на основе коры березы / Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. // БИ. 2017. № 25.

46 Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // Int. J. of Molecular Sciences.– 2017.– V. 18.– P. 2421.

47 Fache M., Darroman E., Besse V., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis // Green Chemistry.– 2014.–V. 16.– No 4.– P. 1987–1998.

48 Zhao S., Abu-Omar M.M. Renewable Thermoplastics Based on Lignin-Derived Polyphenols // Macromolecules– 2017.– V. 50.– No 9.– P. 3573–3581.

49 Zhou J., Zhang H., Deng J., Wu Y. High Glass-Transition Temperature Acrylate Polymers Derived from Biomasses, Syringaldehyde, and Vanillin // Macromolecular Chemistry and Physics.– 2016.– V. 217.–No 21.– P. 2402–2408.

<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 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

<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
ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0035
№ ИКРБС АААА-Б20-220020490017-7

Научный руководитель проекта: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Цели проекта – создание физико-химических основ «зеленых» ресурсо- и энергосберегающих процессов глубокой переработки возобновляемого природного биоресурса – лигноцеллюлозной биомассы в биологически активные, пищевые и другие ценные химические продукты, функциональные биополимеры и нанобиокомпозиты, востребованные для космических приложений, в медицине, фармацевтической, пищевой, химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды.

Задачами НИР по проекту в 2019 являлось установление кинетических закономерностей и оптимизация процессов пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии растворенных и твердых катализаторов, определение оптимальных режимов ее фракционирования на целлюлозу, гемицеллюлозы и растворимый лигнин, установление закономерностей процессов термической конверсии древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола и ее гидрирования в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункциональных катализаторов Ru/углерод, подбор условий восстановительного фракционирования древесины ели на целлюлозу и жидкие продукты, обогащенные мономерами метоксифенолов.

Основные результаты исследований, полученные в 2019 году:

Установлено, что процессы пероксидной делигнификации хвойных (ель, сосна, пихта, лиственница) и лиственных (осина, береза) пород древесины в присутствии катализатора TiO_2 описываются уравнением реакции первого порядка, значения энергий активации варьируются от 76 до 94 кДж/моль. Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные условия каталитической

пероксидной делигнификации хвойной и лиственной древесины, обеспечивающие получение микрокристаллической целлюлозы в одну стадию с использованием экологически безопасных реагентов. Впервые предложено получать микрофибриллированную целлюлозу из древесины ели менее энергозатратным, чем традиционные, методом, включающим стадию каталитической пероксидной делигнификации. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, поверхность пленки микрофибриллированной целлюлозы сформирована частицами диаметром около 80 нм и не содержит посторонних включений. После лиофильной сушки замороженных суспензий МФЦ получен объемный, легкий, пористый материал, состоящий из микрофибрилл.

В процессе термопревращения древесины ели при температуре 225 °С в среде суперкритического этанола применение твердого кислотного катализатора 3% Ru/C позволяет повысить конверсию древесины до 50 мас.%, выход жидких продуктов до 37 мас.%, выход мономеров метоксифенолов до 19 мас.%. В этих условиях основным мономерным продуктом превращения лигнина является пропилгваякол, выход которого составил 11,8 мас.%.

В аналогичных условиях в присутствии водорода выход мономерных метоксифенолов увеличился до 36,0 мас.% и полиолов до 27 мас.%. Твердый продукт, полученный в этих условиях, содержит до 96 мас.% целлюлозы. Таким образом, каталитический гидрогенолиз в среде сверхкритического этанола при 225 °С в присутствии бифункционального катализатора Ru/углерод позволяет осуществить фракционирование биомассы древесины ели на целлюлозу и жидкие продукты, обогащенные мономерами метоксифенолов.

Для объяснения механизма действия твердых катализаторов в процессах деполимеризации биомассы предложена модель двойного электрического слоя, которая хорошо описывает гидролиз целлюлозы на твёрдых кислотных катализаторах. Факторы, которые обеспечивают гидролиз – это высокая концентрация свободных протонов в диффузном слое и электростатическое притяжение протонированной целлюлозы к катализатору, втягивающее её в этот концентрированный слой.

Результаты исследований могут быть использованы для создания высокоэффективных технологий переработки древесины и отходов деревообработки в востребованные продукты.

Работа проводилась в рамках международного научного объединения «Биомасса» между Францией и Россией.

В работе над проектом принимали участие 3 доктора наук, 9 кандидатов наук, 5 молодых ученых.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Кинетическое исследование процессов пероксидной делигнификации древесины ели в водно-органических средах в присутствии растворенных и твердых катализаторов
Ответственный исполнитель к.т.н. И.Г.Судакова

Введение

Лигноцеллюлозная биомасса, в том числе и древесные отходы, являются возобновляемым сырьем для производства химических продуктов и биотоплив [1].

Лигноцеллюлозная биомасса в основном состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина [2]. Эти растительные полимеры сложным образом структурированы в клетках растений, и биомасса довольно устойчива к химическим реагентам и ферментам. Поэтому в промышленных процессах производства целлюлозы используются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температура и давление [3,4].

Традиционные технологии переработки лигноцеллюлозного сырья основаны на удалении лигнина. Глубокая степень делигнификации требуется для получения целлюлозы, используемой в процессах химической переработки в эфиры целлюлозы, искусственные волокна и наноцеллюлозы [5]. Также высокочистая целлюлоза является сырьем для разрабатываемых новых процессов получения таких востребованных продуктов, как левулиновая кислота, 5-гидроксиметилфурфурол, γ-валеролактон и др. [6].

В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых каталитических экологически безопасных методов глубокой переработки лигноцеллюлозного сырья в высококачественную целлюлозу и другие востребованные продукты.

В развитие ранее выполненных работ по каталитической пероксидной делигнификации различных пород древесины в присутствии твердого катализатора TiO_2 нами выполнено кинетическое исследование и проведена оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины ели в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии растворенного катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

С использованием физико-химических и химических методов исследован состав и строение твердых и растворимых продуктов каталитической пероксидной делигнификации древесины ели.

Каталитическое пероксидное фракционирование древесины ели на высококачественную целлюлозу и низкомолекулярные органические соединения

Процесс пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ изучен в интервале температур 70–100 °С (рис 1).

Процесс пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии растворимого катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка.

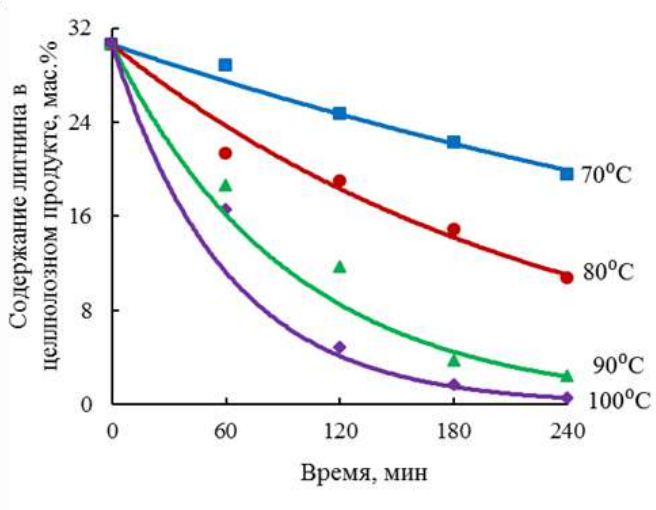


Рисунок 1 – Динамика изменения содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте в процессе пероксидной делигнификации древесины ели при различных температурах (концентрация H_2O_2 6 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%, ГМ 15)

Энергия активации процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины ели была определена из зависимости величины констант скоростей от температуры (рис. 2)

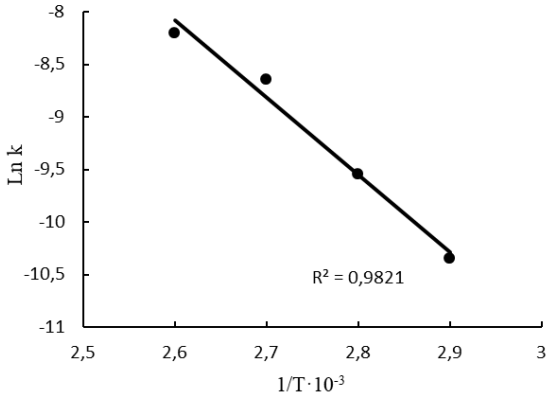


Рисунок 2 – Зависимость констант скоростей процесса пероксидной делигнификации древесины ели от температуры в координатах уравнения Аррениуса (концентрация H_2O_2 6 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%, ГМ 15)

Рассчитанные константы скорости и энергия активации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Константы скорости и энергия активации процесса пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии растворимого катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

Температура, °C	$k \times 10^{-4}$, c^{-1}	Энергия активации, кДж/моль
70	0,32	59,8
80	0,72	
90	1,77	
100	2,75	

Изучено влияние температуры и продолжительности процесса каталитического пероксидного фракционирования древесины ели на выход и состав образующихся целлюлозных продуктов (табл. 2, 3)

Таблица 2. Влияние температуры процесса пероксидного фракционирования древесины ели на выход и состав целлюлозных продуктов (концентрация H_2O_2 6 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%, ГМ 15 и продолжительность 4 ч)

Температура, °С	Выход целлюлозного продукта, мас.%*	Состав целлюлозного продукта, мас.%**		
		целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы
70	62,3	70,9	19,6	8,9
80	55,4	80,1	10,7	8,6
90	50,1	88,6	2,3	8,5
100	48,2	92,2	0,5	6,7

* от массы абс. сух. древесины;** от массы абс. сух. целлюлозного продукта

Таблица 3. Влияние продолжительности процесса пероксидного фракционирования древесины ели на выход и состав целлюлозных продуктов. (Концентрация H_2O_2 6 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%, ГМ 15 и температура 100 °С).

Продолжительность процесса, ч	Выход целлюлозного продукта, мас.%*	Состав целлюлозного продукта, мас.% **		
		целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы
1	58,9	75,3	16,5	7,6
2	49,4	90,0	1,6	7,8
3	48,4	91,6	0,8	7,0
4	48,2	92,2	0,5	6,7

* от массы абс.сух. древесины;** от массы абс. сух. целлюлозного продукта.

С ростом температуры процесса от 70 до 100 °С происходит снижение содержания в целлюлозных продуктах остаточного лигнина и гемицеллюлоз при одновременном возрастании содержания целлюлозы (табл. 2). Наиболее качественный целлюлозный продукт, содержащий 92,2 мас.% целлюлозы и 0,5 мас.% лигнина получен при температуре 100 °С (табл. 2). С ростом температуры процесса делигнификации выход целлюлозного продукта снижается от 62,3 мас.% (70 °С) до 48,2 мас.% (100 °С).

Увеличение продолжительности процесса пероксидного фракционирования древесины ели при температуре 100 °С от 1 до 4 часов существенно снижает содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте (до 0,5 мас.%) и повышает содержание в нем целлюлозы (до 92,2 мас.%). Выход целлюлозного продукта при этом снижается от 58,9 мас.% до 48,2 мас.%.

Изучено влияние состава реакционной смеси и гидромодуля (ГМ) (отношение жидкость/твердое) на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных

каталитической пероксидной делигнификацией древесины ели при температуре 100 °С (рис. 3).

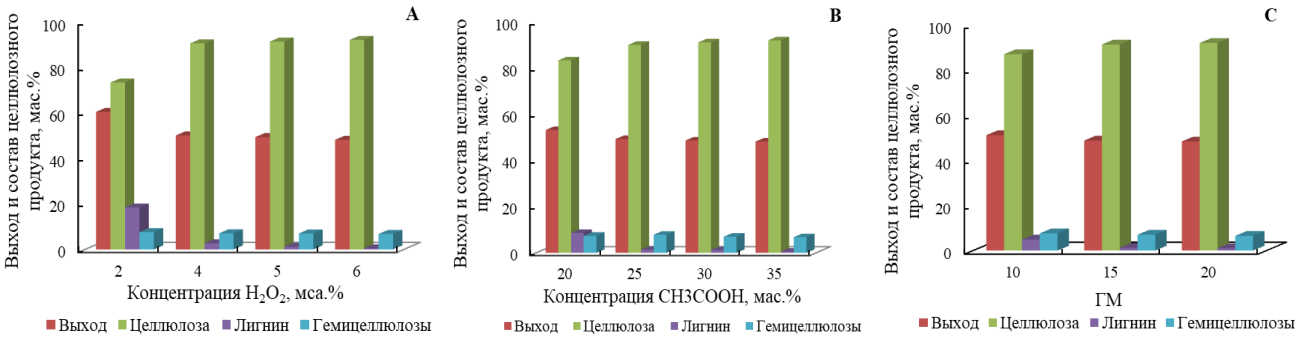


Рисунок 3 – Влияние концентрации H_2O_2 (A), CH_3COOH (B) и величина ГМ (C) на выход и состав целлюлозного продукта процесса пероксидного фракционирования древесины ели в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$

Кинетическое исследование и оптимизация процессов пероксидной делигнификации различных пород древесины в присутствии катализатора TiO_2

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 2—5 мм) древесины ели (*Picea obovata*), сосны (*Pinus silvestris*), лиственницы (*Larix sibirica*), пихты (*Abies sibirica*), осины (*Populus tremula*) и березы (*Betula Pendula*), заготовленные в лесной зоне города Красноярска. Определение химического состава древесины и полученных целлюлозных продуктов проводили по стандартным методикам [7]. Химический состав различных пород древесины представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав исходных древесных опилок

Древесина	Содержание компонентов (мас.% от массы абс. сух. древесины).				
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Экстрактивные вещества	Зола
Ель	44,4	30,6	22,6	1,8	0,6
Сосна	47,3	28,1	16,7	7,6	0,3
Лиственница	41,2	28,1	26,8	2,9	1,0
Пихта	45,2	26,8	17,7	6,2	0,5
Осина	46,3	21,4	24,1	7,8	0,4
Береза	46,8	21,7	27,3	3,9	0,3

Процесс делигнификации древесины проводили по методике, описанной в статье [8]. В качестве катализатора использовали TiO_2.

Были сопоставлены кинетические закономерности процесса пероксидной делигнификации хвойных и лиственных пород древесины в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализатора TiO_2 в диапазоне температур 70–100 °С.

Установлено, что процессы пероксидной делигнификации хвойных (ель, сосна, пихта, лиственница) и лиственных (осина, береза) пород древесины в присутствии катализатора TiO_2 описываются уравнением первого порядка.

Рассчитанные значения констант скорости реакции и энергии активации процесса делигнификации представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Константы скорости и энергии активации процессов пероксидной делигнификации различных пород древесины в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализатора TiO_2

Древесина	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}				E_a, кДж/моль
	70 °С	80 °С	90 °С	100 °С	
Ель	0,22	0,35	0,68	2,15	87
Сосна	0,07	0,20	0,62	2,17	94
Пихта	0,08	0,19	0,49	1,23	86
Лиственница	0,10	0,28	0,68	2,84	88
Осина	0,18	0,56	1,19	1,56	76
Береза	0,14	0,32	0,98	1,49	82

Достаточно большая энергия активации (от 76 до 94 кДж/моль) указывает на отсутствие в выбранных условиях проведения процесса делигнификации значительных внешне-диффузионных ограничений.

В диапазоне температур 70–90 °С пероксидная делигнификация лиственных пород протекает с большей скоростью по сравнению с хвойными породами. Лигнины хвойных пород, состоящие из гваяцильных структурных единиц, являются менее реакционноспособными, чем лигнины лиственной древесины, состоящие преимущественно из сирингильных единиц наряду с гваяцильными единицами.

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные условия каталитической пероксидной делигнификации хвойной и лиственной древесины, обеспечивающие получение высококачественной целлюлозы в одну стадию (табл. 8).

Таблица 8 – Оптимальные условия пероксидной делигнификации различных пород древесины в присутствии катализатора TiO_2 и состав полученных образцов целлюлозного продукта

Древесина	Оптимальные условия			Выход целлюлозного продукта, мас.%*	Состав целлюлозного продукта, мас.%**		
	Концентрация, мас.%		ГМ		Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
	H_2O_2	CH_3COOH					
Ель	6	25	15	47,8	92,7	0,8	5,4
Сосна	6	25	15	44,5	94,7	1,0	4,0
Пихта	6	30	15	52,6	91,6	2,3	5,7
Лиственница	6	30	15	44,2	93,8	0,6	4,5
Осина	5	25	10	50,2	92,7	0,7	5,5
Береза	5	25	15	48,2	93,7	0,5	5,5

* от массы абс.сух. древесины;** от массы абс. сух. целлюлозного продукта

В древесине хвойных пород содержится больше лигнина, чем в лиственных породах, что приводит к необходимости применения более высокой концентрации пероксида водорода для глубокой окислительной делигнификации древесины ели, сосны, лиственницы и пихты по сравнению с древесиной осины и березы.

Роль двойного электрического слоя во взаимодействии биомассы с твердыми катализаторами

Большой интерес исследователей на протяжении последних десяти лет в области химии древесины привлекают к себе твёрдые нерастворимые катализаторы окисления лигнинов и кислотные катализаторы гидролиза целлюлозы (например, окисленные и сульфированные угли, ионообменные смолы, цеолиты) [9–13].

Простота отделения твердых катализаторов от растворимых продуктов конверсии древесины очевидна. Но у них есть ряд других важных свойств, которые отличают их от гомогенных растворов кислот. Например, в работе [10] показано, что на сульфоугле целлюлоза гидролизуется со скоростью, соизмеримой с таковой при катализе эквивалентным количеством серной кислоты – весьма неожиданный результат, учитывая, что обычно химические реакции между твёрдыми веществами идут весьма медленно. Более того, на сульфоугле глюкоза гораздо медленнее превращается в продукты глубокой кислотной конверсии (5-гидроксиметилфурфурол, левулиновая кислота). В работе [13] было обнаружено, что один из продуктов кислотной конверсии углеводов – 5-ГМФ – легко превращается в левулиновую кислоту при сернокислотном катализе, но при использовании окисленных и сульфированных углей такая реакция не идёт.

Однако исследователи не уделяли существенного внимания причинам возникновения этих уникальных свойств. Практически игнорируется природа воздействия твёрдого катализатора на твёрдую целлюлозу. Имеющиеся количественные данные ограничиваются анализом характеристик хемосорбции β-1,4 глюканов на поверхности окисленного угля [14] и анализом синергетического эффекта вицинальных кислых групп при гидролизе глюканов с помощью растворов замещённых бензойных кислот (модельных соединений окисленных углей) [15].

Ранее в литературе игнорировалось такое на первый взгляд очевидное свойство твёрдых кислот, как возможность образования двойного электрического слоя у их поверхности. Благодаря диффузному слою протонов, действие катализатора уже не будет ограничиваться только его поверхностью. Более того, протонирование целлюлозы этими протонами приведёт к образованию на её поверхности положительного заряда, который будет притягиваться к полианиону катализатора, а это может обеспечить постоянный плотный контакт двух твёрдых реагентов.

Нами был проведён теоретический анализ возможной роли двойного электрического слоя во взаимодействии твёрдой целлюлозы с твёрдыми кислотными катализаторами гидролиза. Для этого была выбрана модель, которая схематично представлена на рисунке 5. Задачей являлось получение количественных характеристик двойного слоя в рамках этой модели: концентрация протонов вблизи поверхности целлюлозы и энергии электростатического взаимодействия целлюлозы с

катализатором. Ещё одной задачей было установить связь вычисленных результатов с описанными в литературе экспериментальными фактами.

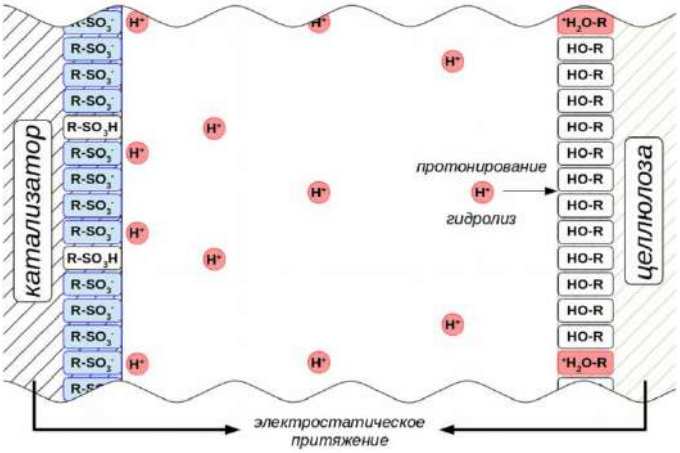


Рисунок 5 – Схема использованной модели двойного электрического слоя

Использованную в расчётах модель (подробно описанную в [9]) вкратце можно описать так. Имеются твёрдые гладкие непроницаемые плоские поверхности с определённой поверхностной концентрацией кислотных групп и глюкозных звеньев. Возле каждой поверхности соблюдается кислотно-основное равновесие. Диссоциированные протоны кислоты образуют диффузный электрический слой в соответствии со статистикой Пуассона-Больцмана с учётом электрического поля обеих плоскостей. Результаты такой плоской модели могут быть использованы для расчёта силы (и энергии) взаимодействия сферических частиц в рамках приближения Дерягина [16].

В случае сильнокислого сульфированного катализатора в нанометровом диапазоне модель предсказывает концентрации протонов от одной десятой до одного моль на литр (рис. 6). Для сравнения, промышленный гидролиз разбавленной серной кислотой соответствует концентрации протона порядка одной десятой моль на литр. Таким образом, имеются предпосылки для быстрого гидролиза целлюлозы даже без прямого контакта твёрдых поверхностей. Слабокислый окисленный уголь в рамках модели даёт на порядок меньшую концентрацию протонов в приповерхностном слое.

Исходя из вычисленной в рамках модели электростатической потенциальной энергии взаимодействующих плоскостей, можно перейти к силе (и энергии) взаимодействия сферических частиц в соответствии с приближением Дерягина. При сравнении этой энергии с энергией теплового движения можно оценить (на основании распределения Больцмана), насколько вероятно более энергетически выгодное сближение частиц по сравнению с однородным распределением в пространстве. На рисунке 7 показано, что энергия взаимодействия частицы сильнокислого катализатора с целлюлозой на порядок превышает тепловую, то есть частицы будут практически постоянно находиться в плотном контакте. Это значит, что целлюлоза постоянно погружена в концентрированный диффузный слой протонов, где происходит её гидролиз. В случае слабокислой поверхности, рассчитанная электростатическая потенциальная энергия оказывается на порядок меньше, чем тепловая энергия. То есть, электростатическое притяжение практически

не окажет влияния на взаимное расположение частиц, которое будет определяться броуновским движением.

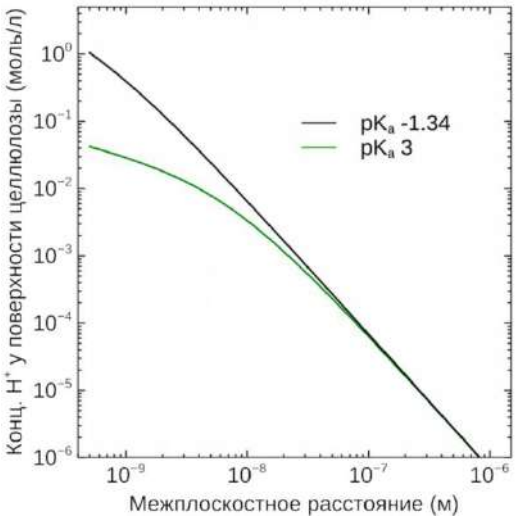


Рисунок 6 – Вычисленная зависимость концентрации протона вблизи поверхности целлюлозы от межплоскостного расстояния

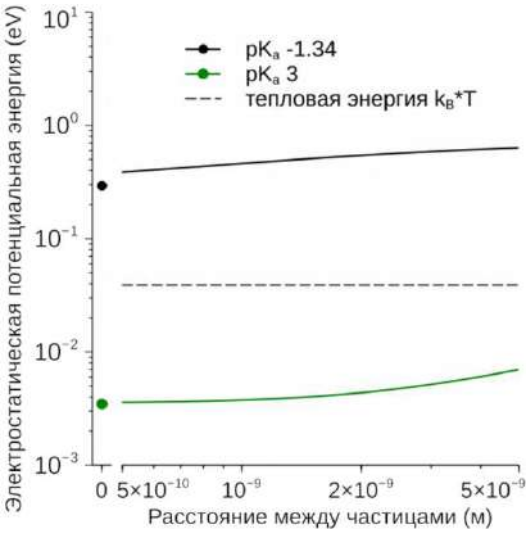


Рисунок 7 – Вычисленная зависимость электростатической потенциальной энергии от расстояния между сферическими частицами. Радиус частиц 10^{-7} м

Во всех случаях: температура 453 К. Диэлектрическая постоянная среды 38,6. pKa -1,34 соответствует сильнокислому катализатору (сульфогруппы); pKa 3 – слабокислый катализатор (окисленный уголь).

Предсказываемое обсуждаемой моделью притяжение целлюлозы к твёрдым кислотам (или его отсутствие) находят подтверждение в нескольких описанных в литературе экспериментальных фактах (табл. 9). В одном из опытов активированный уголь (*AC*) не оказал влияния на целлюлозу по сравнению с холостым опытом; хотя этот уголь, очевидно, обладает необходимыми функциональными группами для гидролиза олигосахаридов, выделяющихся в раствор даже в отсутствии катализатора (выход глюкозы практически равен конверсии целлюлозы). В других случаях гидролиз целлюлозы на слабокислых углях идёт успешно (*AC-NO_3*). Отличительной чертой неудачного опыта является слабое перемешивание, которое не может обеспечить достаточно частого соударения частиц. Наша модель прогнозирует отсутствие существенного электростатического притяжения между реагирующими веществами, и единственным способом обеспечения необходимого контакта между частицами становится их принудительное соударение при перемешивании. В то же время, сульфированные катализаторы (*Amberlyst-15*, *AC-SO_3H*) обеспечивают высокую конверсию целлюлозы даже при слабом перемешивании. Очевидно, что в случае сильнокислых катализаторов имеются независящие от перемешивания силы, обеспечивающие длительный плотный контакт частиц двух реагирующих твёрдых веществ. Обсуждаемая модель предсказывает как раз такое электростатическое притяжение протонированной диффузным слоем протонов целлюлозы к полианиону сильнокислого твёрдого катализатора.

Таблица 9 –. Сравнение различных твёрдых кислотных катализаторов гидролиза целлюлозы. Во всех случаях: температура 423 К, продолжительность 24 часа.

Катализатор	Перемешивание, $мин^{-1}$	Предсказываемое нашей моделью притяжение	Конверсия целлюлозы, %	Выход глюкозы, %
холостой опыт [10]	22	-	13	3
АС [10]	22	нет (слабокислый кт)	10	9
АС-NO_3 [17]	100	нет (слабокислый кт)	31	10
Amberlyst-15 [10]	22	да (сильнокислый кт)	31	26
АС-SO_3H [10]	22	да (сильнокислый кт)	45	42

Интересно то, что сульфоуголь *АС-SO_3H* обладает существенно меньшим количеством сильнокислых сульфогрупп, чем ионообменная смола Amberlyst-*15* (0,44 и 1,7 ммоль/г, соответственно), но гидролитическая активность первого заметно выше. Основная доля кислотности *АС-SO_3H* приходится на слабокислые (карбоксильные и фенольные) функциональные группы (1,2 ммоль/г). Результаты расчётов по нашей модели (рис. 6, 7) не дают предпосылок к эффективному катализу слабокислыми катализаторами за счёт диффузного слоя протонов. Однако их высокая активность может быть обусловлена прямым взаимодействием углеводов с функциональными группами: например, известна возможность хемосорбции β-1,4 глюканов окисленными углями [14]. Кроме того, известно, что по кажущейся энергии активации гидролиза комбинированный окислено-сульфированный уголь (110 кДж/моль [12]) гораздо ближе к различным замещённым бензойным кислотам (модельным соединениям окисленных углей, 108-120 кДж/моль [15]), чем к серной кислоте (170 кДж/моль [4]). То есть, в случае комбинированного катализатора основную роль в реакции гидролиза играют слабокислые группы за счёт механизма, включающего хемосорбцию на поверхности катализатора, а роль более сильных сульфогрупп состоит в ускорении реакции за счёт электростатического притяжения взаимодействующих твёрдых частиц и обеспечения контакта их поверхностей.

Выводы

Изучена кинетика процесса пероксидного фракционирования древесины ели в присутствии растворимого катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ в интервале температур 70–100 °С. Установлено, что исследуемый процесс удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка и энергия активации его составляет 59,8 кДж/моль. Определены оптимальные условия проведения процесса пероксидного фракционирования древесины ели в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

Установлено, что процессы пероксидной делигнификации хвойных (ель, сосна, пихта, лиственница) и лиственных (осина, береза) пород древесины в присутствии катализатора TiO_2 описываются уравнением реакции первого порядка и значения энергий активации варьируются от 76 до 94 кДж/моль. Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процессов получения МКЦ пероксидной каталитической делигнификацией различных видов древесины. Установлены следующие оптимальные режимы получения целлюлозы с выходом 44,2–52,6 мас.% от абс. сухой древесины и содержанием остаточного лигнина ≤ 1,0 мас.%, гемицеллюлоз ≤ 6,0 мас.%: для ели и сосны – H_2O_2 6 мас. %, CH_3COOH 25 мас. %, ГМ 15, для лиственницы и пихты − H_2O_2 6 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%, ГМ 15, для березы и осины − H_2O_2 5 мас.%, CH_3COOH 25 мас. %, ГМ 15.

Предложена модель двойного электрического слоя, которая хорошо описывает гидролиз целлюлозы на твёрдых катализаторах с чистой сульфокислотной функционализацией. Факторы, которые обеспечивают гидролиз – это высокая концентрация свободных протонов в диффузном слое и электростатическое притяжение протонированной целлюлозы к катализатору, втягивающее её в этот концентрированный слой.

При комбинировании сильнокислых групп со слабокислыми органическими основную роль в химической реакции гидролиза целлюлозы играют последние. Однако сильнокислые группы могут существенно ускорять реакцию за счёт электростатического притяжения и обеспечения более плотного контакта двух твёрдых веществ.

Предложенная модель может быть использована не только для описания гетерогенно-каталитического гидролиза целлюлозы, но и других процессов превращения древесины в присутствии твердых катализаторов.

Раздел 2. Физико-химическое исследование состава и строения продуктов каталитической пероксидной делигнификации древесины ели
Ответственный исполнитель д.х.н. В.А. Левданский

С помощью методов ИКС, РФА, ГХ, ГХ-МС и ГПХ проведен комплексный анализ продуктов, образующихся в процессе пероксидной делигнификации древесины ели в среде «вода – уксусная кислота - пероксид водорода» в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

ИК-спектры образцов целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины ели и промышленной микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) мало различаются, что указывает на их аналогичное строение (рис. 8).

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют характеристические полосы поглощения в области 3000-3600, 2700-3000, 1500-1300, 1000-1200 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям -ОН и –CH,-CH_2 групп и деформационным и валентным колебаниям СО и С-О-С целлюлозного кольца соответственно [[18]]. Адсорбированная вода проявляется полосой поглощения в области 1630-1640 $см^{-1}$.

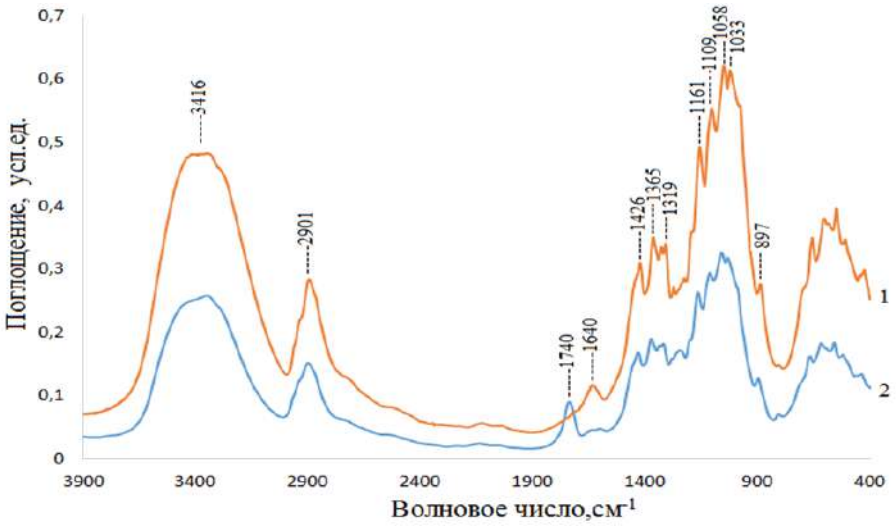


Рисунок 8 – ИК-спектры образцов промышленной МКЦ (1) и целлюлозы, полученной пероксидной делигнификцией древесины ели в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (2)

Присутствие в образце целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины ели остатков гемицеллюлоз проявляется полосой поглощения при 1740 см-[1][19]. В тоже время отсутствие полос поглощения характерных для фенилпропановых единиц лигнина (1605–1593, 1515–1495 и 1470–1460 $см^{-1}$) свидетельствует о протекании глубокой окислительной деструкции лигнина в условиях пероксидного фракционирования древесины ели.

Дифрактограммы промышленной МКЦ и целлюлозы, полученной из древесины ели аналогичны (рис. 9). На них наблюдаются максимумы в области углов 2θ: 14-16°, 22,6° относящиеся к отражению от плоскостей: 110, 101-; 002; кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [20].

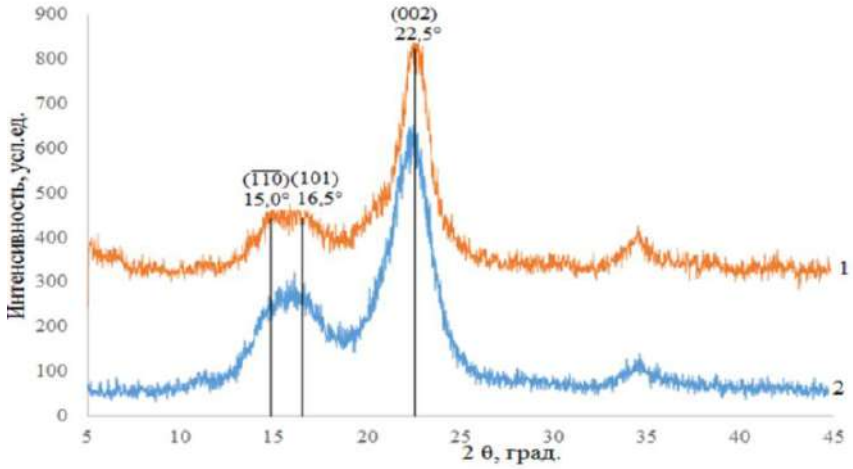


Рисунок 9 – Дифрактограммы образцов промышленной МКЦ (1) и целлюлозы, полученной каталитической пероксидной делигнификацией древесины ели (2)

Химический состав, индексы кристалличности (ИК), размер кристаллитов (L_{002}) и степень полимеризации (СП) образцов промышленной МКЦ и целлюлозы из древесины ели в оптимальных условиях каталитической делигнификации представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Химический состав и индекс кристалличности (ИК) образцов целлюлозы

Образец	Химический состав целлюлозного продукта, мас.%.*			ИК	$L_{002,}$ нм	СП
	целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы			
Целлюлоза ели	91,6	0,8	7,0	0,67	3,4	585
Промышленная МКЦ	96,5	–	3,5	0,75	3,5	350

* от массы абс. сух. целлюлозного продукта

Таким образом, в результате выполненного исследования, показана возможность получения целлюлозы с надмолекулярной структурой и функциональным составом характерными для микрокристаллической целлюлозы путем пероксидноой делигнификации в мягких условиях (температура 100 °С, атмосферное давление) древесины ели в среде уксусная кислота–вода присутствии растворимого катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

Гемицеллюлозы, перешедшие в раствор при пероксидной делигнификации древесины ели, осаждали из раствора этанолом (96 мас.%). Выход ГЦ составил 15,6 % от их содержания в древесине.

Средневесовую (Mw), среднечисловую молекулярную массу (Mn) и полидисперсность ($Đ_m$) гемицеллюлоз определяли методом гельпроникающей хроматографии.

Молекулярные массы и полидисперсность гемицеллюлоз, полученных в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины ели составляли: Mn 6205 г/моль, Mw 13081 г/моль, $Đ_m$ 2,108.

Состав гемицеллюлоз анализировали методом газовой хроматографии после их предварительного гидролиза 2% раствором HCl (табл. 11).

Таблица 11 – Содержание сахаров в гемицеллюлозах, полученных в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

Соединение	Содержание в мг/мл	Относительное содержание,%
Арабиноза	0,095	1,0
Манноза	5,164	52,3
Глюкоза	1,577	16,0
Галактоза	2,193	22,2
Ксилоза	0,838	8,5

Основными моносахаридами в гидролизатах гемицеллюлоз из древесины ели, являются манноза – 52,3 и галактоза – 22,2 отн.%.

Состав жидких продуктов, образующихся в процессе окислительной деполимеризации лигнина, изучали методом ГХ-МС (табл. 12).

Таблица 12 – Состав жидких продуктов по данным ГХ-МС* (этилацетатная фракция)

Соединения	Относительное содержание,%
Уксусная кислота	48,7
Пропионовая кислота	1,6
Малоновая кислота	3,7
Оксиянтарная кислота	5,3
Фумаровая кислота	5,4
Глутаровая кислота	2,9
4-гидрокси бензойная кислота	5,8
3-гидрокси-4-метокси бензойная кислота	8,8
этилванилин	2,8
4-гидрокси-3,5-метокси бензойная кислота	2,8
Не идентифицировано	12,2

Основными соединениями в составе растворимых продуктов каталитической пероксидной делигнификации древесины ели являются уксусная кислота, одно и двухосновные карбоновые, ароматические кислоты.

Были сопоставлены характеристики целлюлозных продуктов полученных пероксидной делигнификацией различных пород древесины в присутствии катализатора TiO_2.

ИК-спектры образцов целлюлозных продуктов полученных из различных пород древесины и промышленного образца МКЦ аналогичны (рис. 10).

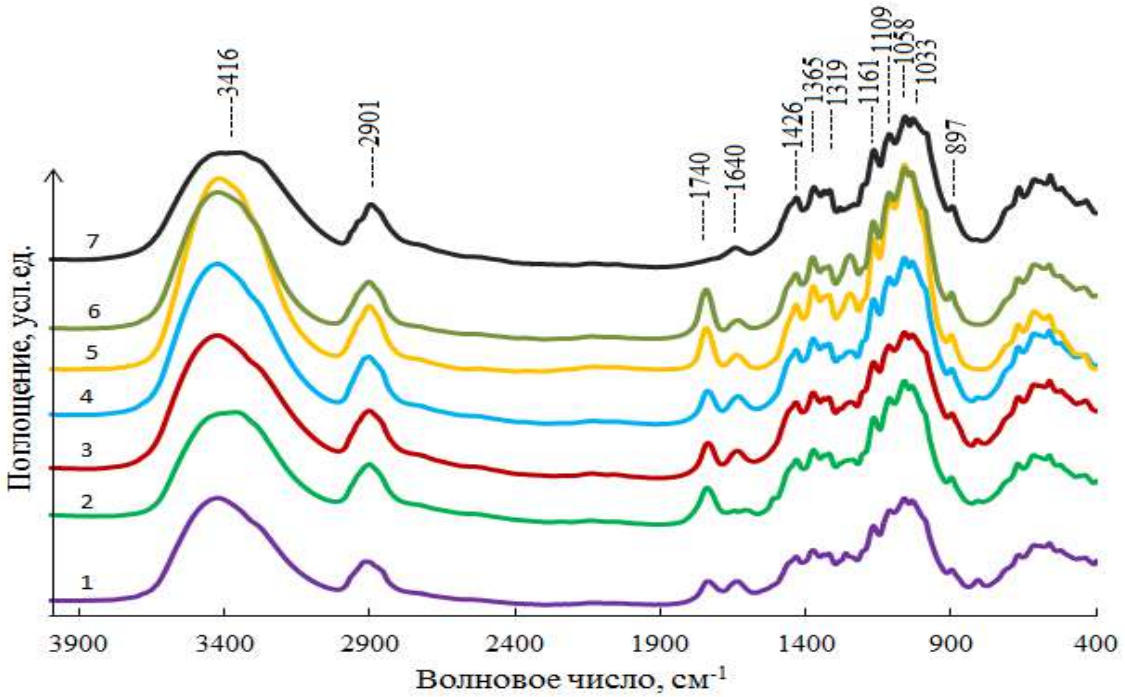


Рисунок 10 – ИК – спектры целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией различных пород древесины в присутствии катализатора TiO_2: 1– ель, 2– сосна, 3–лиственница, 4– пихта, 5– осина, 6– береза и 7– промышленная МКЦ

В спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для фенилпропановых единиц лигнина (1605–1593, 1515–1495 и 1470–1460 $см^{-1}$). Это

указывает на то, что в оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации древесины в присутствии катализатора TiO_2 протекает глубокая окислительная деструкция лигнина. В ИК-спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы: валентные колебания –ОН-групп, связанных водородными связями, при 3416 $см^{-1}$; валентные колебания —СН-групп при 2901 $см^{-1}$; —CH_2 деформационные колебания при 1426 $см^{-1}$; С–О–С асимметричные колебания при 1161 $см^{-1}$; колебания глюкозного кольца (асимметричные) в области 1109 $см^{-1}$; колебания β-гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе при 897 $см^{-1}$ [18]. Адсорбированная вода проявляется при 1640 $см^{-1}$. Полоса поглощения в области 1740 $см^{-1}$ соответствует ацетильным группам целлюлозы и остаточных гемицеллюлоз [19].

Для сравнения структуры целлюлозных продуктов, полученных из различных пород древесины и промышленной МКЦ, был проведен твердофазный анализ ^{13}C CP-MAS ЯМР. ЯМР спектры полученных целлюлоз и промышленной МКЦ имеют одинаковый набор резонансных линий, указывающих на наличие в исследуемых образцах кристаллических (δ 89 и 65 ppm) и аморфных (δ 84 и 62 ppm) форм целлюлозы (рис. 11).

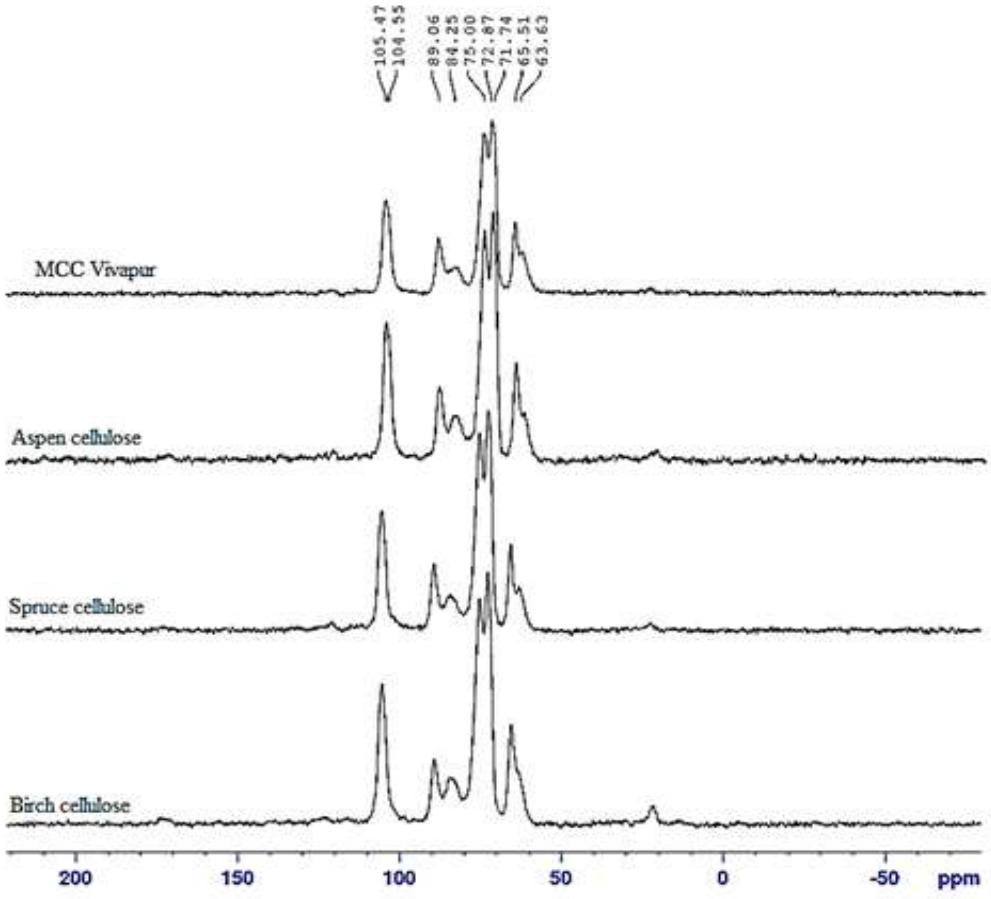


Рисунок 11 – ^{13}C CP-MAS ЯМР-спектры целлюлозы, полученной каталитической пероксидной делигнификацией различных пород древесины и промышленной МКЦ

Отнесение сигналов химических сдвигов в образцах целлюлозы проводили в соответствии с литературными данными [21,22]. Результаты приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Распределение сигналов в спектрах ^{13}C CP-MAS ЯМР для целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией различных пород древесины и промышленной МКЦ

Химический сдвиг (ppm)	Отнесение сигнала
173	–COOH а ацетильных группах
105	С-1 целлюлозы
89	С-4 кристаллической целлюлозы
84	С-4 аморфной целлюлозы
72–75	С-2 / С-3 / С-5 целлюлозы
65	С-6 кристаллической целлюлозы
62	С-6 аморфной целлюлозы
21	CH_3 в ацетильных группах

По данным фазового анализа (рис. 12) образцы целлюлоз, полученных из различных пород древесины имеет структуру, аналогичную коммерческий МКЦ. На дифрактограммах наблюдаются максимумы в области углов 2θ: 14–16°; 22,6°; относящиеся к отражению от плоскостей: 101, 101-; 002; кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [20].

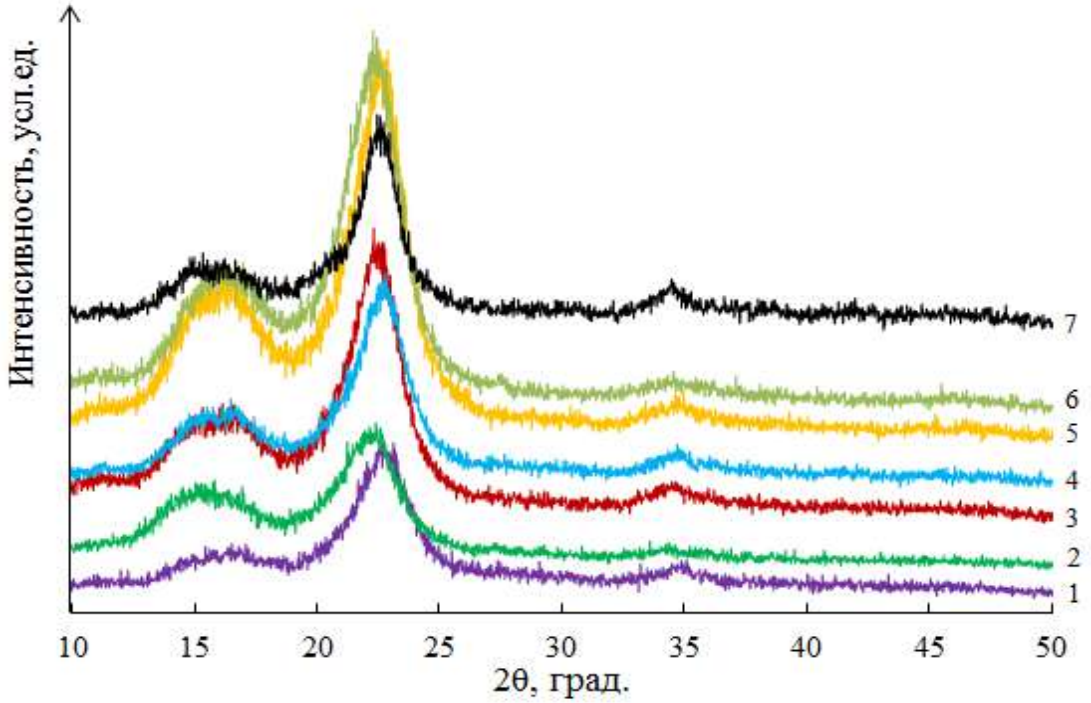


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученных из древесины ели (1), сосны (2), лиственницы (3), пихты (4), осины (5), березы (6) и промышленная МКЦ (7)

Индексы кристалличности (ИК) полученных образцов целлюлозы из различных пород древесины близки к индексу кристалличности промышленной МКЦ (табл. 14).

Таблица 14 – Структурные характеристики целлюлозных продуктов, полученных из различных пород древесины

Образец	ИК	Размер кристаллитов, нм
Целлюлоза из древесины ели	0,73	3,2
Целлюлоза из древесины сосны	0,69	3,3
Целлюлоза из древесины лиственницы	0,70	3,4
Целлюлоза из древесины пихты	0,73	3,2
Целлюлоза из древесины осины	0,68	3,1
Целлюлоза из древесины березы	0,71	3,6
Промышленная МКЦ	0,75	3,5

По данным РЭМ, целлюлозные продукты, полученные в процессе пероксидной каталитической делигнификации различных пород древесины, состоят из микрофибрилл разной длины. Некоторые микрофибриллы объединены в агрегаты длиной 49 до 290 мкм. Морфология образцов целлюлозы похожа на морфологию промышленной МКЦ, в которой длина агрегатов микрофибрилл составляет 100–160 мкм (рис. 13).

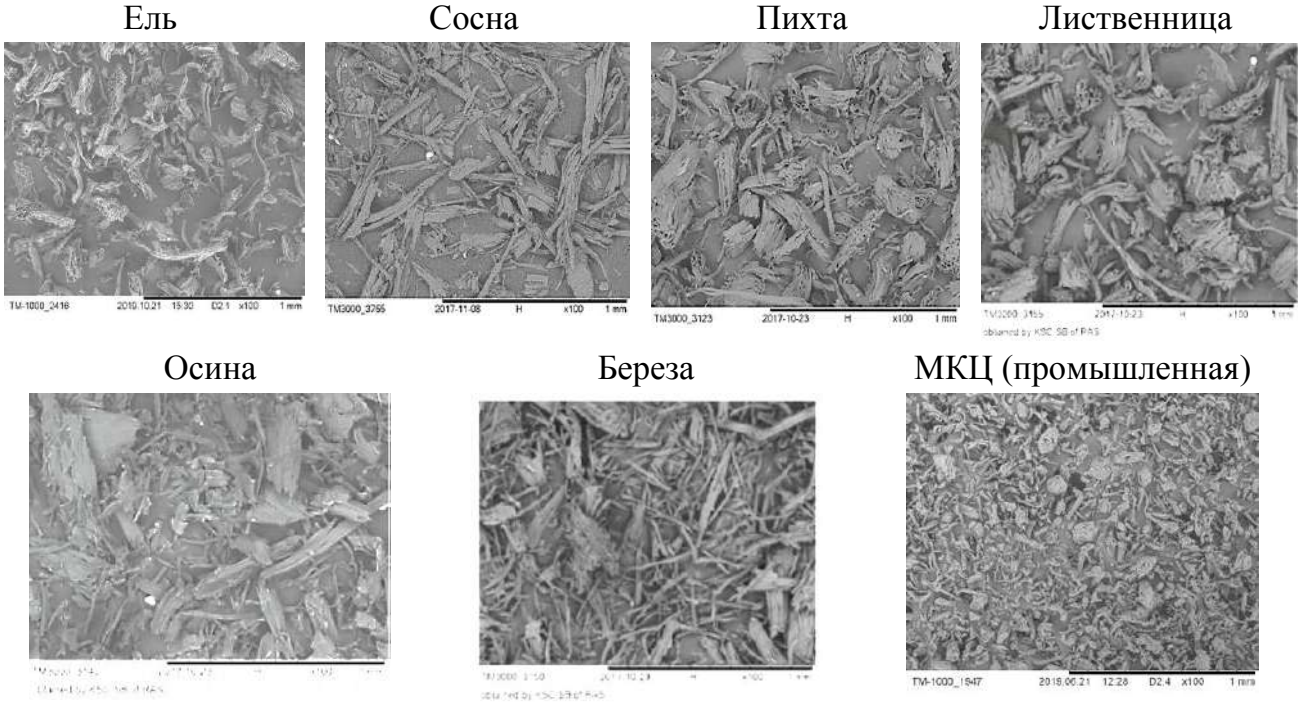


Рисунок 13 – Электронные микрофотографии МКЦ и образцов целлюлозы, полученных каталитической пероксидной делигнификацией различных пород древесины

По данным ГХ-МС растворимые низкомолекулярные продукты каталитической пероксидной делигнификации в основном представлены органическими кислотами и моносахарами.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о возможности применения для получения высококачественной целлюлозы процесса каталитической пероксидной делигнификации древесных отходов, без их разделения по породам древесины.

Выводы

Методами ИКС, ^{13}C CP-MAS ЯМР, РФА и РЭМ установлено, что строение образцов целлюлозы, полученных при оптимальных условиях каталитической пероксидной делигнификации хвойной (ель, сосна, лиственница, пихта) и лиственной (осина, береза) древесины аналогично строению промышленной микрокристаллической целлюлозы.

По данным ГХ и ГХ-МС растворимые продукты, полученные в процессах пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии катализаторов $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и TiO_2, представлены в основном одно- и двухосновными карбоновыми кислотами: уксусной, пропионовой, малоновой, оксиянтарной, глутаровой, фумаровой, а также левулиновой кислотой, ванилином, 4-гидроксибензойной и 3-гидрокси-4-метоксибензойной кислотами.

Раздел 3. Подбор оптимальных условий каталитической пероксидной делигнификации древесины ели, обеспечивающих ее эффективное фракционирование на целлюлозу и растворимые органические продукты
Ответственный исполнитель д.х.н. С.А. Кузнецова

Для оптимизации процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели в присутствии сернокислотного катализатора было изучено влияние концентрации пероксида водорода, уксусной кислоты, продолжительности процесса на выход целлюлозного продукта, динамику удаления лигнина и гемицеллюлоз из древесины, содержание целлюлозы в целлюлозном продукте.

Установлено, что значительное влияние на выход и состав целлюлозных продуктов оказывают начальные концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты. С ростом концентрации как H_2O_2, так и CH_3COOH в реакционной среде, при продолжительности процесса делигнификации 4 ч, наряду с уменьшением содержания остаточного лигнина и гемицеллюлоз, наблюдается снижение выхода целлюлозных продуктов из древесины ели с 51,8 до 41,0 мас.% (рис. 14). Минимальное содержание остаточного лигнина (< 1,0 мас.%) и гемицеллюлоз (< 7,0 % мас.) имеют целлюлозные продукты, полученные при концентрации уксусной кислоты в реакционной среде 40 % мас. Получена высококачественная целлюлоза с выходом 92,5–95,5 мас.% от массы целлюлозного продукта.

На рисунке 15 представлена зависимость динамики удаления лигнина из древесины ели от продолжительности процесса каталитической пероксидной делигнификации при температуре 100 °С и начальной концентрации реагентов CH_3COOH и H_2O_2 в реакционной среде.

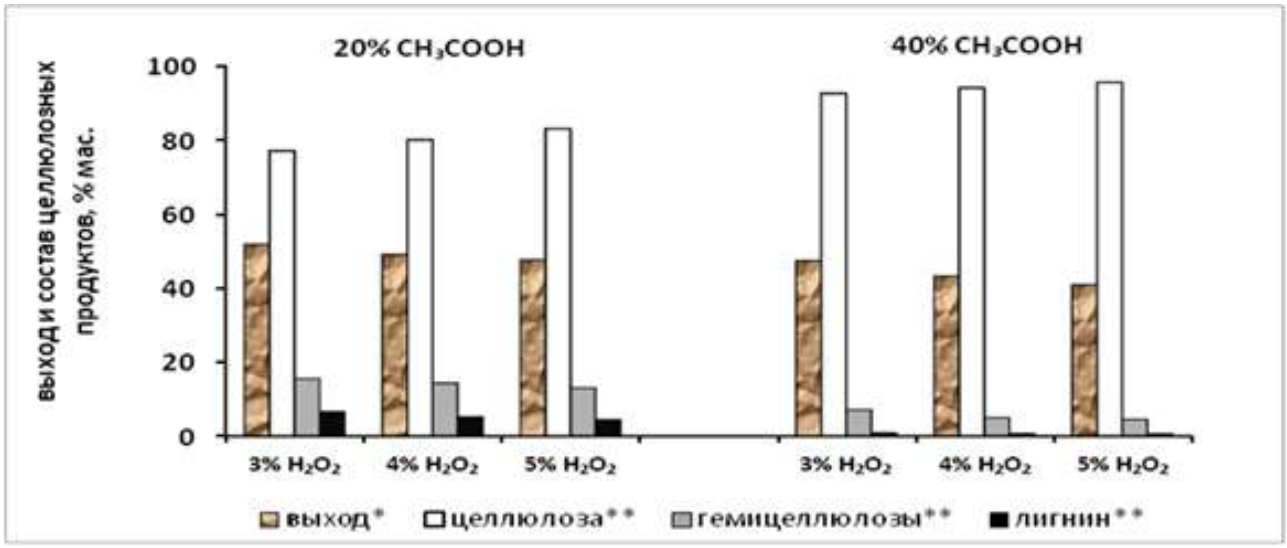


Рисунок 14 – Влияние концентрации CH_3COOH и H_2O_2 в реакционной смеси на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины ели (условия процесса: температура 100 °С, гидромодуль 15, продолжительность 4 ч, катализатор 2% H_2SO_4); * от абс. сухой древесины, ** от абс. сухого целлюлозного продукта

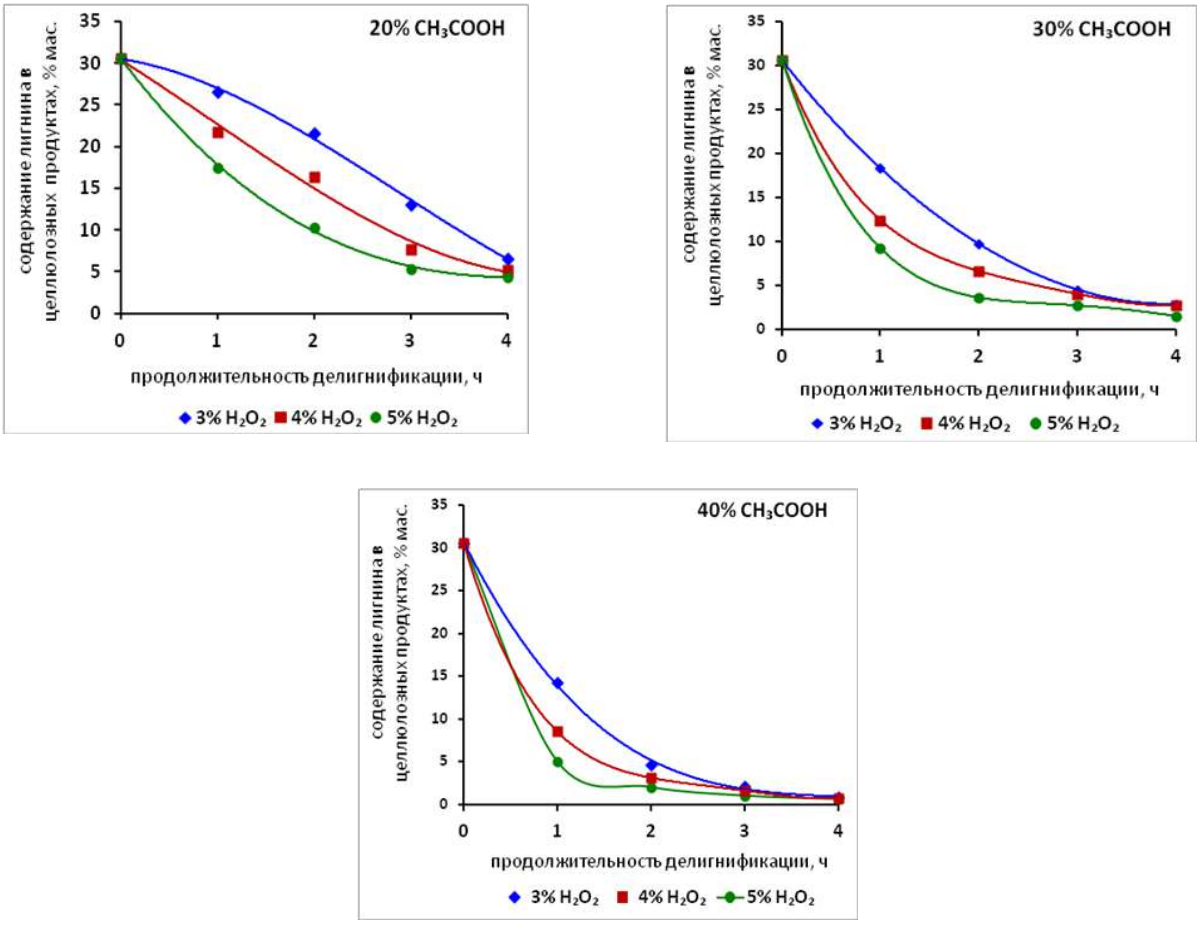


Рисунок 15 – Влияние концентрации CH_3COOH и H_2O_2 в реакционной смеси, продолжительности пероксидной делигнификации древесины ели на содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах (условия процесса: температура 100 °С, гидромодуль 15, катализатор 2% мас. H_2SO_4)

Из представленных данных видно, что при концентрации уксусной кислоты 20 мас.% и пероксида водорода от 3 до 5 мас.% в течение 4 часов делигнификации в продуктах остается 6,6–4,4 мас.% лигнина. Дальнейшее повышение концентрации уксусной кислоты до 40 мас.% при прежних концентрациях пероксида водорода и продолжительности процесса приводит к уменьшению содержания лигнина в целлюлозных продуктах до 0,8–0,6 мас.% соответственно. Следовательно, при повышении в реакционной среде концентрации уксусной кислоты происходит более полное удаление лигнина из древесины, чем при увеличении концентрации пероксида водорода.

Проведена математическая оптимизация состава варочного раствора и продолжительности процесса пероксидной делигнификации древесины ели для получения целлюлозного продукта с выходом не менее 45 мас.%, характеризующимся минимальным содержанием лигнина и гемицеллюлоз, максимальным содержанием целлюлозы.

В соответствии с полученными экспериментальными резльтатами в качестве переменных факторов использовали: X_1 – концентрация CH_3COOH в реакционной среде (20–40), мас.%; X_2 – концентрация H_2O_2 в реакционной среде (3–5) мас.%, X_3 – продолжительность процесса делигнификации (2–4), ч. В качестве выходных параметров использовали: Y_1 – выход целлюлозного проукта, мас.%, Y_2 – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%, Y_3 – содержание гемицеллюлоз в целлюлозном продукте, мас.%, Y_4 – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.% Фиксированные условия: температура 100 °С, катализатор H_2SO_4 2 мас.%, гидромодуль 15.

На рисунке 16 отображены зависимости Y_2, Y_3 и Y_4 от Y_1. Видно, что между выходом целлюлозного продукта и содержанием остаточного лигнина, также как и содержанием остаточных гемицеллюлоз, существует прямая зависимость. Целлюлозные продукты, имеющие высокий выход, содержат значительное количество остаточного лигнина и гемицеллюлоз. Содержание целлюлозы в целлюлозном продукте имеет обратную зависимость: повышение содержания целлюлозы наблюдается при снижении значений выхода целлюлозного продукта. Максимальное содержание целлюлозы наблюдается при значениях выхода целлюлозного продукта от 41 до 43 мас.%

Оптимизация сводится к поиску в пределах изученного факторного пространства условий, обеспечивающих $Y_1 \geq 45$ мас.%, $Y_2 \rightarrow \min$, $Y_3 \rightarrow \min$, $Y_4 \rightarrow \max$. Ограничения области поиска решения в факторном пространстве для процесса делигнификации составляют $20 \leq X_1 \leq 40$; $3 \leq X_2 \leq 5$; $2 \leq X_3 \leq 4$.

Дисперсионный анализ выходных параметров Y_1, Y_2, Y_3 и Y_4 выявил влияние всех главных факторов X_1, X_2, X_3 на достоверность модели каталитической пероксидной делигнификации древесины ели. Зависимости Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 от переменных факторов X_1, X_2, X_3 процесса пероксидной делигнификации древесины ели аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1=50{,}2407-4{,}25556\cdot X_1-3{,}18889\cdot X_2-3{,}4\cdot X_3+1{,}88333\cdot X_1\cdot X_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 3{,}54444 - 4{,}02778\cdot X_1 - 1{,}89444\cdot X_2 - 3{,}00556\cdot X_3 + 1{,}68333\cdot X_1^2 + 1{,}48333\cdot X_1\cdot X_2 + 2{,}075\cdot X_1\cdot X_3 + 1{,}31667\cdot X_2\cdot X_3 + 1{,}05\cdot X_3^2 \quad (2)$$

$$Y_3 = 11{,}837 - 4{,}47222\cdot X_1 - 1{,}29444\cdot X_2 - 1{,}66111\cdot X_3 + 0{,}0666667\cdot X_1\cdot X_2 + 0{,}0666667\cdot X_1\cdot X_3 \quad (3)$$

$$Y_4=82{,}5852+9{,}16667\cdot X_1+3{,}47222\cdot X_2+4{,}62222\cdot X_3-2{,}04167\cdot X_1\cdot X_2-2{,}19167\cdot X_1\cdot X_3-1{,}16667\cdot X_2\cdot X_3 \quad (4)$$

Об удовлетворительных прогностических свойствах уравнений 1–4 свидетельствуют высокие значения коэффициентов детерминации R^2: 95.0 %, 96.8 %, 95.6 %, 97.8 %.

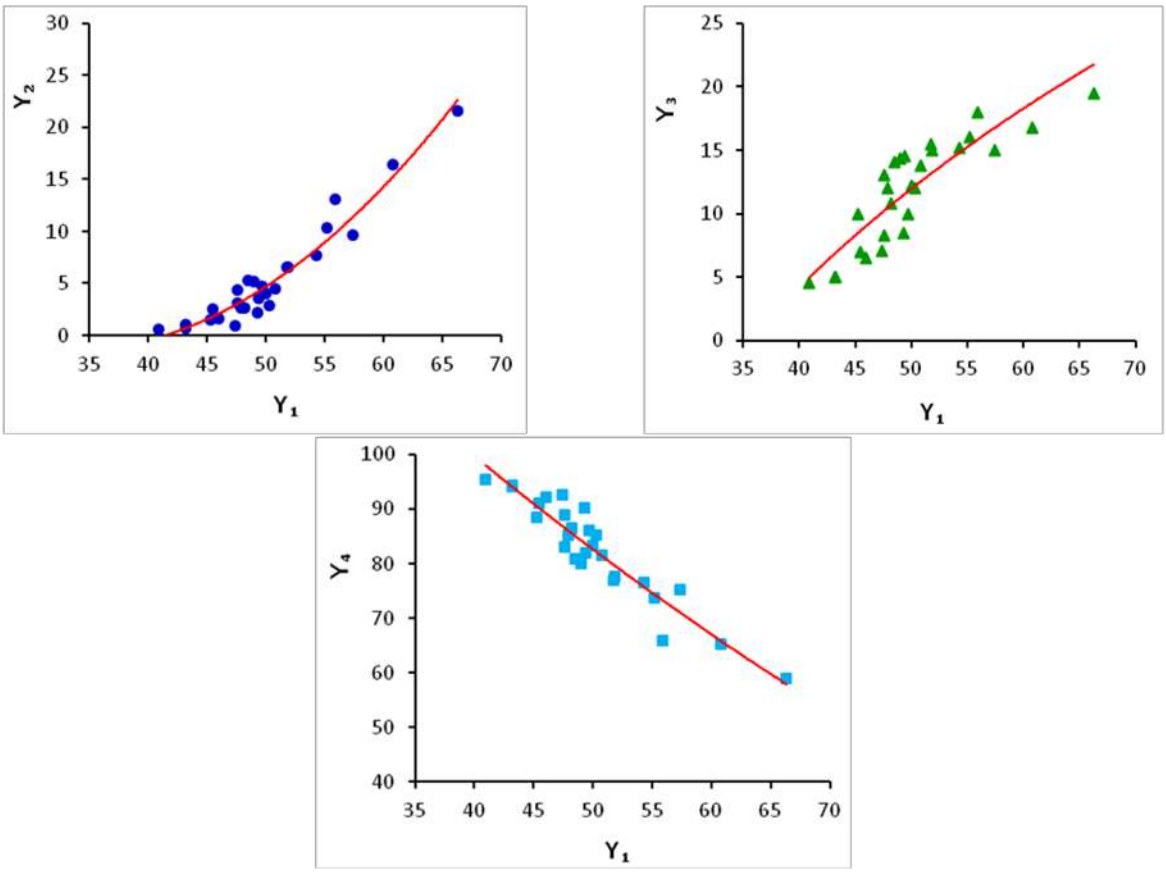


Рисунок 16 – Зависимости содержания остаточного лигнина (Y_2), гемицеллюлоз (Y_3) и целлюлозы (Y_4) от выхода целлюлозного продукта (Y_1)

Графические отображения в виде поверхностей отклика выходных параметров от переменных факторов процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели представлены на рисунках 17–20.

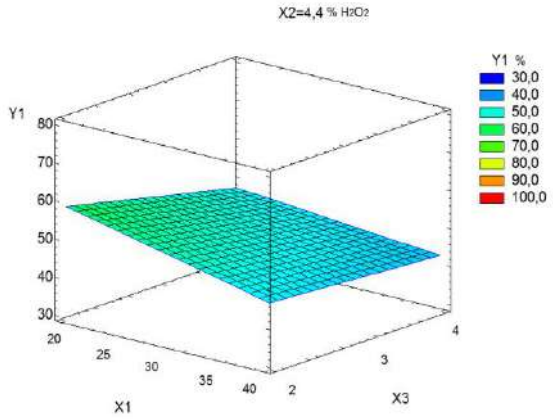


Рисунок 17 – Поверхность отклика выходного параметра Y_1 от концентрации уксусной кислоты (X_1, % мас.) и продолжительности процесса (X_3, ч) каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

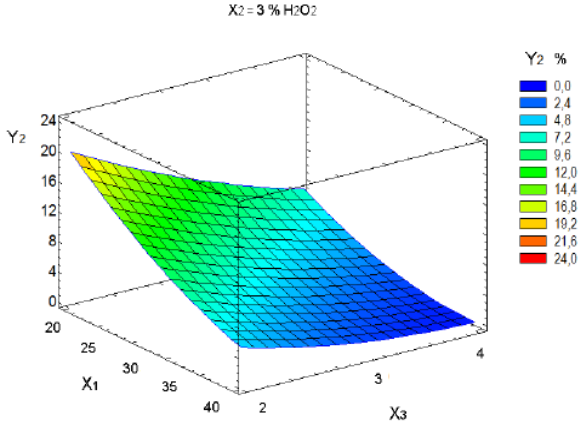


Рисунок 18 – Поверхность отклика выходного параметра Y_2 от концентрации уксусной кислоты (X_1, % мас.) и продолжительности процесса (X_3, ч) каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

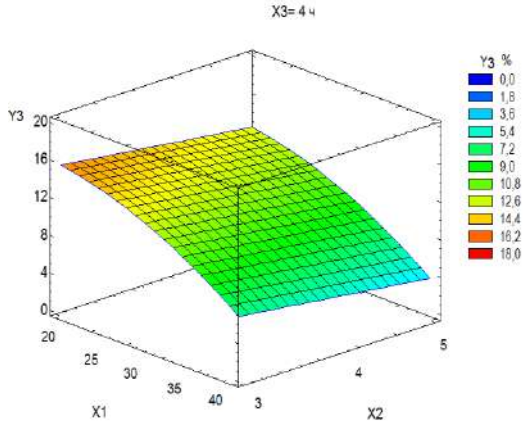


Рисунок 19 – Поверхность отклика выходного параметра Y_3 от концентрации уксусной кислоты (X_1, % мас.) и пероксида водорода (X_2, % мас.) в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

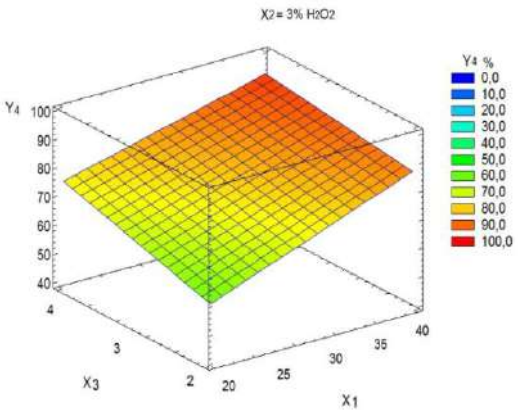


Рисунок 20 – Поверхность отклика выходного параметра Y_4 от концентрации уксусной кислоты (X_1, % мас.) и продолжительности (X_3, ч) процесса каталитической пероксидной делигнификации древесины ели

Графическая зависимость выхода целлюлозного продукта от переменных факторов процесса делигнификации является ровной поверхностью с легким наклоном в сторону увеличения концентрации уксусной кислоты (рис. 17). Концентрация пероксида водорода и продолжительность процесса оказывают практически одинаковое влияние на выход целлюлозного продукта (уравнение 1).

Дисперсионный анализ данных показал, что на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, помимо главных переменных факторов процесса делигнификации, оказали влияние почти все второстепенные источники дисперсии. Поверхность отклика, соответствующая уравнению 2, изображена на рисунке 18.

Увеличение концентрации уксусной кислоты и продолжительности делигнификации даже при начальной концентрации пероксида водорода 3 мас.% приводит к существенному снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах.

Поверхность отклика, соответствующая уравнению 3, имеет вид «горки» (рис. 19). Основное влияние на снижение содержания гемицеллюлоз в целлюлозном продукте оказывает увеличение концентрации уксусной кислоты в реакционной среде. Влияние продолжительности процесса и концентрации пероксида водорода гораздо слабее.

Графическое отображение зависимости содержания целлюлозы в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины ели в присутствии сернокислотного катализатора представлено на рисунке 20. Увеличение концентрации уксусной кислоты и продолжительности делигнификации приводит к резкому увеличению содержания целлюлозы в целлюлозном продукте из древесины ели даже при начальной концентрации пероксида водорода 3 мас.%.

Рассчитанные оптимальные значения переменных факторов и выходных параметров процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели хорошо коррелируют с экспериментальными данными (табл. 13). В оптимальных условиях делигнификации древесины ели, обеспечивающих минимальное содержание остаточного лигнина (№2, табл. 15), выход целлюлозного продукта составил 45,5 % мас., а содержание в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93,5 мас.%, 6,0 мас.% и 0,8 мас.% соответственно. Полученный целлюлозный продукт по своему составу является высококачественной целлюлозой.

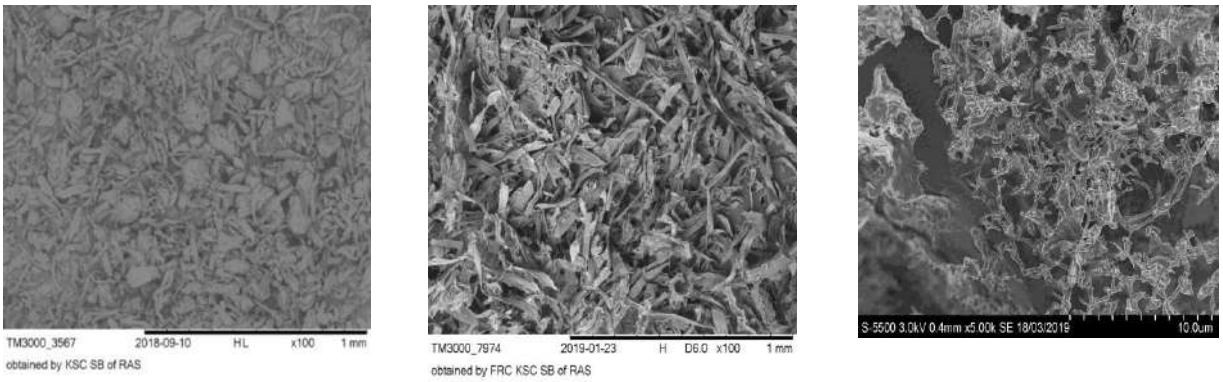
Таблица 15 – Сопоставление оптимальных значений переменных факторов и выходных параметров процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины ели, полученных экспериментально и расчетным путем (температура 100 °С, гидромодуль 15, катализатор 2 мас.% H_2SO_4)

№п/п	Переменные факторы						Выходные параметры		
	расчетные значения			экспериментальные значения			наименование параметра	расчетные значения	экспери-ментальные значения
	CH_3COOH % мас.	H_2O_2,мас. %	продол-житель-ность, ч	CH_3COOH мас.%.	H_2O_2 мас. %	продолжи-тельность, ч			
1	38,1	4,4	3,2	40,0	4,0	3,0	целлюлоз-ный продукт, мас.% *	45,0	46,0
2	38,9	3,0	4,0	40,0	3,0	4,0	лигнин, мас.% **	0,7	0,8
3	40,0	4,0	4,0	40,0	4,0	4,0	гемицел-люлозы, мас.% **	4,8	5,0
4	40,0	3,8	3,4	40,0	4,0	4,0	целлюлоза, мас.%**	94,3	94,0

Образец целлюлозы, полученный в оптимальных условиях делигнификации древесины ели, обеспечивающих минимальное содержание остаточного лигнина, был использован для получения микрофибриллированной целлюлозы. Целлюлозу

заливали раствором, содержащим 55 мас.% H_2SO_4 (жидкостный модуль 24). Вязкую смесь растирали с помощью якоря магнитной мешалки при температуре 25 °С в течение 2 часов. Далее в суспензию добавляли 120 мл дистиллированной воды, отстаивали 12 часов и верхний слой жидкости декантировали. Суспензию промывали дистиллированной водой с использованием центрифуги до достижения значения pH=6. В промытую целлюлозу добавляли 120 мл дистиллированной воды, смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне при 25 °С и 35 кГц в течение 30 минут, затем помещали в морозильную камеру на 48 часов при –20 °С. Замороженную суспензию сушили в лиофильной сушилке до постоянного веса. Выход МФЦ составил 28,3 % от массы древесины.

Были сопоставлены электронно-микроскопические снимки образцов промышленной целлюлозы Vivapur 101, целлюлозы, полученной в оптимальных условиях из древесины ели, и МФЦ (рис. 21). Образец целлюлозы Vivapur 101 состоит из отдельных волокон и групп волокон, свернутых в сферические глобулы, размером около 100 мкм (рис. 21 *a*). Целлюлоза, полученная в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины ели, состоит из сравнительно однородных частиц – отдельных волокон шириной около 20-50 мкм и длиной около 0,5–1 мм (рис. 21 *b*). Образец МФЦ (рис. 21 *c*) состоит из микроволокон целлюлозы шириной <100 нм и длиной 5–10 мкм. Причем микроволокна образуют пространственную структуру типа «сеть». Размеры частиц полученной МФЦ, а также отношение длины частиц к ширине (50–100) согласуются с данными работ [23, 24] и являются характерными для микрофибриллированной целлюлозы по классификации TAPPI Standard WI 3021.



a *b* *c*

Рисунок 21 – Электронно-микроскопические снимки образцов промышленной целлюлозы Vivapur 101 (*a*), целлюлозы ели (*b*) и МФЦ ели (*c*)

После лиофильной сушки замороженной суспензии МФЦ получен объемный, легкий, пористый материал в форме шарика, состоящий из микрофибрилл (рис. 22).

Рисунок 22 – Внешний вид микрофибриллированной целлюлозы после лиофильной сушки

ИК-спектры образца целлюлозы, полученной пероксидной каталитической делигнификацией древесины ели в оптимальных условиях, и коммерческой целлюлозы Vivapur 101 похожи (рис. 23), отличие наблюдается только в области 1700–1740 $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниями связи C=O в ацетильных или уроновых эфирных группах гемицеллюлоз [25]. Наличие полосы поглощения при 1735 $см^{-1}$ в спектре целлюлозы указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе пероксидной делигнификации древесины ели. В ИК-спектре МФЦ интенсивность полосы поглощения при 1735 $см^{-1}$ резко снижается, что свидетельствует об удалении практически всех гемицеллюлоз в процессе гидролиза целлюлозы.

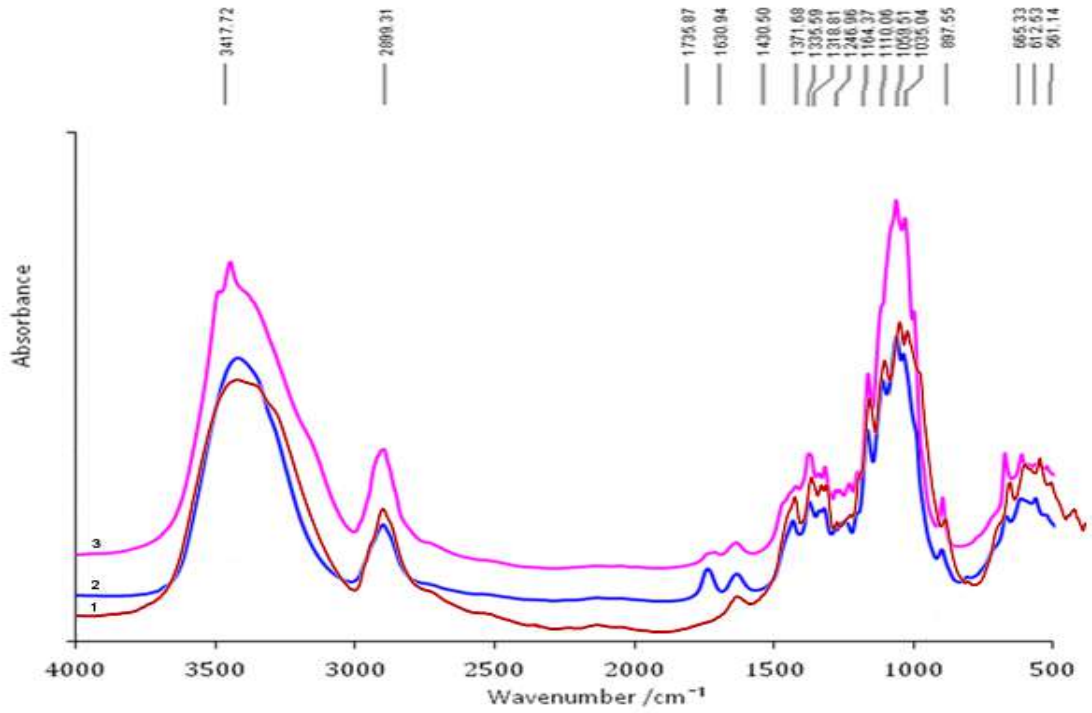
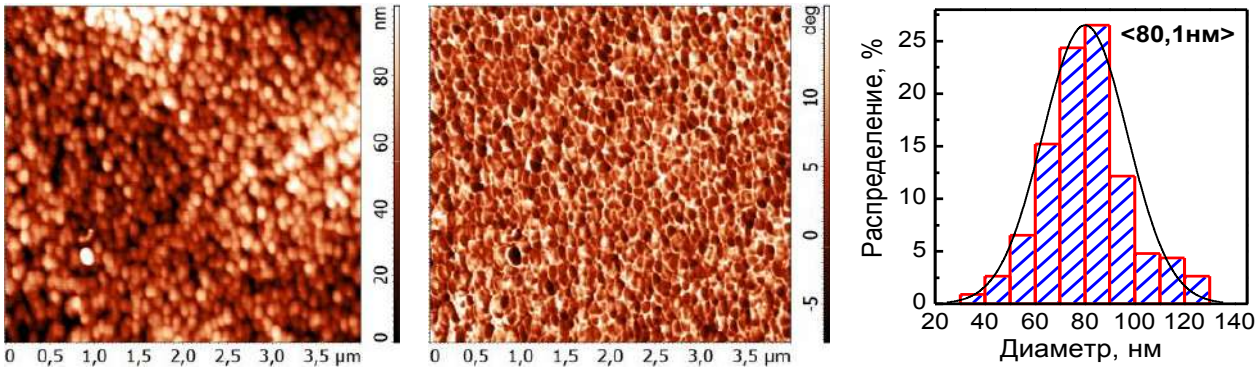


Рисунок 23 – ИК-спектры промышленной целлюлозы Vivapur 101 (1), целлюлозы, полученной пероксидной каталитической делигнификацией древесины ели в оптимальных условиях (2) и микрофибриллированной целлюлозы (3), полученной из целлюлозы ели

Существенным отличием ИК спектра МФЦ от спектров целлюлоз является сглаженность полосы кристалличности (1430 $см^{-1}$) и смещение ее в область меньшего волнового числа. Заметное уменьшение в ИК спектре МФЦ интенсивности полос при 1430 $см^{-1}$ и 1111 $см^{-1}$, в то же время усиление интенсивности полос при 1370 $см^{-1}$, 1335 $см^{-1}$ и 897 $см^{-1}$ является характерным признаком перехода целлюлозы из конформации I в конформацию II [26]. Полоса аморфности при 897 $см^{-1}$ в ИК спектре МФЦ имеет более интенсивный пик, по сравнению со спектрами целлюлозы ели и целлюлозы Vivapur 101, что указывает на частичную аморфизацию МФЦ в процессе ультразвуковой обработки [27].

Из полученного с помощью метода АСМ изображения рельефа пленки МФЦ (рис. 24 *а*) следует, что она сформирована достаточно однородными частицами со средним поперечным диаметром 80 нм. Изображение фазового контраста свидетельствует о том, что поверхность пленки МФЦ не содержит посторонних включений (рис. 24 *б*). Белые области на изображениях фазового контраста принадлежат поверхности подложки (высокоориентированный пиролитический графит).



а *б* *с*

Рисунок 24 – АСМ изображение пленки микрофибриллированной целлюлозы ели (*а* – рельеф, *б* – контраст, *с* – распределение частиц по размерам)

Данные исследования динамического рассеяния света показали, что средний диаметр частиц микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели составляет 94 нм (рис. 25). Водная суспензия микрофибриллированной целлюлозы (0,1 мг/мл) показала высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени (5 суток), что обусловлено достаточно высоким поверхностным зарядом частиц микрофибриллированной целлюлозы [28]. По результатам измерений значение ζ-потенциала водной суспензии МФЦ равно -25 мВ.

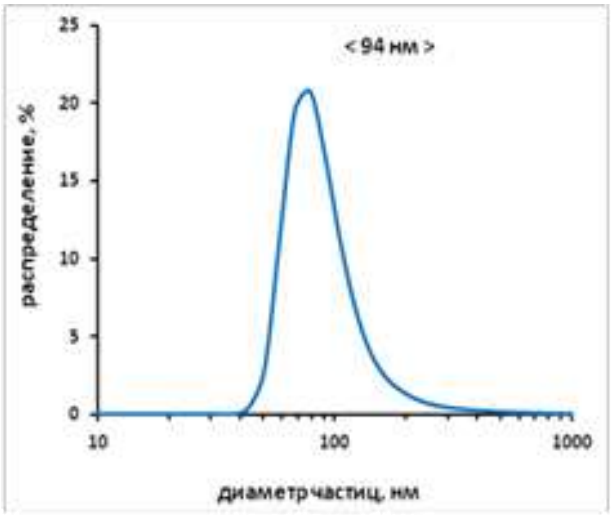


Рисунок 25 – Гидродинамический диаметр частиц микрофибриллированной целлюлозы ели

Выводы

Путем экспериментальной и математической оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины ели осуществлен подбор условий получения в одну стадию качественной целлюлозы с высоким выходом (45 % мас.) при низкой концентрации пероксида водорода (3% мас.) в среде уксусная кислота–вода в присутствии катализатора 2% H_2SO_4. По химическому составу целлюлозный продукт из древесины ели является высококачественной целлюлозой, содержащей 93,5 % мас. целлюлозы, менее 1 % мас. лигнина и 6 % мас. гемицеллюлоз.

Микрофибриллированная целлюлоза из древесины ели получена с выходом 28,3 % мас. менее энергозатратным, чем традиционные, методом, включающим стадии каталитической пероксидной делигнификации, кислотного гидролиза, ультразвуковой обработки и лиофильной сушки целлюлозы. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, поверхность пленки микрофибриллированной целлюлозы сформирована частицами диаметром около 80 нм и не содержит посторонних включений. Водные коллоиды МФЦ устойчивы в течение длительного времени. После лиофильной сушки замороженных суспензий МФЦ получен объемный, легкий, пористый материал в форме шарика, состоящий из микрофибрилл.

Разработанный метод получения МФЦ из древесины ели является более безопасным для окружающей среды, по сравнению с традиционными технологиями, за счет одностадийного получения высококачественной целлюлозы без использования серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих реагентов, повышенного давления, больших затрат воды.

Раздел 4. Изучение закономерностей теромокаталитической конверсии древесины ели в среде суперкритических флюидов, установление состава и строения образующихся продуктов
Ответственный исполнитель к.т.н. И.П. Иванов

Целью работы являлось исследование влияния твердого кислотного катализатора на основе окисленного графитизированного углерода (Сибунит) и бифункционального катализатора 3% Ru/Сибунит на выход, молекулярно-массовое распределение и состав продуктов, образующихся в процессе термокаталитической деполимеризации древесины ели в среде сверхкритического этанола и смеси вода/этанол при температуре 225 °С.

Текстурные характеристики используемых катализаторов приведены в табл. 16.

Таблица 16 – Текстурные характеристики исходного сибунита, окисленного при 450 °С и катализатора 3% Ru/окисленный сибунит

Катализатор	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм	D_{Ru}
Сибунит исходный	375	0,55	5,87	–
Сибунит окисленный	380	0,53	5,66	–
3% Ru/окисленный Сибунит	341	0,50	5,80	0,94

D_{Ru} – дисперсность рутения. Фракционный состав сибунита – 56–94 мкм

Нанесение рутения в количестве 3 мас.% на поверхность окисленного при 450 °С образца Сибунита приводит к уменьшению его удельной площади поверхности, объема пор (табл. 16), что можно объяснить блокированием некоторых пор носителей частицами активного компонента. Средний размер частиц рутения соответствует 1,13 нм.

Приготовленные катализаторы, были исследованы в процессе термического превращения древесины ели в среде сверхкритического этанола. Условия проведения опытов по теромокаталитическому превращению древесины указаны в таблице 17.

Таблица 17 – Условия проведения экспериментов по термокаталитическому превращению древесины ели

№ эксперимента	Условия проведения экспериментов: 225 °С, ГМ 20, 3 ч	Этанол/вода, об.%
1	Без катализатора	96:4
2	Катализатор Сибунит	96:4
3	Катализатор 3% Ru/Сибунит	96:4
4	Без катализатора	20:80
5	Катализатор Сибунит	20:80
6	Катализатор 3% Ru/Сибунит	20:80
7	Без катализатора	50:50
8	Катализатор Сибунит	50:50
9	Катализатор 3% Ru/Сибунит	50:50

Результаты экспериментов по термокаталитическому превращению древесины ели в среде сверхкритического этанола приведены в таблице 18. В отсутствие катализаторов конверсия древесины составляет 35 мас.%, выход жидких продуктов – 26 мас.%, твердого продукта – 65 мас.%, выход газообразных продуктов незначителен. Кислотный катализатор Сибунит увеличивает конверсию древесины до 42 мас.%, выход жидких продуктов до 31 мас.% и уменьшает выход твердой фракции до 58 мас.%. В присутствии бифункционального рутениевого катализатора конверсия древесины возрастает до 49,5 мас.%, выход жидких продуктов увеличивается до 37 мас.%, а выход твердого продукта снижается до 51 мас.%.

Таблица 18 – Результаты изучения теромокаталитического превращения древесины ели (225 °С, ГМ 20, продолжительности 4,5 часа)

№ эксперимента (см. табл. 17)	Конверсия древесины, мас. %*	Степень делигнификации, мас.%	Выход твердых продуктов, мас.%	Выход жидких продуктов, мас.%	Выход газов, мас. %
1	35,0	41,7	65,0	26,0	0,6
2	42,0	55,0	58,0	31,0	1,4
3	49,5	78,7	50,5	37,0	5,9
4	71,0	78,0	29,0	59,0	1,1
5	71,5	79,0	28,5	59,5	1,3
6	73,0	99,9	27,0	63,4	3,6
7	87,0	63,0	13,0	75,5	3,6
8	81,0	63,3	19,0	74,4	4,2
9	92,2	89,1	7,8	79,0	4,2

*в жидкие и газообразные продукты

Увеличение содержания воды в реакционной смеси приводит к росту конверсии древесины до 81–92 мас.% при соотношении этанол/вода – 50/50 об.%. В этих условиях наблюдается максимальный выход жидких продуктов 74–79 мас.% (табл. 16).

В присутствии катализатора 3% Ru/Сибунит получен твердый продукт, состоящий на 73 мас. % из целлюлозы, 10,3 мас. % лигнина и 16,7 мас. % гемицеллюлоз (табл. 19).

Состав твердых продуктов термопревращения древесины в сверхкритическом этаноле приведен в таблице 19. Полученный в отсутствии катализаторов он содержит 57 мас.% целлюлозы, 26 мас.% лигнина и 17 мас.% гемицеллюлоз. Бифункционльный катализатор снижает содержание целлюлозы до 73 мас.%. Кислотный катализатор Сибунит существенно снижает содержание гемицеллюлоз в твердом продукте, очевидно в результате их гидролиза, и в меньшей степени влияет на содержание лигнина и целлюлозы. Повышение концентрации воды в реакционной смеси снижает содержание гемицеллюлоз в твердом продукте. Минимальное содержание лигнина (< 0,1 мас.) и максимальное содержание целлюлозы (95 мас.%) наблюдается в твердом продукте, полученном термопревращением древесины ели в присутствии

катализатора 3% Ru/Сибунит при соотношении этанол/вода – 50/50 об.%.

Таблица 19– Состав твердых продуктов термокаталитического превращения древесины ели в сверхкритическом этаноле (225 °С, ГМ 20, 4,5 ч)

№ эксперимента (см. табл. 17)	Состав, мас.%		
	Лигнин	Гемицеллюлозы	Целлюлоза
1	26,0	17,3	56,7
2	19,1	12.8	68,1
3	10,3	16,7	73,0
4	22,1	4,2	73,7
5	20,5	3,7	75,8
6	**<0,1**	**5,3**	**94,7**
7	42,0	0,5	57,5
8	54,3	1.6	44,1
9	**82,0**	0,3	17,7

Состав жидких продуктов термопревращения древесины исследовали методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 20). В отсутствии катализатора выход мономерных метоксифенолов равен 1,3 мас.% в расчете на лигнин древесины. Бифункциональный рутениевый катализатор увеличивает выход метоксифенолов до 19,0 мас.%. В составе метоксифенолов преобладают 4-пропилгваякол (12,0 мас.%) и 4-пропенилгваякол (6,0 мас.%). Увеличение концентрации воды в реакционной среде приводит к резкому снижению выхода мономерных метоксифенолов. Так в присутствии бифункционального катализатора 3% Ru/Сибунит выход метоксифенолов уменьшился в 3,2 и 5,6 раз при содержании воды в растворителе 20 и 50 об.% (табл. 20).

Таблица 20 – Состав и выход основных мономерных соединений, образующихся в процессе термопревращения древесины ели в среде сверхкритического этанола в присутствии катализатора 3 % Ru/Сибунит

Основные компоненты	Номер эксперимента/содержание, мас. %*								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4-пропенилгваякол	1,30	4,10	6,10	0,63	0,94	4,8	0,14	0,31	1,47
4-пропилгваякол	Сл.	0,24	11,80	0,03	0,01	0,90	сл	сл	1,51
1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-пропанон	Сл.	Сл.	Сл.	0,14	0,22	0,30	0,28	0,21	0,28
Сумма метоксипроизводных фенола	1,30	4,50	19,2	0,90	1,20	6,00	0,40	0,50	3,40

* на содержание лигнина в древесине

Методом ГПХ установлено, что кислотный и бифункциональный катализаторы снижают среднечисловую молекулярную массу (Mn) жидких продуктов термопревращения древесины ели с 442 Да (без катализатора) до 390 и 337 Да соответственно, а также полидисперсность жидких продуктов с 2,749 (без катализатора) до 2,579 (кислотный катализатор) и 2,092 (бифункциональный катализатор). Увеличение концентрации воды в реакционной смеси до 20 об.% приводит к значительному снижению на кривой молекулярно-массового распределения интенсивности пика с ММ-150 Да, соответствующего мономерным соединениям. При этом молекулярная масса жидких продуктов, полученных в отсутствии катализаторов возрастает до 488 Да, а полученных в присутствии катализаторов Ru/Сибунит и Сибунит до 706 и 654 Да соответственно. Наблюдаемое увеличение значений Mn с ростом концентрации воды указывает на протекание вторичных процессов реполимеризации, что приводит к уменьшению интенсивности пиков в области значений ММ- 150 Да и возрастанию интенсивности пиков димеров с ММ~350-400 Да.

При соотношении этанол /вода до 50 частей/50 частей значение Mn в экспериментах с Ru/Сибунит и Сибунит-450 снижалось до 592 и 496 Да соответственно, при одновременном увеличении Mn продуктов термоконверсии для не каталитического эксперимента до 577 Да.

Выводы

В некаталитическом процессе термопревращения древесины ели при температуре 225 °С и продолжительности 4,5 часа в среде сверхкритического этанола конверсия древесины составляет 35 мас.%, выход жидких продуктов 26 мас.%, выход фенолпроизводных мономеров менее 1,5 мас.%. В присутствии бифункционального катализатора 3% Ru/Сибунит конверсия древесины возрастает до 50 мас.%, выход жидких продуктов до 37 мас.%, выход мономеров метоксифенолов до 19 мас.%. Основным мономерным соединением в жидких продуктах является пропилгваякол, выход которого составляет 11,8 мас.%. Бифункциональный катализатор также существенно снижает молекулярную массу получаемых дихлорметановых жидких продуктов.

Использование смеси этанол/вода в процессе термопревращения древесины приводит к резкому увеличению конверсии целлюлозы (до 80 – 95 мас.%) и к значительному (до 3–5 раз) уменьшению выхода мономеров метоксифенолов. Наблюдаемое увеличение значений среднечисловой молекулярной массы Mn жидких продуктов указывает на протекание вторичных процессов реполимеризации мономерных соединений при увеличении концентрации воды в реакционной среде.

Раздел 5. Изучение процессов восстановительного каталитического фракционирования древесины ели в среде суперкритических флюидов, установление состава и строения образующихся продуктов
Ответственный исполнитель к.х.н. С.В. Барышников

Нанесение рутения на поверхность исходного и окисленных образцов углеродного носителя марки «Сибунит» приводит к уменьшению удельной площади поверхности, объема пор и среднего размер пор на всех образцах углеродного материала (табл. 1), что можно объяснить блокированием некоторых пор носителя частицами активного компонента.

Таблица 21 – Текстурные характеристики рутениевых катализаторов

Образец	Шифр образца	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм	Средний размер частиц Ru, нм
Сибунит*		375	0,55	5,87	-
1% Ru/Сиб.450*	1RuS450	368	0,52	4,80	1,06±0,03
3% Ru/Сиб.400*	3RuS400	300	0,37	5,01	1,19±0,01
3% Ru/Сиб.450*	3RuS450	341	0,50	5,80	1,13±0,01
3% Сиб.500-гранулы**	3RuS500 г	233	0,28	4,80	1,30±0,01
3% Ru/Сиб. гранулы**	3RuS г	273	0,32	4,77	1,42±0,02
3% Ru/Сиб.* неокисленный	3Ru	321	0,43	5,45	1,22±0,01

фракционный состав: *56–94 мкм, ** 1,0–1,6 мм

В процессе приготовления катализаторов на окисленном носителе происходит взаимодействие отрицательно заряженных поверхностных функциональных групп и ионов рутения, препятствующее спеканию частиц рутения в ходе восстановления катализатора при высокой температуре [[29]]. Следовательно, предварительное окисление носителя способствует улучшению диспергирования активного компонента и получению катализатора с более равномерным распределением частиц по размерам.

Восстановительное каталитическое фракционирование древесины ели в этаноле

Приготовленные катализаторы, были исследованы в процессе восстановительного фракционирования древесины ели в среде этанола (табл. 22).

Исследование влияния температуры на конверсию и выход продуктов каталитического фракционирования древесины ели проводилось в интервале температур 200–250 °С. В присутствии катализатора 3% Ru/Сиб.450 при температуре 200 °С конверсия древесины не превышала 31 мас.%, степень делигнификации 67 мас.%. При этом выход жидких продуктов составил 19,6 мас.% и твердого продукта 69 мас.% (рис. 26).

Таблица 22 – Влияние катализаторов, температуры и продолжительности процесса на конверсию и степень делигнификации древесины

№ эксперимента	Температура, °С	Продолжитель-ность, ч	Катализатор	Конверсия древесины, мас.%	Степень делигнификации древесины мас.%
1	225	3	б/к	32,4	41,1
2	200	3	3RuS450	31,0	67,0
3	225	3	3RuS450	50,5	85,0
4	250	3	3RuS450	59,0	94,5
5	225	4,5	3RuS450	51,8	86,9
6	225	6	3RuS450	54,0	88,7
7	225	3	1RuS450	40,0	80,1
8	225	4,5	1RuS450	42,4	81,4
9	225	4,5	3RuS400	45,7	86,4

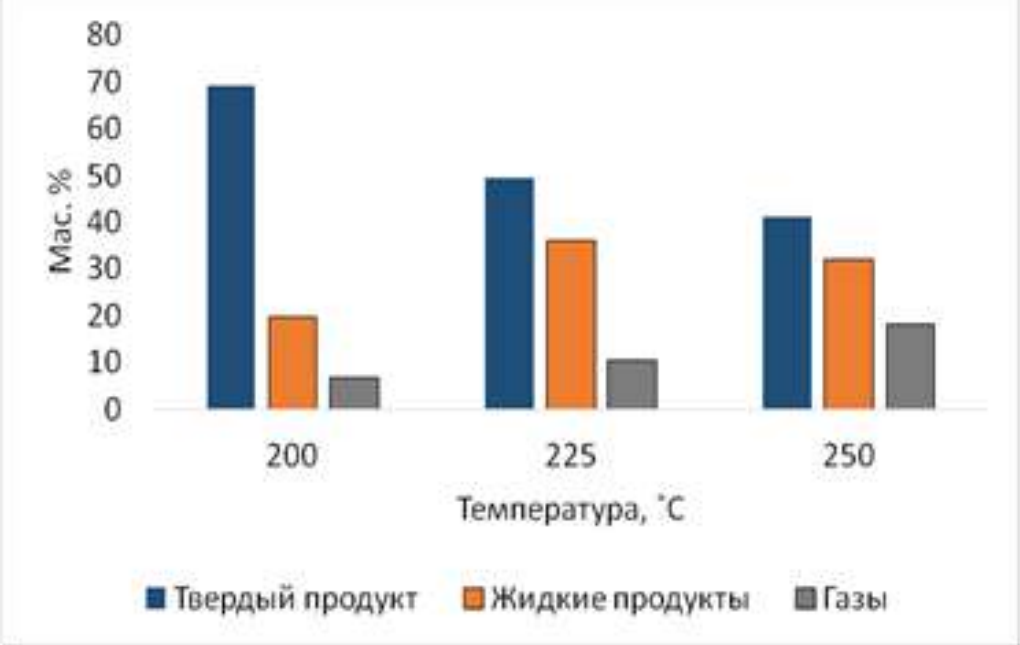


Рисунок 26 – Влияние температуры процесса фракционирования древесины ели на выход продуктов. Катализатор 3% Ru/Сиб.450, при продолжительность 3 часа

С повышением температуры процесса до 225 °С наблюдалось увеличение конверсии до 51 мас.%, степени делигнификации до 85 мас.% и выхода жидких продуктов до 36 мас.% (рис. 26). При дальнейшем повышении температуры до 250 °С выход жидких продуктов снижался до 32 мас.% при одновременном увеличении

конверсии до 59,0 мас.% и степени делигнификации до 94,5 мас.%. При этой температуре выход газообразных продуктов возрастал до 18 мас.%.

Увеличение продолжительности процесса фракционирования древесины ели при 225 °С с 3 до 6 часов приводило к заметному снижению выхода жидких продуктов (рис. 27).

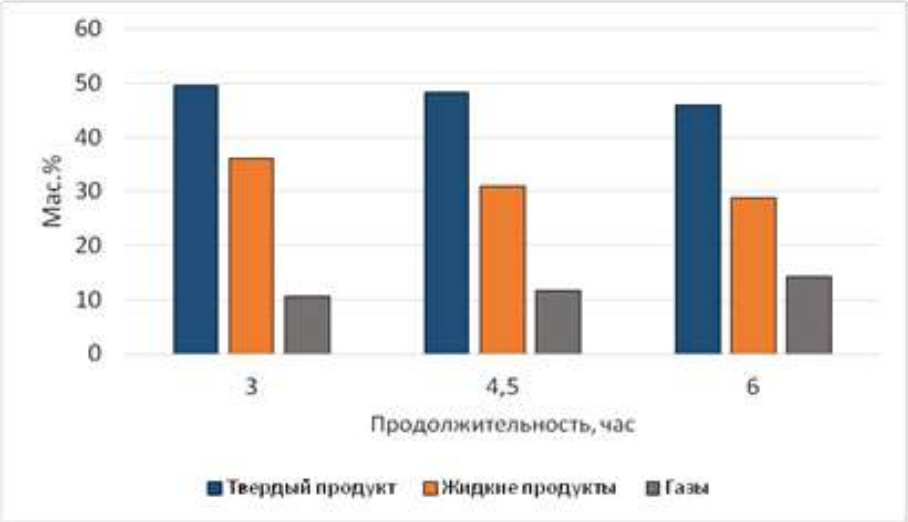


Рисунок 27 – Влияние продолжительности процесса фракционирования древесины ели при 225 °С на выход продуктов. Катализатор 3% Ru/Сиб.450

Таблица 23 – Влияние условий восстановительного фракционирования древесины ели на химический состав твердых продуктов

№ эксперимента (см. табл. 22)	Состав твердых продуктов, мас.%		
	Гемицеллюлозы	Лигнин	Целлюлоза
1	16,2	24,4	59,4
2	17,6	13,2	66,1
3	7,0	8,6	84,4
4	4,4	3,7	88,6
5	6,2	7,6	86,4
6	6,0	6,8	87,2
7	10,2	9,3	80,5
8	9,1	9,0	81,9
9	14,2	7,0	78,8

Исходя из полученных результатов, последующие эксперименты в присутствии других катализаторов на основе Ru были проведены при температуре 225 °С и продолжительности процесса 4,5 часа.

Изменение содержания Ru в катализаторе с 3 мас.% до 1 мас.% приводило к понижению конверсии древесины на 10 мас.%, степени делигнификации на 5 мас.% и выхода жидкой фракции до 29,7 мас.%. Максимальные показатели конверсии (59 мас.%) и степени делигнификации (94,5 мас.%) достигнуты в присутствии катализатора 3% Ru/Сиб.450 при температуре 250 °С и продолжительности процесса 3 ч (табл. 22). Наиболее высокий выход жидких продуктов наблюдался при температуре процесса 225 °С и продолжительности 3 часа (табл. 22, рис. 28).

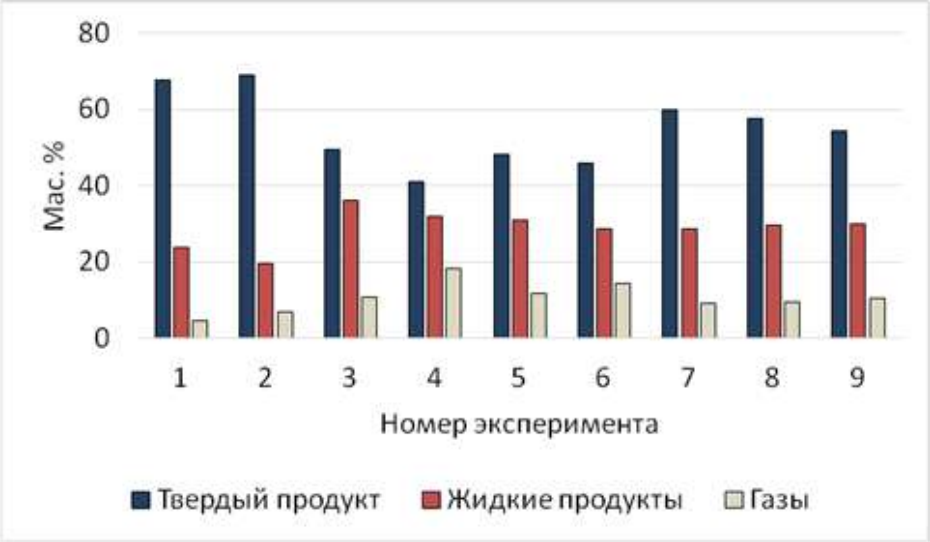


Рисунок 28 – Влияние условий процесса фракционирования древесины на выход и состав продуктов

Состав жидких продуктов каталитического восстановительного фракционирования древесины ели в этаноле

По данным ГХ-МС жидкие продукты каталитического восстановительного фракционирования древесины содержат в основном мономерные метоксифенолы, очевидно образующиеся при деполимеризации лигнина (табл. 24). В процессе некаталитического фракционирования выход мономерных метоксифенолов составил менее 2 мас.%. Максимальный выход мономерных метоксифенолов (36 мас.%) наблюдается в присутствии катализатора 3RuS450 при температуре процесса 225 °С. Во всех экспериментах в составе жидких продуктов преобладает пропилгваякол. В присутствии катализаторов RS400 и RS450 его выход составляет 28–29 мас.%. Понижение температуры процесса до 200 °С, приводит к снижению выхода мономерных метоксифенолов.

Таблица 24 – Состав и выход мономерных продуктов, образующихся в процессе восстановительного фракционирования древесины ели

№ эксперимента (см. табл. 22)	Общий выход мономеров, мас.%*	4-этил-гваякол, мас.%	Пропил-гваякол, мас.%	4-пропенил-гваякол, мас. %	Гомованилиновая кислота, мас. %

1	1,7	-	0,1	1,2	0,1
2	15,6	0,4	13,8	0,5	0,6
3	30,0	0,7	20,6	5,1	3,1
4	39,2	1,5	27,9	5,2	4,4
5	27,6	0,7	21,2	1,3	3,8
6	25,2	0,6	17,6	1,2	5,3
7	27,1	0,4	18,6	4,7	2,7
8	23,5	0,4	17,2	2,6	2,7
9	36,0	0,7	28,6	1,1	5,1

*- от массы лигнина в древесине

В составе водорастворимых продуктов обнаружены С-5 и С-6 сахара и полиолы (табл. 25).

Таблица 25 – Состав и выход полиолов, образующихся в процессе восстановительного фракционирования древесины ели

№ экспери-мента (см. табл. 22)	Общий выход полиолов, мас. %*	Этиленгликоль, мас. %	Пропиленгликоль, мас. %	1,2-бутандиол, мас. %	Пентан-1,2,5-триол, мас. %
1	13,0	2,2	2,7	1,1	7,0
2	18,0	10,4	5,7	2,6	1,5
3	40,1	21,4	11,5	2,6	4,6
4	50,2	30,0	12,5	4,5	3,2
5	40,8	23,7	12,0	2,5	2,6
6	36,5	19,8	10,5	4,1	2,1
7	34,5	24,2	6,4	2,2	1,7
8	26,0	14,0	7,4	3,2	1,4
9	27,0	14,4	7,8	3,5	1,3

* - от массы гемицеллюлоз в древесине

В некаталитическом процессе при 225 °С, выход полиолов составил 13 мас.% (табл. 25). В присутствии катализатора 3RS450 выход полиолов увеличивался до 37–50 мас.% в расчете на массу гемицеллюлоз в древесине. В присутствии катализатора 3Ru400 (температура окисления сибунита 400 °С) выход полиолов составил 27 мас.%, в том числе выход этиленгликоля 14 мас.%.

Повышение температуры процесса восстановительного фракционирования до 250 °С приводит к увеличению выхода полиолов до 50 мас.%, в том числе этиленгликоля до 50 мас.% (эксперимент 4 в табл. 25).

Понижение температуры процесса до 200 °С, приводило к уменьшению выхода полиолов до 18 мас.% (табл. 25).

Результаты исследования растворимых в дихлорметане жидких продуктов методом ГПХ показывают, что увеличение температуры процесса

восстановительного фракционирования древесины ели с 200 °С до 225 °С приводит к снижению среднечисловой молекулярной массы (Mn) с 337 до 324 Да, дисперсности – с 1,715 до 1,623 (рис. 29). При температуре процесса 250 °С на кривой молекулярно-массового распределения (ММР) уменьшается интенсивность пика мономеров с возрастанием пика димеров с ММ~350–400 Да, что можно интерпретировать как протекание процессов реполимеризации.

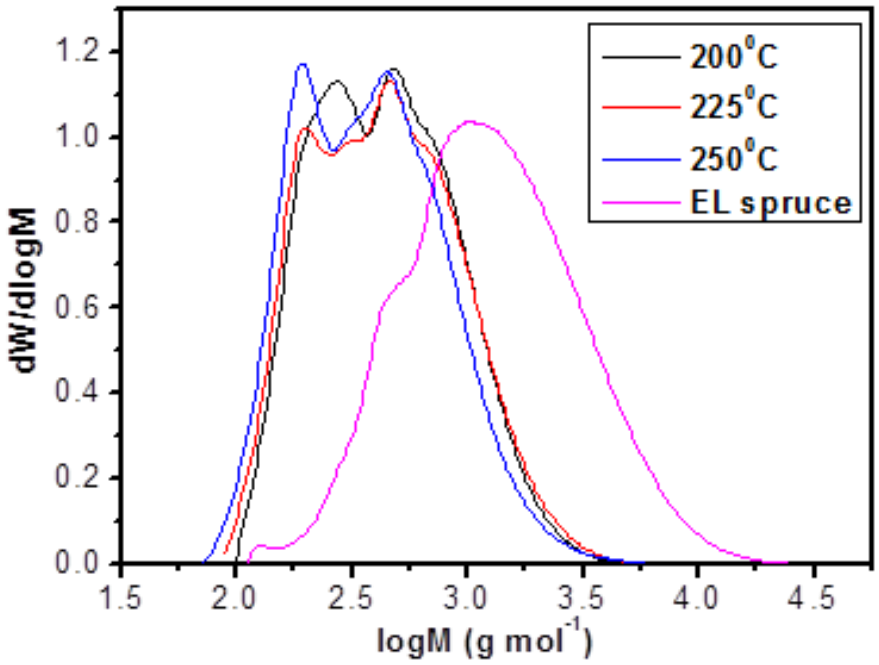


Рисунок 29 – Влияние температуры на молекулярно-массовое распределение жидких продуктов восстановительного фракционирования древесины ели (катализатор 3RS450, 3 часа)

В присутствии катализатора Ru/Сиб.450 на кривой ММР жидких продуктов восстановительного фракционирования древесины ели при 225 °С и продолжительности процесса 3 часа интенсивность области с ММ выше 1000 Да резко снижается, а области с ММ ~150 Да значительно увеличивается, что указывает на увеличении доли мономерных фракций в жидких продуктах.

Выводы

Проведено исследование процесса восстановительного фракционирования древесины ели на структурные компоненты в среде этанола в присутствии бифункциональных катализаторов на основе окисленного мезопористого углеродного материала «Сибунит» с нанесенными наноразмерными частицами рутения. Изучено влияние условий приготовления катализаторов и параметров процесса восстановительного фракционирования на выход и состав продуктов.

Установлены, что оптимальные температуры окисления Сибунита (400 и 450 °С) и содержание Ru в катализаторе (3 мас.%). Оптимальными условиями процесса восстановительного фракционирования являются температура 225 °С и

продолжительность 4,5 часа. В этих условиях в присутствии катализатора, содержащего 3 мас.% Ru на окисленном Сибуните, конверсия древесины составила 46 мас.%, степень делигнификации 86 мас., выход мономерных метоксифенолов 36,0 мас.%, полиолов 27 мас.%, газов менее 10 мас.%. Твердый продукт, полученный в этих условиях, содержит до 96 мас.% целлюлозы.

Заключение

Установлено, что экологически безопасные процессы пероксидной делигнификации хвойных (ель, сосна, пихта, лиственница) и лиственных (осина, береза) пород древесины в присутствии катализатора TiO_2 описываются уравнением реакции первого порядка и значения энергий активации варьируются от 76 до 94 кДж/моль. Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процессов получения МКЦ пероксидной каталитической делигнификацией различных видов древесины. Установлены следующие оптимальные режимы получения целлюлозы с выходом 44,2–52,6 мас.% от абс. сухой древесины и содержанием остаточного лигнина ≤ 1,0 мас.%, гемицеллюлоз ≤ 6,0 мас.%: для ели и сосны – H_2O_2 6 мас. %, CH_3COOH 25 мас. %, ГМ 15, для лиственницы и пихты − H_2O_2 6 мас.%, CH_3COOH 30 мас.%, ГМ 15, для березы и осины − H_2O_2 5 мас.%, CH_3COOH 25 мас. %, ГМ 15.

Для объяснения механизма действия твердых катализаторов в процессах деполимеризации биомассы предложена модель двойного электрического слоя, которая хорошо описывает гидролиз целлюлозы на твёрдых кислотных катализаторах. Факторы, которые обеспечивают гидролиз – это высокая концентрация свободных протонов в диффузном слое и электростатическое притяжение протонированной целлюлозы к катализатору, втягивающее её в этот концентрированный слой.

Методами ИКС, ^{13}C CP-MAS ЯМР, РФА и РЭМ установлено, что строение образцов целлюлозы, полученных при оптимальных условиях каталитической пероксидной делигнификации хвойной (ель, сосна, лиственница, пихта) и лиственной (осина, береза) древесины аналогично строению промышленной микрокристаллической целлюлозы.

Предложен менее энергозатратный, чем традиционные, метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели, включающий стадии каталитической пероксидной делигнификации древесины, кислотного гидролиза, ультразвуковой обработки и лиофильной сушки целлюлозы. Водные коллоиды МФЦ устойчивы в течение длительного времени. После лиофильной сушки замороженных суспензий МФЦ получен объемный, легкий, пористый материал, состоящий из микрофибрилл. Разработанный метод получения МФЦ из древесины ели является более безопасным для окружающей среды, по сравнению с традиционными технологиями, за счет одностадийного получения высококачественной целлюлозы без использования серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих реагентов, повышенного давления, больших затрат воды.

Исследованы закономерности процессов термического и восстановительного фракционирования древесины ели на структурные компоненты в среде

сверхкритического этанола в присутствии бифункциональных катализаторов на основе окисленного мезопористого углеродного материала «Сибунит» с нанесенными наноразмерными частицами рутения. Установлено влияние условий приготовления катализаторов и параметров процесса фракционирования древесины ели на выход и состав продуктов.

В процессе термопревращения древесины ели при температуре 225 °С и продолжительности 4,5 часа в среде сверхкритического этанола бифункциональный катализатор 3% Ru/Сибунит увеличивает конверсию древесины до 50 мас.%, выход жидких продуктов до 37 мас.%, выход мономеров метоксифенолов до 19 мас.%. Основным мономерным соединением в жидких продуктах является пропилгваякол, выход которого составляет 11,8 мас.%.

Использование смеси этанол/вода в процессе термопревращения древесины приводит к резкому увеличению конверсии целлюлозы (до 80 – 95 мас.%) и к значительному (до 3–5 раз) уменьшению выхода мономеров метоксифенолов вследствие протекания вторичных процессов их реполимеризации.

Оптимальными условиями процесса гидрирования древесины являются температура 225 °С и продолжительность 4,5 часа. В этих условиях в присутствии катализатора, содержащего 3 мас.% Ru на окисленном Сибуните, конверсия древесины составила 46 мас.%, степень делигнификации 86 мас., выход мономерных метоксифенолов 36,0 мас.%, полиолов 27 мас.%, газов менее 10 мас.%. Твердые продукты процесса восстановительного фракционирования содержит до 96 мас.% целлюлозы. Разработанный процесс позволяет эффективно фракционировать древесину ели на целлюлозу и жидкие продукты, преимущественно содержащие метоксифенолы и полиолы.

Результаты исследований могут быть использованы для создания высокоэффективных технологий переработки древесины и отходов деревообработки в востребованные продукты.

Использованная литература

1 Jing Y, Guo Y, Xia Q, Liu X, Wang Y. (2019) Catalytic production of value-added chemicals and liquid fuels from lignocellulosic biomass // Chem.– 2019.– V. 5.–No 1.– P. 2520-2546.

2 Rowell R.M. Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd ed. CRC Press, 2012.

3 Bajpai P. Biorefinery in the Pulp and Paper Industry. Academic Press. Elsevier, 2013.– 114 p.

4 H. Amiri, K. Karimi, Efficient dilute-acid hydrolysis of cellulose using solvent pretreatment // Industrial & Engineering Chemistry Research.–2013.–V. 52.–P. 11494–11501.

5 Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J.M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications // Carbohydrate Polymers.– 2013.– V. 94.– P. 154-169.

6 Brosse N., El Hage R., Sannigrahi P., Ragauskas A. Dilute sulphuric acid and ethanol organosol pretreatment of Miscanthus giganteus // Cellul. Chem. Technol.– 2010.– V. 44. No 1.–P. 71.

7 Sjöström E., Alen R. Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking. Berlin: Springer-Verlag, 1999.– 318 p.

8 Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with TiO2 catalyst // Reac.Kinet.Mech.Cat.– 2017.–V. 120.– P.81-94.

9 Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P. Electrical double layer as a model of interaction between cellulose and solid acid catalysts of hydrolysis // ChemPhysChem. 2019.– V. 20.– P. 706-718.
10 Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // Green Chemistry. –2008.– V. 10.– P. 1033-1037.
11 Van de Vyver S., Peng L., Geboers J., Schepers H., de Clippel F., Gommes C.J., Goderis B., Jacobs P.A., Sels B.F. Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose // Green Chemistry.– 2010.– V. 12.– P. 1560-1563.
12 Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO_3H, COOH, and OH Groups // Journal of the American Chemical Society.– 2008.– V. 130.– P. 12787-12793.
13 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.– No. 18-19.– P. 1912-1927.
14 Yabushita M., Kobayashi H., Hasegawa J.-Y., Hara K., Fukuoka A. Entropically favored adsorption of cellulosic molecules onto carbon materials through hydrophobic functionalities // ChemSusChem.– 2014.– V. 7.– № 5.– P. 1443-1450.
15 Kobayashi H., Yabushita M., Hasegawa J.-Y., Fukuoka A. Synergy of Vicinal Oxygenated Groups of Catalysts for Hydrolysis of Cellulosic Molecules // The Journal of Physical Chemistry C.– 2015.– V. 119.– No 36.– P. 20993-20999.
16 Derjaguin B. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV // Kolloid-Zeitschrift.– 1934.– V. 69.– No 2.–P. 155-164.
17 Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // Chemical Communications.– 2010.– V. 46.–P. 6935-6937.
18 Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibers. In: Salih Salih (ed) Fourier transform—materials analysis. In Tech, Rijeka, 2012.–260 p.
19 Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.
20 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.
21 Wikberg H, Liisa Maunu S. Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by 13C CPMAS NMR // Carbohydr Polym.–2004.– V. 58.– No4. P. 461–466.
22 Zuckerstatter G, Schild G, Wollboldt P, Roeder T, Weber HK, Sixta H The elucidation of cellulose supramolecular structure by 13C CP-MAS NMR // Lenzing Ber.–2009.–V. 87.–P. 38–46.
23 Osong S. H., Norgren S., Engstrand P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review // Cellulose.– 2016.– V. 23. P. 93–123.
24 Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites // Chem Soc Rev.– 2011.– V. 40.– P. 3941-3994.
25 Carrillo I., Mendonça R.T., Ago M., Rojas O.J. Comparative study of cellulosic components isolated from different Eucalyptus species // Cellulose.– 2018.– V. 25.– P. 1011–1029.
26 Ишанходжаева М.М., Голеньков С.В., Деркачева О.Ю. ИК-спектры регенерированной лиственничной целлюлозы из раствора в хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия // Химия растительного сырья.– 2014.– №3.– С. 105-110.
27 Åkerholm M., Hinterstoisser B., Salmén L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy // Carbohydr. Res.– 2004.– V. 339.– P.569–578.
28 Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance // Carbohydrate Polymer.– 2017.– V. 165.– P. 197-204.
29 Gallezot P., Chaumet S., Perrard A, Isnard P. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts // Journal of Catalysis.– 1997.– V. 168.– № 1.– P. 104-109.

<u>Проект № 64</u> Формы нахождения благородных металлов в сульфидных рудах разного генезиса: минералого-геохимические исследования, эксперимент, приложение к технологиям извлечения
АААА-А17-117102740106-0
Руководитель: чл.-корр. РАН Н.А. Горячев

<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

Ранее при восстановлении тетрахлороауро-, гексахлороплатиновой и тетрахлоропалладиевой кислот сульфид- и селенид-ионами в водных растворах обнаружен ряд долгоживущих субмикронных жидких интермедиатов, предполагающих неклассический маршрут нуклеации и кристаллизации халькогенидов. Изучение влияния природы иона благородного металла на эволюцию интермедиатов, их взаимодействия с ионами и наночастицами других металлов важно для понимания поведения благородных металлов в природных средах, при переработке минерального сырья, для получения новых (нано)материалов на основе халькогенидов БМ.

Объектом исследований данного этапа являлись смешанные системы Au-S и Ag-S, с варьируемым отношением S/Au/Ag.

Целью работы было изучение взаимодействия субмикронных жидких (промежуточных) продуктов восстановления тетрахлороаурата (III) водорода сульфидом натрия в водных растворах («плотных капель») с наночастицами Ag_2S.

С помощью комплекса методов (оптическая спектроскопия поглощения, фотонно-корреляционная спектроскопия (ФКС), просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов и зондовым микроанализом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия КР) изучены: а) промежуточные продукты и наночастицы, образующиеся при комнатной температуре в процессах восстановления тетрахлороаурат-ионов сульфидом натрия при молярном отношении халькоген/золото 3:1; б) наноразмерные продукты обменной реакции нитрата серебра с сульфидом натрия, а также в) продукты взаимодействия интермедиатов реакции а) с серебром (в виде наночастиц Ag_2S). При молярных отношениях $Na_2S/HAuCl_4$ менее 2 получались коллоиды Au^0, и в оптических спектрах наблюдалась полоса поверхностного плазмонного резонанса. При отношении реагентов >2 наблюдали промежуточные структуры типа капель «плотной» жидкости с гидродинамическим диаметром 20-40 нм и дзета-потенциалом -50 − -40 мВ, которые укрупнялись до субмикронных размеров в течение нескольких часов. Нуклеация (частичная) халькогенидов золота происходила внутри «плотных капель». С увеличением относительной концентрации сульфид-ионов жидкие промежуточные «капли» становились более «плотными» и менее устойчивыми, а полученное из оптических спектров поглощения значение ширины непрямой запрещенной зоны возрастало от ~1 эВ до ~2 эВ.

На ПЭМ изображениях от продуктов взаимодействия $AgNO_3$ с Na_2S (рисунок 1а) наблюдаются частицы размерами 4-35 нм, с довольно широким распределением по размерам. Результаты индицирования локальных электронограмм (врезка на рисунке 1а) предполагают присутствие всех трех полиморфных форм сульфида серебра (акантита, аргентита и γ-модификации), состав которого, согласно локальному электронно-зондовому анализу, отвечает приблизительной формуле Ag_2S. На изображениях ПЭМ осажденных

продуктов восстановления $HAuCl_4$ сульфидом натрия при отношении $Na_2S/HAuCl_4$ наблюдаются разупорядоченные «нанопроволоки», или «наночерви», которые с увеличением экспозиции электронным пучком разлагаются с образованием наночастиц золота. При этом локальные электронограммы содержат рефлексы только металлического золота, за исключением расстояния 2,83 Å. Как было показано ранее, в растворе такие «наночерви» и наночастицы золота отсутствуют, и являются продуктами трансформации жидких интермедиатов в процессах высушивания, под действием вакуума и электронного пучка.

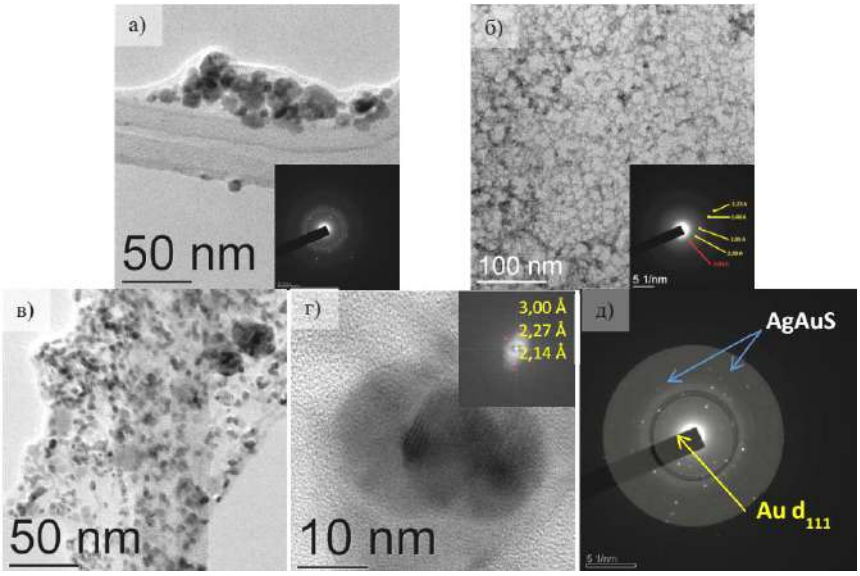


Рисунок 1 - Типичные изображения ПЭМ (а-г), локальные электронограммы (на вставках рисунка (а), (б), а также (д) и картина FFT от изображения (г), полученные от иммобилизованных продуктов: а) обменной реакции $AgNO_3$ + Na_2S при молярном отношении $Na_2S/AgNO_3$ 1:2, б) реакции восстановления $HAuCl_4$ сульфидом натрия при отношении начальных концентраций $Na_2S/HAuCl_4$= 3:1, в), г) и д) взаимодействия субмикронных жидких интермедиатов реакции б) с пресинтезированными наночастицами Ag_2S при отношении Au/Ag= 1:1, и д) соответствующая продуктам с изображения (в) картина электронной дифракции

Иммобилизованные продукты взаимодействия субмикронных «плотных капель», образующихся при восстановлении $HAuCl_4$ сульфидом натрия (молярное отношение 1:3), и наночастиц Ag_2S состоят, в зависимости от атомного отношения Ag/Au, либо из нанозолота и 20-25 нм частиц со структурой петровскаита AgAuS, как при Ag/Au = 1:1 (рисунок 1), либо из только из 3-5 нм частиц золота (Ag/Au=1:5) (рисунок 2). Отсутствие полос поверхностного плазмонного резонанса в спектрах оптического поглощения растворов указывает на то, что тонкие частицы Au образуются exsitu, в т.ч. под действием электронного пучка. Распад интермедиатов в системе Au-S с образованием металлических частиц в условиях ПЭМ эксперимента облегчается в присутствии наночастиц Ag_2S. В случае системы с отношением Ag/Au = 1:1 центрифугирование заметно изменяет гранулометрический состав образцов, на изображениях ПЭМ заметно уменьшение доли аморфного материала в образце (рисунок 2), а данные ФКС (здесь не показаны) указывают на то, что в надосадочной жидкости остаются только рассеиватели со средним гидродинаминамическим диаметром 23 нм. Кроме того, центрифугирование приводит к выпадению в осадок материала, дающего, согласно полученным локальным электронограммам (не показаны), рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям 3,2 Å.

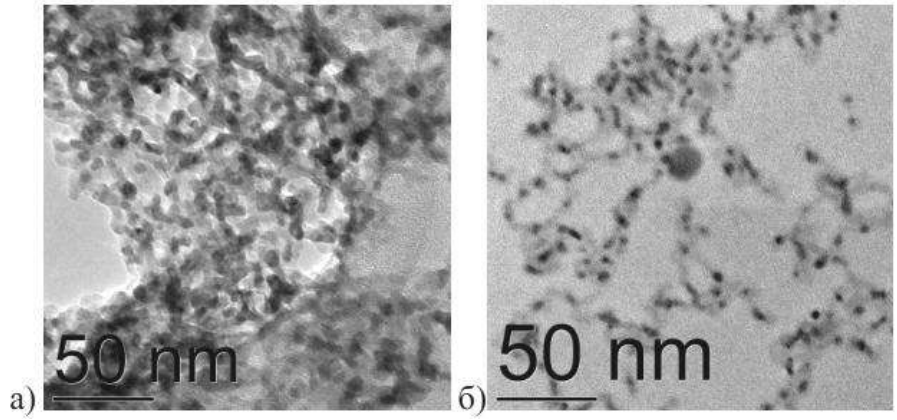


Рисунок 2 – Типичные изображения ПЭМ, полученные от продуктов, осажденных из системы, приготовленной смешиванием субмикронных жидких интермедиатов реакции восстановления $HAuCl_4$ сульфидом натрия при отношении начальных молярных концентраций $Na_2S/HAuCl_4$= 3:1 с гидрозолем Ag_2S до достижения молярного отношения Ag/Au= 1:5 до (а) и после (б) центрифугирования в течение 30 минут (5000 об/мин)

В спектрах РФЭС (рисунок 3) Ag 3d линия в композитных системах заметно сдвинута к меньшим энергиям связи по сравнению с Ag_2S, видимо, за счет внедрения золота в сульфидную фазу, причем химический сдвиг растет с увеличением общего содержания Au в системе. Линии Au 4f при этом смещаются в сторону меньших энергий связи, а в спектрах серы появляются S $2p_{3/2}$ компоненты с 162,5 эВ и 163,5 эВ, которые могут быть отнесены на счет ди- и полисульфидных форм, характерных для спектров Au_xS_y, в т.ч. для продуктов его поверхностного разложения. Гидродинамический диаметр рассеивателей в системах Ag-Au-Sв диапазоне атомных отношений Ag/Au =2-10 (рисунок 4) не превышает 100 нм, что больше размера наночастиц Ag_2S, но меньше, чем гидродинамический диаметр «плотных капель» в системе Au-S (~300 нм). При отношениях Ag/Au менее 3 средний диаметр приближается к значению, типичному для исходной системы Au-S.

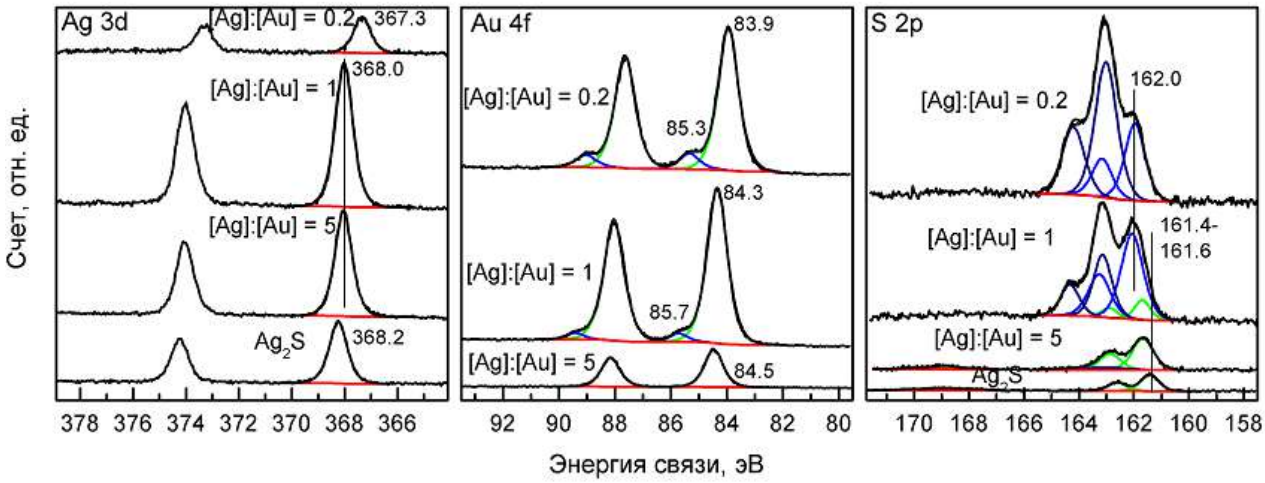


Рисунок 3 - РФЭ-спектры Ag 3d, Au 4f и S 2p линий осажденных на поверхность пирографита наночастиц Ag_2S, а также серии образцов, приготовленных при различных молярных отношениях Ag/Au

Измерены несколько серий спектров РФЭС природных Au-содержащих арсенопиритов и пиритов (предоставлены ИГМ СО РАН и ИГХ СО РАН), и синтетических материалов составов AuX – Au_3X_{10}, где X=S+Se+Te (ИГМ СО РАН). В частности, результаты исследования соединений Au_3X_{10} предполагают, что Au имеет степень окисления +1,

локальный заряд на атомах Te приближается к нулю, тогда как S и Se существуют, главным образом, в форме, соответственно, сульфид- и селенид-ионов

Таблица 1 - Элементный состав иммобилизованных продуктов взаимодействия пресинтезированных НЧ Ag_2S с жидкими интермедиатами системы S-Au с начальным молярным отношением $Na_2S/HAuCl_4$= 3:1, по данным РФЭС

№ п/п	Молярные отношения в растворе	Атомная концентрация элемента в поверхностном слое твердой фазы, %					
		Ag	Au	S	O	C	Cl
1	***Ag/S 0.5***	1.43	0	0.54	3.66	94.38	0
2	Ag/S 0.5 +Au/S 0.33, ***Ag/Au 5***	4.7	2.4	3.0	12.5	72.2	2.3
3	Ag/S 0.5 +Au/S 0.33, ***Ag/Au 1***	4.8	8.8	10.2	6.1	70.1	0
4	Ag/S 0.5 +Au/S 0.33, ***Ag/Au 0.2***	1.4	8.7	12.1	8.9	68.9	0

.

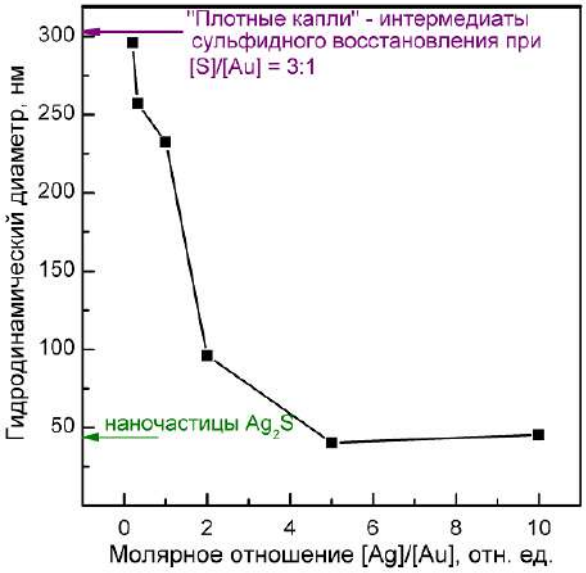


Рисунок 4 - Изменение гидродинамического диаметра продуктов взаимодействия субмикронных жидких интермедиатовс наночастицами Ag_2S в системе системы $Au_xS_y \cdot H_2O$-Ag_2S-H_2O при варьировании молярного отношения металлов Ag/Au

Заключение

Жидкие интермедиаты сульфидного восстановления $HAuCl_4$ оказались реакционно способны при взаимодействии с наночастицами Ag_2S, что может быть использовано для синтеза новых наноструктур и влиять на перенос благородных металлов в природных условиях.

По результатам работы в 2018-2019 годах опубликованы 2 статьи:

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. 492. DOI: 10.3390/min8110492. (IF 1.835, Q1);*

Palyanova G., Mikhlin Y., Zinina V., Kokh K., Seryotkin Y., Zhuravkova T. ***New gold chalcogenides in the Au-Te-Se-S system // JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. – 2019. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109276 Paper 109276 Q2***

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

Впервые проведено исследование процесса восстановительного каталитического фракционирования древесины лиственницы в присутствии бифункционального катализатора 3%Ru/C, содержащего кислотные группы, в среде сверхкритического этанола. Установлено влияние катализатора и природы донора водорода (этанол, H_2, муравьиная кислота) на выходы и состав продуктов. Использование водорода в присутствии катализатора позволяет увеличить конверсию лигнина до 61 мас.% при сохранении 47 мас.% целлюлозы в твердом остатке. Максимальная конверсии лигнина 67 мас.% достигнута в присутствии муравьиной кислоты. Основными мономерными продуктами превращения лигнина на катализаторе являются пропенилгваякол и пропилгваякол. В жидких продуктах, полученных с использованием муравьиной кислоты в качестве восстановителя, содержание пропенилгваякола достигает 36 отн.%. В продуктах, полученных с применением водорода, содержание пропилгваякола увеличивается до 33 отн.% в присутствии катализатора.

Впервые проведена экспериментальная и математическая оптимизация нового процесса сульфатирования этаноллигнна пихты нетоксичной сульфаминовой кислотой в присутствии основного катализатора мочевины в среде 1,4-диоксана. Установлены оптимальные условия сульфатирования этаноллигнина пихты, обеспечивающие получение водорастворимого сульфатированного лигнина с высоким выходом (100 мас.%) и содержанием серы (7,9 мас.%): температура 95-100 °С, соотношение Л/СК 1:2,3 – 1:2:9 и продолжительность процесса 2 ч. Строение и состав водорастворимого сульфатированного этаноллигнина изучены методами элементного анализа, ИКС, двумерной ЯМР-спектроскопии и гельпроникающей хроматографии. Установлено, что в реакцию сульфатирования лигнина вступают только спиртовые –ОН группы этаноллигнина. Сульфатированный этаноллигнин обладает более высокой молекулярной массой и меньшей степенью полидисперсности по сравнению с исходным этаноллигнином.

Впервые предложено использовать «зеленый» процесс пероксидного фракционирования древесины лиственницы в среде «уксусная кислота-вода» в присутствии катализатора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ для получения нанофибриллированной и нанокристаллической целлюлозы. Установлено, что при сернокислотном гидролизе МКЦ в течение начальных 60 мин. наблюдается резкое уменьшение её степени полимеризации до 240. Увеличение продолжительности гидролиза МКЦ до 240 мин снижает степень полимеризации получаемой микрофибриллированной целлюлозы (МФЦ) до 178. При этом выход МФЦ составляет 18,2 % мас. Выход НКЦ после ультразвуковой обработки в течение 30 мин составляет 8,9 % мас. Полученные

образцы МКЦ, МФ и НКЦ были охарактеризованы методами ИКС, РФА, РЭМ, АСМ и БЭТ. Использование пероксидной каталитической делигнификации позволяет сократить число стадий и повысить экологическую безопасность процесса получения МФЦ и НКЦ из древесины лиственницы по сравнению с традиционными технологиями.

Впервые получены новые органические ксерогели на основе таннинов и этаноллигнина, выделенных из коры и древесины пихты. Изучено влияние состава и pH исходной смеси на формирование пористой структуры и текстурные свойства органических ксерогелей, получаемых методом золь-гель конденсации с формальдегидом этих полифенольных веществ пихты. Установлена возможность регулирования плотности и пористости полимерных гелей путем вариации концентрации этаноллигнина в исходной смеси. При массовом соотношении таннина и лигнина 1:1 образуется таннин-лигнин-формальдегидный гель с самой низкой кажущейся плотностью – 0,11 г/см^3 и высокой пористостью (92%). Методом сканирующей электронной микроскопии подтверждено формирование разветвленной пространственной макромолекулярной структуры гелей из связанных между собой сферических частиц различного диаметра. Методом термогравиметрии установлено, что таннин-формальдегидные гели более термически стабильны, чем таннин-лигнин-формальдегидные гели. Полученные полимерные гели являются негорючими и могут найти применение в качестве термо- и огнезащитных материалов.

Впервые получены углеродные таннин-лигнин-формальдегидные (ТЛФ) гели карбонизацией органических ксерогелей, синтезированных золь-гель конденсацией формальдегида с полифенольными веществами, выделенными из древесины и коры пихты – этаноллигнина и конденсированных таннинов. Наиболее высокой удельной поверхностью отличается углеродный ТЛФ гель, полученный при отношении Т/Л, равном 1:2(538 м^2/г). Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что размер глобулярных частиц оказывает определяющее влияние на структуру гелей. Размер частиц-глобул возрастает с повышением содержания лигнина в составе таннин-лигнин-формальдегидного геля, что приводит к формированию менее упорядоченной структуры углеродного геля. Пористую структуру углеродных ТЛФ гелей, полученных из полифенольных веществ пихты, можно регулировать путем вариации соотношения таннины : лигнин. Полученные углеродные гели могут найти применение в качестве сорбентов и подложек катализаторов.

Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота - вода» в присутствии катализатора TiO_2. Показана возможность фракционирования древесины пихты в среде «муравьиная кислота-вода» на качественную целлюлозу с выходом 94 мас.% (содержание остаточного лигнина 2,3 мас.%) и низкомолекулярный лигнин с выходом 21 мас.% (средневесовая молекулярная масса 1854 г/моль, полидисперсность 1,65). Полученный химически активный лигнин может использоваться для получения таких востребованных продуктов как энтеросорбенты, нанопористые углеродные материалы, аэрогели.

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора $MnSO_4$, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (44,3 мас.%) с низким содержанием остаточного лигнина. Методами ИКС и РФА установлено, что полученная из древесины лиственницы целлюлоза имеет структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы

<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.: АААА-А18-118102390004-7
Руководитель: к.х.н. С.А.Воробьев

В работе были изучены и оптимизированы условия синтеза сверх-концентрированных гидрозолей серебра (до 1100 г/л), по методу Кэри Ли (CareyLea). Была собрана установка для контролируемых условий синтеза наночастиц (температура синтеза, скорость перемешивания реакционной смеси, скорость инжекции и объема растворов реагентов). Изучено взаимное влияние различных реакционных условий и постреакционных манипуляций на размер, форму и стабильность наночастиц.

Найдены условия и предложены приемы, которые позволили снизить молярное отношение $AgNO_3$: $FeSO_4$: Na_3Cit до 1.0 : 1.0 : 1.5, против 1.0 : 1.6 : 3.2 в классическом методе. Разработанный нами набор операций фильтрования, цетрифугирования, коагуляции - пептизации, позволил получить высококонцентрированные стабильные гидрозоли наночастиц со средним размером 7 нм и концентрацией серебра до 1100 г/л. Данные «плотные» золи, в отличие от известных серебряных инков, содержат минимальные количества органических веществ - только в виде цитрат-ионов и продуктов их окисления, в основном на поверхности наночастиц.

На полученных образцах была изучена реакционная способность наночастиц серебра и их адсорбционной оболочки в отношении взаимодействия с рядом хлорокомплексов благородных металлов ($HAuCl_4$, H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4), окисления растворами H_2O_2 и сульфидирования с помощью XPS, SEM, TEM, TGA, FTIR, UV-VIS и др. методов. Действие растворов $HAuCl_4$ (0.5 мМ – 20 мМ) приводит к окислению защитной «цитратной» оболочки наночастиц с отщеплением сначала карбоксильных групп (цитрат на поверхности частично окисляется уже при синтезе НЧ серебра), после разрушения, которой происходит жертвенное окисление поверхности Ag0 с образованием AgCl и восстановление золота до металла. При этом наблюдается химическое, низкотемпературное «спекание» частиц в плотную пленку, а на поверхности образца снова появляются слабо окисленные цитрат-ионы, видимо, диффундировавшие из более глубоких слоев, незатронутых процессом. Взаимодействие с растворами H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 при сопоставимых экспозициях

протекает медленнее и приводит формированию «малиноподобных» сферических частиц 1.2 – 1.8 мкм.

Изучено взаимодействие наночастиц серебра Кери Ли с антибиотиками цефалоспоринового ряда в течении 0-180 дней методами XPS, TEM, FTIR, UV-VIS, Ramanspectroscopy и т.д. Изучена их антибактериальная активность в отношении S. aureus и E. coli методом диффузионного диска. Показано, что молекулы Na2CefTria (в отличие от NaCFX, NaCef и NaCFPZ) хемосорбируются на поверхности частиц, сильно повышая их устойчивость к агрегации. Метод MIC для полученных комплексов AgNPs – антибиотик показал синергетическое усиление антибактериального эффекта на 100%. Исследование методом диффузионных дисков показало увеличение площади поражения колоний E. coli на 17.2, 37.6, 47.6 и 49.3 % соответственно для комплексов AgNPs-NaCef, AgNPs-NaCFX, AgNPs-NaCFPZ и AgNPs-Na_2CefTria. При дальнейшем взаимодействии антибиотиков с поверхностью наночастиц происходит разрушение серосодержащих антибиотиков с образованием частиц типа ядро-оболочка Ag@Ag2S. Формирование малорастворимой оболочки приводит к полному исчезновению антибактериальной активности в отношении S. aureus и E. coli даже при повышении концентрации наночастиц в 5 раз (до 5 мМ).

Проводятся дальнейшие исследования природы и специфики взаимодействия частиц в синтезированных гидрозолях, их химические свойства, состав и физические характеристики методами АСС, вискозиметрии, XPS, UV-VIS, NMR и т.д.

<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. Ю.Л. Михлин

Одной из основных целей годового этапа было развитие методов, позволяющих обнаруживать и изучать поверхностные газовые (нано)структуры на реальных материалах, прежде всего, сульфидных минералах, как компактных (пластин), так и частицах флотационной крупности. Было изучено влияние обработки галенита раствором ксантогената калия на разных стадиях описанной процедуры. Результаты сопоставлены со степенью окисленности, смачиваемостью минералов и флотируемостью измельченных мономинеральных фракций галенита и сфалерита в трубке Халлимонда, а также флотацией Горевской свинцово-цинковой руды. Проведены дополнительные эксперименты, в том числе в других режимах флотации, анализ поверхности с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, спектрометр SPECS, Германия) и т.д. Изучена коллективная сульфидная флотация Горевской руды, за основу была принята схема действующей Горевской обогатительной фабрики.

Продолжена разработка комплекса методов с использованием кварцевого нановзвешивания (микробаланса, QCM), в том числе электрохимического, при различных электродных потенциалах (EQCM), на кварцевом сенсоре с золотым покрытием. Установка включала микровесы QCM-200 и потенциостат EC301 (Stanford

Research Systems), стационарную или проточную ячейку для insitu изучения взаимодействия поверхностей с флотореагентами, водой (изменения смачивания и образования газовых наноструктур), а также окисления и других реакций сульфидов, осаждаемых на сенсоре. В ходе этапа были проведены эксперименты по взаимодействию поверхности золота с сульфид-ионами, растворами бутилового ксантогената калия и эмульсиями диксантогена в водных растворах. Отработаны методики осаждения пленок сульфида цинка и сульфида свинца на поверхность золота с использованием тиомочевины как сульфидизатора. Полученные результаты сопоставлены с измерениями краевого угла смачивания методами лежачей капли, а также динамики смачивания (после падения капли с высоты 1 см на поверхность пленки). Изучено взаимодействие золотого покрытия и пленок сульфида цинка после описанных выше способов обработки со всплывающим пузырьком воздуха, в том числе измерены времена прилипания (до прорыва смачивающей пленки) и скорости распространения пузырька после прилипания (осушения поверхности, или дренажа воды из пленки). Во всех динамических экспериментах с каплей и пузырьком использована установка, включающая скоростную видеокамеру CoaXPress CP70-1-M/C-1000 (Optronis, Германия) и карту видео захвата Komodo Fiber Frame Grabber (Kaya Instruments, Израиль), обеспечивающие временное разрешение до 0,4 мс, в сочетании с автоматизированным оптическим анализатором OCA 15EC для измерения краевого угла смачивания (Data Physics, Германия). Изучаемые поверхности характеризовались методами АСМ, РФЭС и другими; специальное внимание уделяли контролю наличия загрязнений в процессе подготовки образцов, которое часто становится источником артефактов и ошибок.

Проведены новые исследования статического и динамического смачивания и взаимодействия со всплывающим пузырьком на пластинах сульфидных минералов - пирит, пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит - и, для сравнения, на модельных подложках разной гидрофобности и шероховатости: золотая фольга, высокоориентированный пирографит (ВОПГ), диоксид кремния. Поверхности минералов модифицировали с помощью предварительного окисления, обработки золями серпентина, растворами флотореагентов, а также методом температурного градиента. Собрана установка и начаты эксперименты по отработке методик взаимодействия пузырька воздуха с измельченными минералами в вариантах, когда частицы находятся на дне емкости с водной фазой, и падающей частицы, сталкивающейся с всплывающим пузырьком. Состав и морфологию поверхности минералов, как и сенсоров с покрытием золотом и сульфидами свинца и цинка, контролировали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии, а в некоторых случаях применяли также РЭМ, Рамановскую спектроскопию, рентгеновскую дифракцию.

Изучены свойства золей серпентина Кингашского медно-никелевого месторождения методами динамического рассеяния света (DLS) и дзета-потенциала с помощью установки NanosizerNano ZS (Malvern, Великобритания) и взаимодействие золя с поверхностью основных сульфидных минералов и ВОПГ. Для получения золя суспензию руды отстаивали в течение различных промежутков времени, затем

отбирали осветленную часть (супернатант). Пластины минералов контактировали с супернатантом, затем промывали водой, так что на поверхности оставались только прочно закрепленные частицы. Образцы изучали методами РФЭС, измерения краевого угла, скорости прилипания и растекания всплывающего пузырька воздуха. Предполагаем, что газовые (нано)пузырьки могут удалять шламовые частицы, что используется, например, для очистки поверхности кристаллов в электронике. Проведены эксперименты по влиянию температурного градиента на закрепление серпентина и свойства поверхности сульфидов (гидрофобность и др.), а также выполнены поисковые эксперименты по коллективной сульфидной флотации труднообогатимой Кингашской Cu-Ni руды с использованием предобработки измельченной руды методом разницы температур (охлаждение оборотной воды и нагрев руды, и наоборот), способствующей образованию поверхностных нанопузырьков.

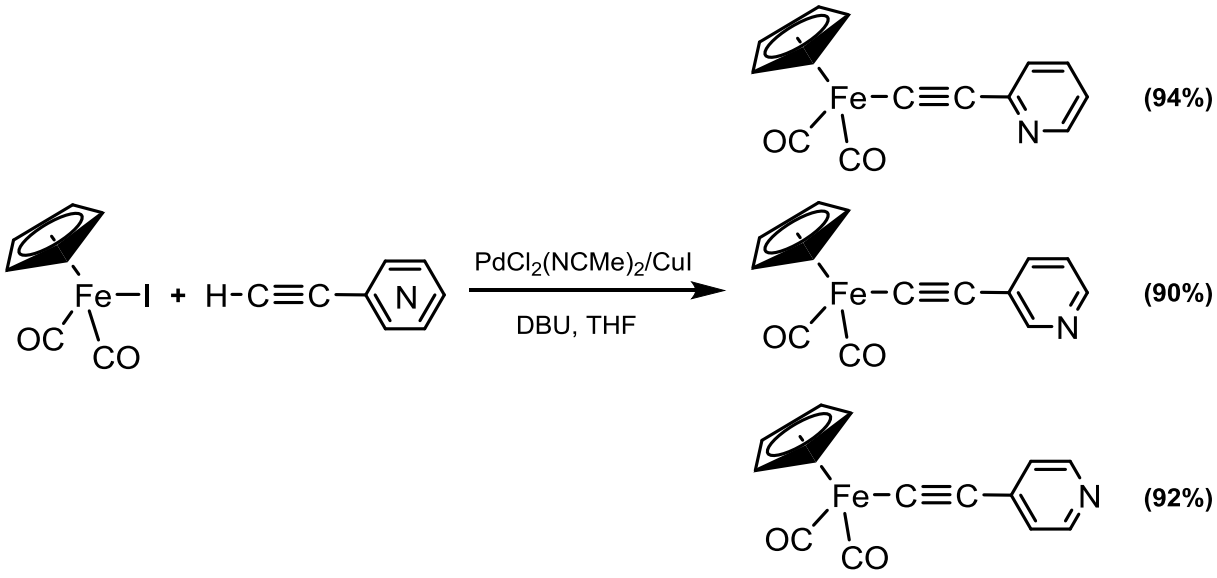
Были продолжены экспериментальные исследования с использованием разработанной А.В. Щукаревым методики крио-РФЭС быстрозамороженных порошкообразных материалов, согласно которой суспензию измельченного до флотационной крупности минерала на требуемой стадии реакции в растворе центрифугировали и уплотненный влажный осадок быстро замораживали, откачивали в вакууме и анализировали при температуре -150 -160 градусов Цельсия. Методика адаптирована для имеющегося в нашем распоряжении фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия). Была выполнена большая серия крио-экспериментов для изучения начальных стадий окисления и выщелачивания галенита (в т.ч. в ацетатных и нитратных средах), а также халькопирита, пирротина, и, напротив, более сильного окисления упорного пирита; для сравнения были измерены спектры в тех же условиях без замораживания. Одной из задач этапа были совместный анализ теоретических (квантово-химическое DFT моделирование) и экспериментальных результатов по «полисульфидной» поверхности халькопирита. Методом крио-РФЭС были изучены некоторые неустойчивые флотореагенты - «основной» ксантогенат свинца, образующийся при высоких pH и избытке свинца (молярном отношении свинец/ксантогенат в растворе, меньшем 2).

Исследования изменений состава, строения и свойств более глубоких слоев сульфидов и их роли при выщелачивании предполагали применение методов РФЭС высоких энергий (HAXPES), неэластичного резонансного рассеяния (RIXS) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ/REELS). Были продолжены исследования сульфидных минералов до и после выщелачивания и ионного травления методом СХПЭЭ с возбуждением электронами с энергией 200-3000 эВ с использованием электронного источника STAIB в составе спектрометра SPECS. Основное внимание было уделено поиску методик расчетов, позволяющих выделить вклады в поверхностные и объемные плазмонные возбуждения слоев, различающихся по толщине и глубине расположения (до примерно 20 нм), составу и строению, а в дальнейшем - извлечению информации о характере изменений свойств слоев. Планируется, что данные СХПЭЭ будут проанализированы совместно с

результатами HAXPES и RIXS на BESSY-II, станция PEAXIS (Берлин, Германия) в 2020 году.

<u>Проект № 18-73-00150 от 07.08.2018</u> Реакции Pd/Cu-катализируемого M-C сочетания в синтезе функционально-замещенных σ-этинильных комплексов железа, перспективных прекурсоров гетерометаллических супрамолекулярных материалов
№ гос.рег.: АААА-А18-118102390032-0
руководитель к.х.н. В.В. Верпекин

Разработаны препаративные методики синтеза σ-этинилпиридильных комплексов железа $Cp(CO)_2Fe\text{-}C{\equiv}C\text{-}(2\text{-}C_5H_4N)$, $Cp(CO)_2Fe\text{-}C{\equiv}C\text{-}(3\text{-}C_5H_4N)$ и $Cp(CO)_2Fe\text{-}C{\equiv}C\text{-}(4\text{-}C_5H_4N)$, основанные на реакциях Pd/Cu-катализируемого сочетания металл-углерод между орто-, мета- и пара-пиридилацетиленами с циклопентадиенилдикарбонилиодидом железа. Обнаружено, что максимальные выходы целевых продуктов (90-94%) достигаются при использовании 1 моль% $PdCl_2(NCMe)_2$ в качестве катализатора, 5 моль% CuI в качестве сокатализатора, 1,5 эквивалентов DBU (1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен) в качестве основания и проведения реакции в тетрагидрофуране при 60°C, в течении 20 минут:



Предложенные условия были успешно опробованы для синтеза σ-(2,1,3-бензотиадиазол-4)-этинильного комплекса железа $Cp(CO)_2Fe\text{-}C{\equiv}C\text{-}(4\text{-}C_6H_3N_2S)$ с выходом 87%. Полученные σ-ацетиленидные комплексы железа охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, методом РСА установлены их молекулярные структуры.

Подготовлена статья «Catalyzed M-C coupling reactions in synthesis of σ-(pyridylethynyl)dicarbonylcyclopentadienyliron complexes» Verpekin V.V., Semeikin O.V., Kreindlin A.Z., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Ustynyuk N.A. для опубликования в журнале «Organometallics».

<u>Проект РНФ № 15-19-00119</u> Стабильность и физико-химические превращения углеводородных дисперсных систем в тяжелых нефтях в условиях интенсивных внешних воздействий по данным современных методов insitu
Руководитель НИР д.х.н., проф. О.Н. Мартьянов (ИК СО РАН).
Исполнитель от ИХХТ СО РАН: к.ф.-м.н. Е.В. Морозов

Проведены ЯМР ИГМП исследования поведения первичных асфальтеновых агрегатов и возможных трансформаций их микроструктуры в зависимости от концентрации асфальтенов в системе и окружающей температуры. Выявлено формирование нано- и макроагрегатов (кластеров наноагрегатов) со своими характеристическим коэффициентами диффузии, зависящими от архитектуры агрегатов и их взаимодействия друг с другом. Обнаружена дифференциация диффузионного поведения асфальтеновых агрегатов при прохождении критической концентрации 10 – 20 г/л. Исследование температурной зависимости коэффициентов диффузии асфальтеновых агрегатов выявило индуцированный изменением температуры разрыв нековалентных связей в объемной структуре нано- и макроагрегатов с последующей их перегруппировкой с образованием более компактной структуры при критической температуре 25 – 30°C.

Договор о НИР № 018331-19-19 от 20.05.2019 г.
Исследование заморозки и таяния ледовой матрицы в композиционных материалах методом магнитной резонансной томографии
Руководитель НИР акад. В.М. Бузник (ФГУП ВИАМ)
Исполнитель от ИХХТ СО РАН к.ф.-м.н. Е.В.Морозов

Проведены систематические исследования процессов замерзания воды и таяния льда в различных материалах, на гидрофильных и гидрофобных поверхностях, в растворах хлорида натрия различной концентрации с помощью методов МРТ и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Обнаружено, что наиболее эффективным способом гидрофобизации высокопористых материалов матрицы ледовых композитов является введение в них гидрофобногоаэрогеля. Показано, что введение гидрофобных волокон в композит не меняет качественную картину процессов замерзания/таяния, но приводит к увеличению скорости замерзания и таяния при одинаковых значениях температуры, массы образцов и содержания воды. Выявлено, что введение в водный раствор поваренной соли значительным образом модулирует кинетику процессов теплопереноса, а также меняет механизм процесса замерзания. Полученные результаты демонстрируют возможные пути оптимизации свойств композиционных материалов с матрицей на основе льда с целью улучшения их эксплуатационных характеристик.

<u>Проект РФФИ № 17-53-16027\19</u> Растворение-гидролиз-дегидратация полисахаридов в присутствии твердых кислотных катализаторов в субкритической воде и водно-органических системах. Фундаментальные аспекты приготовления катализаторов и каталитических испытаний
Руководитель НИР д.х.н., проф.РАН О.П. Таран

По оригинальным методикам приготовлена серия твердых кислотных катализаторов, представляющих собой смешанные оксиды Nb_2O_5-ZrO_2, нанесенные системы $NbOx/ZrO_2$, а также чистый оксид Nb_2O_5. Катализаторы испытаны в процессе растворения-гидролиза-дегидратации целлюлозы в статическом реакторе при 180°С. Выявлены взаимосвязи между способами приготовления катализаторов и их активностью в исследуемом процессе. Наиболее перспективными оказались нанесенные каталитические системы. Катализаторы, приготовленные методом СВЧ-обработки представляются перспективными для превращения целлюлозы в глюкозу, а катализаторы, приготовленные комбинированным методом механической активации и СВЧ, – в процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы в 5-ГМФ. Наработаны две серии нанесенных катализаторов, $NbOx/ZrO_2$, отличающихся содержанием оксида ниобия. Полученные серии исследованы набором физико-химических методов анализа (адсорбция N_2, РФА, ЭСДО, pH суспензии).

Две серии катализаторов $NbOx/ZrO_2$, отличающиеся содержанием оксида ниобия, испытаны в процессе деполимеризации целлюлозы. Катализаторы приготовленные комбинированным методов мех.активации+СВЧ продемонстрировали умеренную активность в образовании 5-ГМФ (максимальный выход 10% в присутствии катализатора с наибольшим содержанием ниобия, 0,06%Nb/ZrO_2). Выход глюкозы в присутствии каталитических систем, созданных методом СВЧ-обработки, также оказался невысоким (10% в присутствии катализатора с наибольшим содержанием ниобия, 0,09%Nb/ZrO_2). Необходимы дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию соотношения субстрат-катализатор для предотвращения быстрой деструкции глюкозы.

Французскими участниками проекта при участии представителей российского коллектива проведена дополнительная модификация проточной установки. Проведены эксперименты по превращению целлюлозы в присутствии катализаторов $NbOx/ZrO_2$, приготовленных методом СВЧ-обработки, в субкритической водной среде (200°С, давление 200 атм.). Испытания катализаторов такого типа в превращении целлюлозы в проточных условиях проведены впервые. Показано, что для эффективного превращения полисахарида в проточных условиях необходимо осуществление в одном реакторе полного цикла процесса растворения-гидролиза-дегидратации. Определено оптимальное соотношение субстрат - катализатор (5:1). Максимальный выход глюкозы составил 26% и получен в присутствии катализатора с наибольшим содержанием ниобия (0,09%).

Опубликованы тезисы докладов [Таран О.П. Комплексная переработка возобновляемого растительного сырья на основе новых «зеленых» каталитических технологий. Назад в будущее // Тезисы докладов Всероссийской конференции « Большие вызовы и развитие фундаментальной науки в России», Москва-Звенигород,

29 ноября – 01 декабря 2019, С. 86.; Таран О.П. Бифункциональные катализаторы для процессов переработки растительных полисахаридов в ценные химические продукты // Сб. тез.докл. ШМУ «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 12].

<u>Прект РФФИ № 19-43-240011\19</u> Фундаментальные научные основы экологически чистой интегрированной экстракционно-каталитической технологии переработки кородревесных отходов деревообрабатывающих производств Красноярского края в продукты с высокой добавленной стоимостью
Руководитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран
№ гос. рег.: АААА-А19-119121190005-6

Проект направлен на решение фундаментальной научной задачи создания основ новой экологически чистой интегрированной технологии экстракционно-каталитической переработки сосновых кородревесных отходов деревообрабатывающих производств Красноярского края, обеспечивающей получение ассортимента химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Поставленную задачу планируется решить путем интеграции новых каталитических и экстракционных процессов. Применяемые методы и подходы предназначены для осуществления экспериментальной и математической оптимизации процесса экстракционного фракционирования коры сосны на ценные экстрактивные вещества и лигноцеллюлозу с использованием «зеленых» растворителей (вода, этанол, гексан) и процесса каталитического восстановительного фракционирования лигноцеллюлозного компонента коры на фенолы и целлюлозу на металл-содержащих катализаторах (Ni, Ru) в среде этанола.

Ожидаемый результат исследования – это создание научных основ новой экологически чистой интегрированной технологии экстракционно-каталитической переработки коры сосны в ценные продукты: терпены, суберин, танины, фенолы, целлюлоза. В литературе отсутствуют сведения о каталитических и интегрированных экстракционно-каталитических технологиях переработки древесной коры в востребованные химические продукты.

<u>Проект РФФИ № 18-53-16001 НЦНИЛ_А</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

Выполненные исследования были направлены на разработку новых методов получения ценных химических продуктов, основанных на процессе каталитического восстановительного фракционирования древесины пихты в среде сверхкритического этанола на целлюлозу и растворимые продукты деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз.

Изучено влияние бифункционального катализатора, 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.

Степень превращения этаноллигнина в присутствии катализатора Ru/C возрастает до 98 мас.%, выход жидких продуктов – до 85 мас.%, а выход твердого продукта снижается до 2,8 мас.%.

Углеводные компоненты в составе древесины пихты химически связаны с нативным лигнином, что препятствует растворению лигнина в среде этанола. В связи с этим существенно снижается его степень превращения в жидкие продукты по сравнению с выделенным этаноллигнином пихты.

Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процесс гидродеоксигенации. Анализ молекулярно-массового распределения показал, что в процессе некаталитического гидрирования древесины 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 из древесины в присутствии катализатора, имеется пик в области 193 г/моль, который можно отнести к мономерным продуктам гидрирования, а также пики в области 426 г/моль и 1300–1500 г/моль, относящиеся к димерным и олигомерным продуктам.

Таким образом, применение Ru/C катализатора в процессе гидрирования древесины пихты позволяет не только увеличить степень превращения лигнина, но и изменить состав жидких продуктов в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Катализатор также позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на твердый продукт с высоким содержанием целлюлозы (более 70 мас.%), жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

Сопоставлены особенности восстановительной деполимеризации в среде сверхкритического этанола при 250 °C нативного и выделенного из древесины пихты этаноллигнина в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO_2.

В присутствии катализатора Pt/ZrO_2 конверсия древесины выросла до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов – до 38,2 мас.%, газов – до 6,8 мас.%, а выход твердого продукта уменьшился до 34,3 мас.%. Твердый продукт каталитического гидрирования древесины содержит 77,1 мас.% целлюлозы, 21,2 мас.% лигнина и 1,7 мас.% гемицеллюлоз.

Под действием катализатора Pt/ZrO_2 снижается содержание кислорода и увеличивается содержание водорода в жидких продуктах по сравнению с жидкими продуктами некаталитического гидрирования древесины.

В присутствии катализатора Pt/ZrO_2 выход жидких продуктов гидрирования этаноллигнина пихты при 250 °C возрастает до 90 мас.%, а выход твердых продуктов снижается до 0,6 мас.%.

Методом гельпроникающей хроматографии, установлено, что в процессе гидрирования древесины пихты в среде сверхкритического этанола происходит

образование жидких продуктов со среднемассовой молекулярной массой (Mw) 1211 г/моль. В присутствии катализатора Pt/ZrO2 происходит уменьшение среднемассовой молекулярной массы жидких продуктов (Mw) до 793 г/моль и полидисперсности с 2.285 до 1.756.

В результате выполненного исследования установлено, что применение катализатора Pt/ZrO_2 в процессе гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250˚С позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на лигноцеллюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы, жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

<u>Проект РФФИ № 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 альфа-ангеликалактона и целлюлозы
Руководитель д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько
№ гос. рег.: АААА-А18-118102290054-3

Краткое описание работы: Разработан новый метод получения ангеликалактона из левулиновой кислоты в присутствии сульфоугля в качестве катализатора, превосходящего известные методики, проведено теоретическое обоснование ректификационной каталитической технологии. На экспериментальной установке для каталитического (сульфоуголь по ГОСТ 5696-74) ректификационного получения ангеликалактона из левулиновой кислоты с числом теоретических тарелок 2,5 получен ангеликалактон с выходом 88 мол.% в расчете на левулиновую кислоту при флегмовом числе 0,5-1. Полученные результаты значительно превосходят процесс дегидратации ЛК на фосфорной кислоте по скорости (в 1,5 – 2 раза) и выходу АЛ (69 %).Предложенный каталитический процесс нов, эффективен и основан на доступном катализаторе.

Изучена возможность полимеризации ангеликалактона на поверхности твердого оксида кальция, получены образцы полимера с молекулярной массами 35-40 тыс. Показано, что на активированной гидроксидом кальция поверхностицеллюлозы протекает анионная полимеризация ангеликалактона и значительная его часть оказывается привитой к армирующему наполнителю. Проведены первые измерения прочности на разрыв пленок целлофана, модифицированных прививкой полиангеликалактона с линейной и сетчатой структурой связующего в композите. Показано, что прочность на разрыв растет в ряду материалов целлофан – композит с линейной структурой привитого связующего - композит с сетчатой структурой привитого связующего.

Запатентован композиционный материал на основе полиангеликалактона и целлюлозы [Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Смирнова М.А., Тарабанько Н.В., Маляр Ю.Н. Композиционный биодеградируемый материал на основе целлюлозы и полиэфира. Пат. РФ № 2 687 915, заявл. 12.02.2019, опубл. 16.05.2019., Бюлл. № 14]. Опубликована статья в Журнале СФУ. Химия. [Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Морозов А.А., Смирнова М.А. Синтез и свойства биодеградируемых сополимеров на основе ε-капролактама и α-ангеликалактона// Журнал СФУ. Химия. - 2019. – Т.12. - № 4. - С. 503-511. DOI: 10.17516/1998-2836-0146].

Проект № 18-45-242001/18 от 11.10.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)
Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания
Руководитель НИР д.т.н. А.Г. Михайлов
№ гос.рег.: № АААА-А18-118101890020-5

Проведено экспериментальное обоснование кинетики восходящего подъема водного раствора к поверхности по капиллярам массива хвостов флотационного обогащения. Фильтрационный безнапорный капиллярный подъем характеризуется наиболее полным задействованием поверхностного контакта частиц материала массива. Экспериментально установлены закономерности изменения фазовых состояний в процессе экспериментального фильтрационного массопереноса с переотложением водорастворимых солей цветных и благородных металлов в приповерхностной области массива.

Установлены экспериментальные зависимости изменения скорости восходящего подъема для разных условий подачи (точечной и площадной) в донную область массива. Установлены кинетические параметры восходящего капиллярного потока в зависимости от размеров частиц и обосновано влияние гигроскопических поверхностных свойств материала массива.

Проведены экспериментальные исследования по использованию природных механизмов капиллярного подъёма минерализованных растворов и иммобилизации в зоне испарительных барьеров вблизи поверхности.зон концентрации на искусственных и природных геохимических барьерах. Проведен анализ экспериментальных данных и подготовка к математическому моделированию восходящего капиллярного движения растворов для оптимизации процессов в технологических решениях. Полученные экспериментальные данные по восходящему процессу обосновывают возможности создания кондиционных поверхностных участков.

Проект № 18-43-240010/18 от 10.10.2018 г. (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)
Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность
Руководитель к.х.н. Е.А.Шор
№ гос.рег. АААА-А18-118101290019-5

В первый год реализации проекта работа велась по трём направлениям: 1) синтез и установление строения новых гетеробиметаллических золото-марганцевых- и золото-рениевых соединений; 2) квантово-химическое исследование структуры и спектроскопических характеристик винилиденовых трёхъядерных рений-железо-палладиевых и рений-железо-платиновых комплексов; 3) квантово-химическое моделирование структуры, способа координации и энергии адсорбции субнаноразмерных частиц Pd_n, Ag_n, Au_n (n=1-4) на поверхности оксида церия.

Впервые изучены реакции фенилвинилиденов марганца и рения $Cp(CO)_2M{=}C{=}CHPh$ (M = Mn, Re) с комплексами золота (I) (L)AuX (X = Cl, -C≡C-Ph, -C≡C-(2-C_5H_4N)), содержащими хлоридный, фенилэтинильный или 2-пиридинэтинильный анионные лиганды и слабокоординирующие, легко замещаемые нейтральные лиганды (тетрагидротиофен, диметилсульфид, пиридин). Методами ИК-

спектроскопии и РСА установлено, что все изученные реакции приводят к образованию необычных трехъядерных кластеров [$Cp(CO)_2M(\mu$-C=CHPh)Au(η^1:η^2-C≡CPh)$M(CO)_2Cp$] (M = Mn or Re), содержащих фенилвинилиденовый и фенилацетиленидный лиганды (рисунок 1).

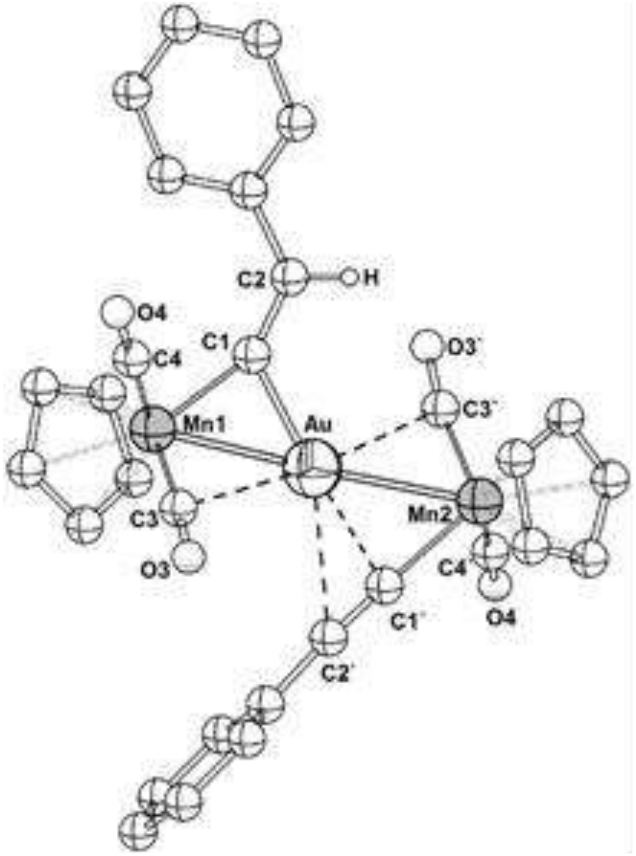


Рисунок 1 - Молекулярная структура кластера [$Cp(CO)_2Mn(\mu$-C=CHPh)Au(η^1:η^2-C≡CPh)$Mn(CO)_2Cp$] (атомы водорода, за исключением винилиденового лиганда, не показаны)

Согласно полученным данным, молекулы обоих кластеров содержат линейный металлоостов M1-Au-M2 (M = Mn, Re), с которым координированы фенилвинилиденовый и фенилэтинильный лиганды. Винилиденовый лиганд является мостиковым и образует две σ-связи с атомами Au и M1, тогда как ацетиленидныйлиганд σ-связан с атомом M2 и несимметрично π-координирован атомом золота. Кроме того, наблюдается полумостиковые взаимодействия карбонильных групп двух разных марганецсодержащих фрагментов с атомом золота.

Квантово-химическим методом DFT-B3LYP выполнено моделирование синтезированных ранее винилиденовых трёхъядерных комплексов палладия $CpReFePd(\mu^3$-C=CHPh)$(CO)_5$(P-P) с бидентатными фосфиновыми лигандами P-P = dppe, dppp. Обнаружено, что самым стабильным является изомер с координацией C-C связи винилидена к атому палладия. Данный изомер характеризуется самыми короткими длинами связей Fe-C и Fe-Re. Рассчитаны особенности ИК- и ЯМР-спектров для данного изомера, что способствует его идентификации в условиях эксперимента.

Впервые методом функционала плотности изучена адсорбция атома и кластеров серебра, золота и палладия Mn (n=1, 3, 4) на нанограняx{100} и {111} нанокластера церия $Ce_{21}O_{42}$. Обнаружено, что атомы металла наиболее прочно адсорбируются на нанограни {100} в так называемом O4-кармане, т.е. позиции, образованной четырьмя атомами кислорода (Рисунок 2). При этом атом палладия характеризуется наибольшей энергией адсорбции (4.1 эВ); атомы серебра и золота имеют более низкие энергии адсорбции (2.2 и 2.1 эВ, соответственно). Тримеры металлов Pd_3, Ag_3 и Au_3 характеризуются более высокими энергиями адсорбции по сравнению с мономерами. Так, энергии адсорбции составили 4.4, 3.0 и 2.9 эВ для тримеров палладия, серебра и золота, соответственно. Тетрамеры Pd_4, Ag_4 и Au_4 имеют более низкие энергии адсорбции, чем атомарные и триметаллические структуры. Энергии адсорбции составили 3.2, 3.6 и 2.7 эВ для тетрамеров палладия, серебра и золота, соответственно. Во всех изученных структурах наблюдается восстановление от одного до трёх ионов церия со степени окисления +4 до +3 (рисунок 2).

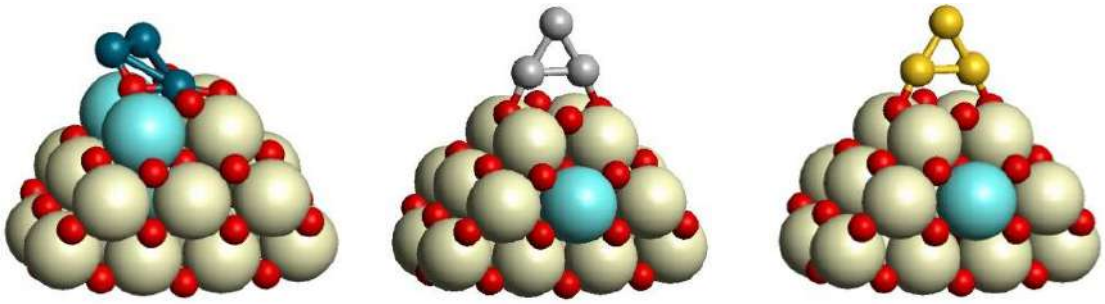


Рисунок 2 - Адсорбционные комплексы тримеров палладия, серебра и золота на нанокластере оксида церия (ионы церия (IV), кислорода, атомы палладия, серебра и золота показаны светло-серым, красным, синим, серым и желтым цветом, соответственно; ионы восстановленного церия (III) показаны голубым цветом)

Для наноструктур серебра была проведена подробная оценка выгодности нуклеационных и денуклеационных процессов. Найдено, что на поверхности оксида церия {100} наиболее вероятно образование атомарных частиц серебра, тогда как на нанограни оксида {111} выгодно образование тримеров и тетрамеров.

Публикации: Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Neyman K.M. Silver atom, trimer and tetramer species supported on a ceria nanoparticle: A density functional study // Surface Science. – 2019. – V. 681. – P. 38-46.

<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 НИРА.И. Петров
№ гос.рег. АААА-А18-118070690032-9

В настоящее время органической химии дисульфидов уделяется все больше внимания, т.к. с одной стороны дисульфидная связь часто присутствует в биоактивных соединениях и с другой стороны тиол-дисульфидное равновесие вовлечено в механизмы клеточной сигнализации, антиоксидантной системы и отвечает за включение и выключение биологической активности. Такое поведение можно использовать при разработки молекулярных переключателей. Дисульфидные комплексы проявляют нелинейные оптические свойства, каталитическую, биологическую активности, а также образовывать металлорганические каркасные структуры (MOF), которые сейчас находят широкое применение. Разработка эффективных способов извлечения металлов платиновой группы является важной фундаментальной и прикладной задачей. Возможность использования органических дисульфидов в качестве экстрагентов и сорбентов очень слабо представлена в литературе. Таким образом, изучение координационной химии органических дисульфидов, помимо фундаментального интереса, может внести вклад в развитие катализа, материаловедения, гидрометаллургии, аналитической химии, аффинажа, медицины, химической промышленности.

В данной работе предлагается решить проблемы надёжного установления продуктов и механизмов взаимодействия, а также прогнозирования состояния дисульфидной связи и применить полученные данные для разработки экстрагентов и сорбентов на основе дисульфидов. В работе изучены некоторые коммерчески доступные органические дисульфиды: цистин, цистамин, гомоцистин и дитиодипропионовая кислота.

На первом этапе исследования изучалось их химическое поведение при взаимодействии с Pt(II), Au(III) в солянокислых водных растворах. На основе экспериментальных исследований и DFT расчетов установлены продукты, стехиометрия, термодинамика, кинетика 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), который выделен в твердом состоянии для 3,3’-дитиодипропионовой кислоты. Взаимодействие с Au(III) приводит к восстановлению до Au(0) и окислению дисульфида до сульфоновой кислоты. В обоих случаях реакции описываются последовательными реакциями первого порядка. Окислительно-восстановительная реакция между Pt(II) и дисульфидом протекает по внутрисферному механизму, а между Au(III) и дисульфидом к внешнесферному механизму. В совокупности с результатами предыдущих исследований обнаружена зависимость продуктов реакции от природы d^8 иона металла. Проанализировано влияние молекулярной и электронной структур дисульфида на состав и строение продуктов.

Во втором этапе исследования изучалась возможность применения дисульфидов в качестве экстрагентов и модификаторов сорбентов для извлечения и

разделения благородных металлов. Установлена перспективность применения для этого дисульфида - 3,3'-дитиодипропионовая кислота. В ходе выполнения работы разработана методика получения сорбента. Экстракцию благородных металлов проводили раствором реагента в изоамиловом спирте, сорбцию - силикагелем с пришитым реагентом через 3-аминопропилтриэтоксисилан. Установлено, что хлорокомплексы платины и палладия эффективно извлекаются при C(HCl) ≈ 0,5M, причем Pd(II) извлекается значительно лучше, чем Pt(IV) и Pt(II). Золото(III) количественно окисляет дисульфид до растворимой в воде сульфокислоты и восстанавливается до элементарного золота. В одинаковых условиях скорость взаимодействия уменьшается в ряду: Pd(II) >Au(III) >Pt(II) >Pt(IV). Показано, что лучшим реагентом для реэкстракции и десорбции является 5% раствор тиомочевины в 1MHCl (степень реэкстракции за 1 ступень составила 80% при 298 К). Стехиометрия экстракции и сорбции Pd(II) и Pt(II) составляется 1:2 (L:M).

На основе DFT расчетов смоделирован фрагмент сорбента и изучено его взаимодействие с Pd(II) >Au(III) >Pt(II) >Pt(IV). Обнаружено, что ключевую роль в направлении реакции играет растворитель: в водных солянокислых растворах взаимодействие Pd(II) с дисульфидом приводит к диспропорционированию, а в изоамиловом спирте образующийся биядерный комплекс стабилизируется.Обнаружено в взаимодействие дисульфидов с Pt(IV). Согласно DFT расчетам и спектрофотометрическому исследованию возможно образование только S-монокомплексаPt(IV).

В работе использованы приборы Центров коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и СФУ.

Публикации:

Petrov A.I., Dergachev V.D. Palladium(II) Ion Mediated Disulfide / ThiolateInterconversion: Predicting the Disulfide Group State from First Principles // J. Phys. Chem. A – 2019. – V.123, Is.23. – P. 4873-4882.

Petrov A.I., Novikova G.V., Demina A.V., Ivanenko T.Y., Goleva E.S. Interaction of Pt(II) and Au(III) with organic disulfide in hydrochloric aqueous solution // Journal of coordination chemistry. – 2019. – V.72, Is. 17. – P. 2916-2930.

Петров А.И., Демина А.В., Иваненко Т.Ю., Голева Е.С., Новикова Г.В. Экстракция Au(III), Pt(IV), Pt(II) и Pd(II) из солянокислых растворов 3,3'-дитиодипропионовой кислотой // Сборник тезизов XXII международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва. – 2019. – С. 98.

<u>Проект № 18-43-243014 р-мол-аот 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: к.х.н. Е.В. Пикурова
№ гос.рег.: АААА-А18-118061590019-9

Среди огромного ряда функциональных наноструктур особое внимание привлекают магнитные наночастицы, покрытые золотой оболочкой, которые, благодаря их биосовместимости, являются перспективными материалами для разработки селективных МРТ-контрастирующих агентов, для направленной доставки лекарств, магнитной гипертермии, биосенсоров и др. [1-3]. Также была показана [4] каталитическая активность таких наночастиц, в частности, в реакциях восстановления

нитроароматических соединений до аминов, что позволяет применять их для разрушения опасных для окружающей среды соединений. Однако, проблема получения таких наночастиц с заданными размерами, формой и структурой в последнее десятилетие является одним из актуальных направлений неорганической химии. В качестве магнитных ядер предлагается использовать материалы на основе железа $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ и $Dy_3Fe_5O_{12}$, обладающие высокой химической стойкостью и высокой удельной намагниченностью, а также наночастицы переходных металлов состава Co@C и Ni@C, стабилизированных гидрофобной углеродной оболочкой, с высокой поверхностной активностью.

Несмотря на представленное в литературе разнообразие методов синтеза гибридных наночастиц, до сих пор ни один из них не является универсальным и хорошо воспроизводимым из-за большой разницы в природе двух поверхностей. В данной работе предлагается решить эту проблему за счет подбора условий и оптимизации методик получения частиц.

В ходе выполнения работы разработаны методики получения магнитных ядер $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Dy_3Fe_5O_{12}$,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.

Синтез наночастиц золота, обладающих анизотропией оптических свойств, проводили двумя способами. По данным методов оптической спектроскопии и ПЭМ, гидрозоли, полученные двухступенчатым методом зародышевого роста, содержат наночастицы золота бипирамидальной формы (76x24 ± 5 нм) с положением второго максимума ППР при 870 нм. С помощью одноступенчатого беззародышевого метода получены наностержни золота, имеющие размеры 23±1 x 7±0,2 нм, 20±2,5 x 5±0,5 нм, 29±1,5 x 6±0,1 нм (по данным ПЭМ) со смещением второго максимума ППР в длинноволновую область (730 ÷ 850 нм).

Методом обращенных микроэмульсий получены гибридные частицы $CoFe_2O_4$@Au. Согласно данным ПЭМ, наблюдаются сферические нч золота диаметром 3-10 нм, расположенные на поверхности более крупных 30 нм частиц феррита кобальта.

Методом химического восстановления золотохлористоводородной кислоты на поверхности магнитных ядер получены гибридные частицы типа «ядро-оболочка» $NiFe_2O_4$@Au размером 120-150 нм.

В работе использованы приборы Центров коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и СФУ.

Публикации:

Pikurova E.V., Saikova S.V., Chistyakov D.I., Korol’kova I.V., Samoilo A.S. Synthesis of hybrid organo-inorganic materials based on α-$Ni(OH)_2$ // Journal of Siberian Federal University.

Chemistry. – 2019. – V. 12, № 1. – P. 31-41.
Сайкова С.В., Трофимова Т.В., Павликов А.Ю., Самойло А.С. Изучение влияния добавок полисахаридов на синтез наночастиц феррита кобальта методом анионообменного осаждения // ЖНХ. – 2020. - № 3. (в печати)
Пикурова Е.В. Синтез нанодисперсных кобальтсодержащих порошков методом сольвотермического разложения в углеводородных маслах интеркалированного α-Co(OH)2 // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 1 - 4 октября 2019 г. / Сборник трудов. –М:ИМЕТ РАН, 2019 – С.154-156 .
Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.U., Karpov D.V. Saikova D.I. Synthesis and characterization of gold-iron-non-ferrous metal (cobalt, copper, nickel) composite magnetic nanoparticles // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2a: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019. – P. 94.

Список использованных источников:

1. Wang L. et al. Monodispersed Core-Shell Fe_3O_4@Au Nanoparticles // J. Phys. Chem. B, Vol. 109. No. 46, 2005. P. 21593-21601.
2. An P. et al. A Bio-Inspired Polydopamine Approach to Preparation of Gold-Coated Fe_3O_4 Core−Shell Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Mechanism // Nano. 2013. 08. P. 1350061-1 – 1350061-13.
3. Wu A. et al. Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles // Nano. 2010. Vol. 05. P. 245−270.
4. Silvestri A. et al. Synthesis of Water Dispersible and Catalytically Active Gold-Decorated Cobalt Ferrite Nanoparticles // Langmuir. 2016. 32 (28). P. 7117–7126.

<u>Проект № 18-43-243016 р-мол-аот 18.06.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>

Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров

Руководитель НИР к.х.н. Ю.Н. Маляр

№ гос. рег.: АААА-А18-118061490068-8

Впервые изучено сульфатированиеэтаноллигнина, полученного из древесины пихты, хлорсульфоновой кислотой в N,N-диметилформамиде (ДМФА). Изучено влияние продолжительности процесса сульфатированияэтаноллигнина на выход и степень этерификации сульфатов лигнина. Показано, что сульфатированиеэтаноллигнина начинается и заканчивается в гомогенной среде. Установлено, что степень сульфатирования в полученных сульфатах этаноллигнина составляет от 40 до 53%.

Путем обработки этаноллигнина древесины пихты хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии основного катализатора мочевины получен водорастворимый сульфатированный лигнин пихты. Проведено кинетическое исследование процесса сульфатированияэтаноллигнина древесины пихты хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане 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: сульфатирующий комплекс (моль/моль) 1:1,5÷2,0 в заданном временном интервале составляет 80,0-92,0 %. Из образцов этаноллигнина пихты и сульфатированного этаноллигнина пихты

путем реакций азосочетания с помощью сульфаниловой кислоты и п-нитроанилина синтезированы новые азопроизводные органосольвентных лигнинов пихты. С помощью методов ИК- и HSQC ЯМР-спектроскопии установлено изменение строения образцов в результате азотирования, подтверждающие введение в структуру -N=N- групп. Показано, что в сравнении с исходным этаноллигнином пихты, его азопроизводные имеют более высокую молекулярную массу, вследствие ввода новых функциональных групп в структуру лигнина.
Опубликована статья в Журнале СФУ. Химия. [Маляр Ю.Н.; Шарыпов В.И.; Казаченко А.С.; Левданский А.В. Изучение органосольвентных лигнинов с методами гель-проникающей хроматографии и термического анализа // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. - 2019. - Т.12. - №1 - С. 73-86. DOI: 10.17516/1998-2836-0109].

Проект РФФИ № 20-33-70256\19 Создание фундаментальных основ выделения и модификации древесных гемицеллюлоз как перспективных биоактивных полимеров и матриц
Руководитель НИР к.х.н. Маляр Ю.Н.
№ гос. рег.: АААА-А19-119121190004-9

Проект направлен на решение научной проблемы утилизации древесных отходов и получения путем химической модификации и сополимеризации с синтетическими и природными полимерами из древесных гемицеллюлоз востребованных продуктов с высокой добавленной стоимостью: матриц для катализаторов, сорбентов и носителей лекарственных Будут решаться следующие основные конкретные фундаментальные задачи: разработка и оптимизация новых методов каталитического фракционирования древесной биомассы с получением очищенных целлюлоз, гемицеллюлоз и остаточного лигнина; разработка методов химической и физической модификации гемицеллюлоз с получением востребованных биополимеров и матриц для фармакологии и катализа.

Проект № 18-33-00504 мол-а от 26.03.2018 Исследование и обоснование нового подхода к синтезу порошковых и пленочных материалов на основе оксида индия (III), их характеризация и изучение свойств
Руководитель НИР Н.П. Евсевская
№ гос.рег.:АААА-А18-118051490012-2

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 устройствах, таких как жидкокристаллические телевизоры, автомобильные навигационные системы, мобильные телефоны, высокочувствительные газовые сенсоры и пр. В результате работ по проекту за первый год создан анионообменный метод синтеза порошков и пленок In_2O_3, детально исследован процесс анионообменного осаждения ионов In^{3+}, а также изучен механизм этого процесса.

Получены прекурсоры, порошки и проводящие пленки In_2O_3, 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
Руководитель НИР к.х.н. А.А.Карачаров
№ гос.рег.: АААА-А18-118032790007-4

В ходе выполнения работ по проекту были отработаны методики генерации нано- и субмикронных газовых структур на поверхностях высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), SiO_2, Ti, TiO_2иFe 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(АСМ) в жидкости, наблюдали образование нанопузырьков при температуре подложки и воды +45 °С и +1 °С, соответственно, как на ВОПГ, так и наTi, Fe. Субмикронные пузырьки видимые, невооружённым глазом, образовывались также и в наболее гидрофильных подложках, типа TiO_2. Отметим, что формирование микронных поверхностных пузырьков не мешает получению АСМ изображений поверхностных нанопузырьков. На ряде образцов (TiO_2, SiO_2) 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 (АСС). Так, АСС 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 TiO_2 и SiO_2 приводит к увеличению краевого угла смачивания в среднем на 20°, в меньшей степени на не окисленных поверхностях TiиFe.

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, SiO_2, Ti, TiO_2,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
Руководитель НИР д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин
№ гос.рег.: АААА-А18-118011190021-1

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 ковеллинуCuS 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 нм, который относят к поверхностному плазменному резонансу (ППР), не 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 $CuFeS_2$ 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 2-м поверхностных атомных слоях при удалении катионов Fe. Уровень Ферми смещается ниже потолка валентной зоны, т. е. происходит металлизация поверхности, за исключением некоторых структур с трисульфид-анионами. Крио-РФЭС обнаруживает несколько типов спектров серы, что можно объяснить присутствием определенных полисульфидных анионов, часть серы из которых улетучивается в вакууме при комнатной температуре; подтверждается низкая концентрация дисульфид-анионов. Энергетическая устойчивость поверхностных дефектов с полисульфидными анионами является, видимо, причиной формирования

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
Руководитель к.х.н. А.С. Романченко
№ гос.рег.: АААА-А17-117051840077-3

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 (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, 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:сера) 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 H_2PtCl_6 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. 2p-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 SiO_2, γ-Al_2O_3 и α-Fe_2O_3 обнаруживаются лишь следовые количества платинасодержащего

продукта. Поверхностная концентрация палладия на ряде оксидов выше, чем платины, старение сульфидсодержащего продукта в большей степени по сравнению с платина содержащей 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 (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2) 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).

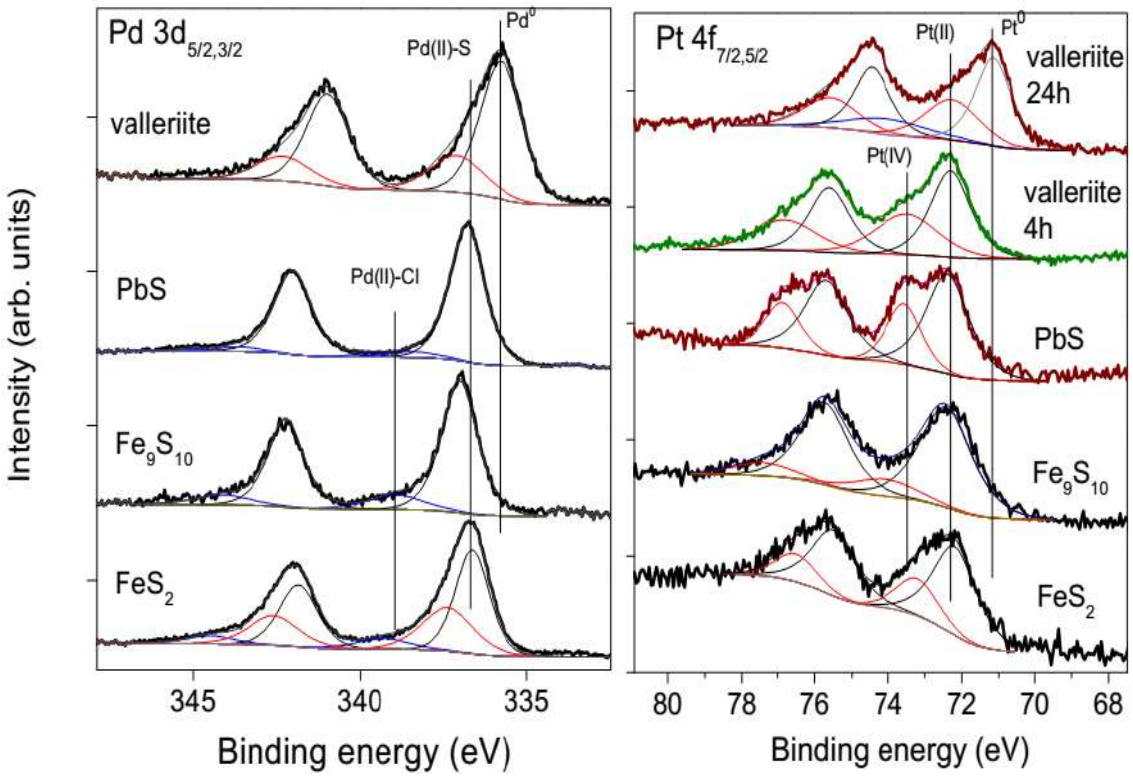


Рисунок - Нормированные РФЭС, линии Pd 3d и Pt4f поверхности сульфидных минералов, обработанных водными растворами 0.1 мМ H_2PdCl_4 (слева) и 1 мМ H_2PtCl_6 в течение 4 ч (если не указано иное), t = 22°C

<u>Проект РФФИ 19-03-00419 А</u> Нелинейные явления в реакции окисления метана на палладии: гистерезис, автоколебания и детерминированный хаос
Руководитель НИР к.ф.-м.н. Каичев В.В. (ИК СО РАН)
Исполнитель от ИХХТ СО РАН: к.х.н. Лалетина С.С.

Работа проводилась совместно с группой В.В. Каичева из Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. С помощью периодической модели в рамках метода функционала плотности была изучена реакция разложения CH_4 на поверхности Pd(100) в бескислородной среде. В качестве модели поверхности палладия использовалась пятислойная периодическая 2D-пластина, имитирующая регулярную поверхность Pd(100) с элементарной ячейкой размера 2×2, состоящей из 20 атомов (рисунок 1).

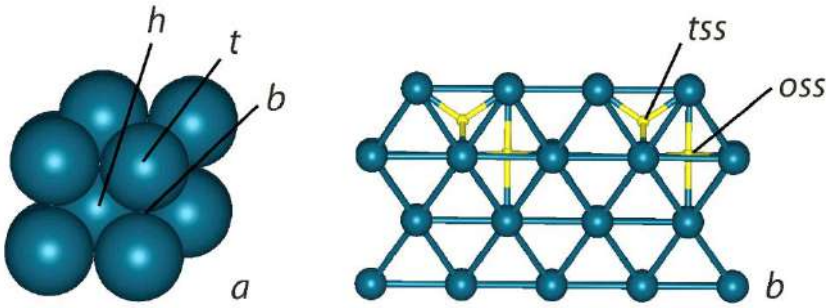


Рисунок 1 -Модель поверхности Pd(100) Pd (а) вид сверху с возможными центрами *адсорбции*: *t*- на одном атоме Pd, *b* - на двух атомах Pd и *h*- в центре квадрата, образованного атомами Pd, (б) вид сбоку и центры *абсорбции tss* - тетраэдрическая и *oss* - октаэдрическая полости

Были рассчитаны энергии адсорбции метана и продуктов его разложения, а также тепловые эффекты ключевых стадий. Энергетический профиль реакции представлен на рисунке 2. На основе полученных данных и результатов исследований operando будет разработана микрокинетическая схема разложения метана на палладии.

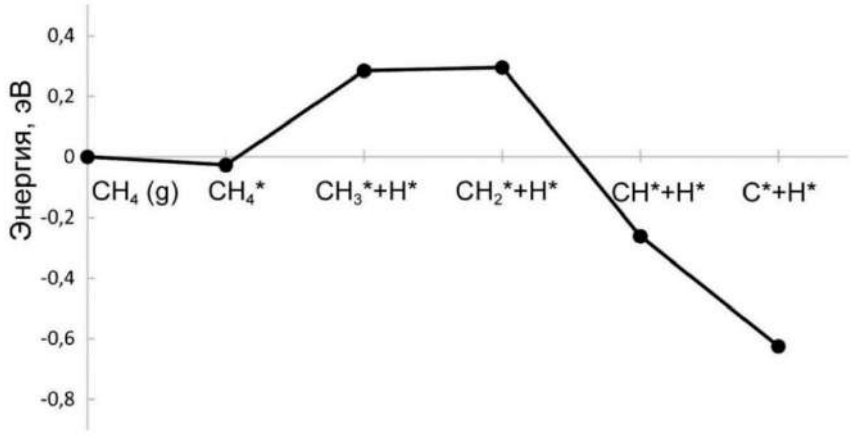


Рисунок 2 **-** Энергетический профиль реакции дегидрирования метана на Pd(100) относительно свободной молекулы CH_4

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

В 2019 г. действовали договоры о сотрудничестве ИХХТ СО РАН со следующими зарубежными организациями:

Международное научное объединение (МНО) «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты».

Организации-партнеры:

– Институт исследования катализа и окружающей среды (IRCELYON) Лионского Университета Клода Бернара 1 (2, Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne Cedex, France);

– Университет Страсбурга (25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France);

– Институт химии конденсированных материалов Университета г. Бордо (87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 PESSAC cedex, France);

– Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова;

– Сибирский федеральный университет.

Дата организации МНО и начала совместных работ – 2012 год, соглашение о сотрудничестве заключено до 2020 г.

Координаторы: проф. О.Н. Мартьянов (зам. директора ИК СО РАН, Россия), доктор Катрин Пинель (директор IRCELYON, Франция).

Руководители направлений:

1. «Энергия из биомассы» проф. В.А. Садыков (ИК СО РАН, Россия), проф. Анн-Сесиль Роже (Университет Страсбурга, Франция);

2. «Химические вещества из биомассы» проф. О.П. Таран (ИХХТ СО РАН, ИК СО РАН, Россия), доктор Сирил Амони (Бордо, Франция);

3. «Материалы из биомассы» проф. Б.Н. Кузнецов (ИХХТ СО РАН, Россия), доктор Ларо Дьякович (IRCELYON, Франция).

Тематика совместных работ ИХХТ СО РАН и IRCELYON: создание новых каталитических методов переработки лигноцеллюлозной биомассы в энергию, ценные химические вещества и функциональные полимеры.

В 2019 году в рамках МНО организована научная стажировка (14.12.2018г. - 11.06.2019г.) совместного аспиранта ИХХТ СО РАН и IRCELYON М. Лутошкина в г. Лион для выполнения научных исследований (по соглашению о совместном проведении диссертационных исследований по теме «Разработка новых каталитических методов переработки лигнина на ценные химические вещества и функциональные полимеры»).

В рамках сотрудничества выполняются работы по двум грантам конкурса проектов фундаментальных научных исследований международных научных объединений, проводимого совместно РФФИ и Национальным центром научных исследований Франции:

№ 17-53-16027 «Растворение-гидролиз-дегидратация полисахаридов в присутствии твердых кислотных катализаторов в субкритической воде и водно-

органических системах. Фундаментальные аспекты приготовления катализаторов и каталитических испытаний» (рук. Таран О.П.);

№ 18-53-16001 «Фундаментальные основы каталитической переработки древесной биомассы в среде суперкритических спиртов» (рук. Кузнецов Б.Н.).

В 2019 г. опубликовано 3 совместные статьи в зарубежных и российских журналах.

В городе Бордо, Франция 18-19 ноября 2019 г. на базе Института химии конденсированных материалов Университета состоялся Российско-Французский семинар, проводившийся в рамках МНО «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты». Семинар был организован совместно Институтом химии конденсированных материалов Университета города Бордо и Институтом исследования катализа и окружающей среды (IRCELYON) Лионского Университета Клода Бернара. В работе семинара участвовали 10 российских (из Красноярска и Новосибирска) и 8 французских ученых (из Бордо, Лиона, Страсбурга). Участниками представлено 12 устных докладов по направлениям: «Энергия из биомассы», «Химические продукты из биомассы», «Материалы из биомассы». Отдельное внимание на семинаре было уделено обсуждению планов дальнейшего сотрудничества и организации нового научного объединения на период 2021-2025 гг.

2. В рамках сотрудничества с Монголией выполняются работы по гранту конкурса проектов фундаментальных научных исследований, проводимого совместно РФФИ и Министерством культуры, образования, науки и спорта Монголии: Монг_т №19-53-44001\19 «Создание фундаментальных основ процесса сольвентной деполимеризации органического вещества углей с получением поликонденсированных ароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов» 2019-2022 гг. Руководители проекта: д.х.н., проф. Кузнецов П.Н. (ИХХТ СО РАН), г.н.с. Б. Авид (ИХХТ МАН)

Проект направлен на решение фундаментальной научной задачи создания физико-химических основ процесса сольвентной деполимеризации органической массы углей с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов, необходимых для получения новых углеродных материалов. По результатам работы планируются совместные публикации.

Список сотрудников,
выезжавших в загранкомандировки в 2019 г.

№	Ф.И.О.	Должность, ученая степень	Страна, Организация	Сроки пребывания в командировке
1.	Лутошкин М.А.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Лионский институт исследования катализа и окружающей среды	14.12.2018-11.06.2019

2.	Кузнецов Б.Н.	зам. директора, д.х.н.	Таиланд, г. Банког Азиатско-Тихоокеанской Ассоциацией Каталитических Обществ	04.08.2019.-07.08.2019
3.	Кузнецов Б.Н.	зам. директора, д.х.н.	Греция	30.08.2019-13.09.2019
4.	Кузнецов Б.Н.	зам. директора, д.х.н.	Финляндия, г. Турку Факультет инженерной химии Академического университета Або	22.09.2019-29.09.2019
5.	Тарабанько Н.В.	с.н.с. лаб. 2-3	Финляндия, г. Турку Факультет инженерной химии Академического университета Або	22.09.2019-29.09.2019

СВЯЗИ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКОЙ

Договоры о сотрудничестве

1. ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» в рамках соглашения с ФИЦ КНЦ СО РАН от 04.02.2018 г.
2. Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет» от 01.10.2007 г.
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. (бессрочно)
5. Соглашение о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и СФУ № 2134/12 от 14.06.2012 г. (бессрочный)
6. Договор о создании совместной лаборатории между Красноярским государственным медицинским университетом (КрасГМУ) им. проф. Войно-Ясенецкого и ИХХТ СО РАН от 7.05.2014 г. (срок действия 5 лет)
7. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Красноярском крае, Республики Хакасия и Республике Тыва №001 от 4 февраля 2019 г. (срок действия 2 года).
8. Соглашение о совместной научно-практической деятельности и информационном обмене между Институтом катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН, г. Новосибирск) и ФИЦ КНЦ СО РАН, от 16 мая 2019 г. (срок действия 10 лет)

Научно-образовательные центры

1. **НОЦ «Поверхностные явления в переработке сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе»**

Руководитель: д.х.н., проф. Сайкова С.В.

НОЦ «Поверхностные явления» организован в Институте химии и химической технологии СО РАН (далее Институт) в 2009 г. с участием Института цветных металлов и материаловедения и Института нефти и газа Сибирского федерального университета (далее Университет).

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 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», а именно: по проекту V.46.1.1 «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», руководитель: *д.х.н. В.И. Кузьмин.*

Тематика направлений научных исследований поддержана 2 грантами РНФ (рук.: д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин; к.х.н. С.А. Воробьев), 4 грантами РФФИ (рук.: д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин; д.х.н., проф. П.Н. Кузнецов; к.х.н. А.А. Карачаров; Н.П. Евсевская), 2 региональными грантами РФФИ - Красноярский научный фонд (рук.: к.х.н. Е.В. Пикурова; А.И. Петров).

Результаты научных исследований были представлены на XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Saint Petersburg), XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 1-4 октября 2019 г.), XI Международном Конгрессе «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 16-21 сентября 2019 г.).

2019 год провозглашен Генеральной Ассамблеей ООН Международным годом периодической таблицы химических элементов. В России церемония открытия Международного года прошла 6 февраля 2019 года в Москве и была приурочена ко Дню российской науки и одновременно Дню рождения Д.И. Менделеева. В связи с этим научные сотрудники НОЦ «Поверхностные явления» также приняли активное участие в укреплении престижа и популяризации отечественной науки, способствовали признанию заслуг великого русского ученого Д.И. Менделеева.

В рамках международной образовательно-просветительской акции «Открытая лабораторная» 9 февраля Сайковой Светланой Васильевной на площадке Сибирского федерального университета проведена просветительская акция, собравшая 136 участников, желающих проверить свою научную грамотность. http://photo.sfu-kras.ru/node/2433

Сайкова С.В., Кузьмин Д.В., Воробьев С.А., Романченко А.С. 12 октября организовали и провели на различных площадках Красноярска мероприятие «MendeleevLab» («Химическая лабораторная»), в работе которого приняли участие почти 700 красноярцев.

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 ископаемых**

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**

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика 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**

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.

В рамках работы отделения кафедры проводились автоклавные исследования особенностей растворения металлического родия в кислых средах. Показана эффективность и преимущества использования автоклавных технологий для обогащения бедных промпродуктов аффинажного производства. Задействованы возможности межкафедральной лаборатории автоклавных технологий. Определены параметры (температура, время, влияние добавок окислителей) количественного растворения металлического родия. Установлено, что аффинированный родий и родиевую пластинку можно растворить (более чем на 98%) в смеси 6 М хлороводородной и бромоводородной кислот (9:1) с добавлением диоксида марганца

при 200°С в течение 2 и 4 ч соответственно. Отожженная родиевая чернь растворяется при 200°С в растворе 6 М хлороводородной кислоты с добавлением диоксида марганца в течение 4 ч.

В цикле совместных работ принимали участие: с.н.с. ИХХТ СО РАН Белоусов О.В.; с.н.с. ИХХТ СО РАН Калякин С.Н.; доцент СФУ Рюмин А.И.; н.с. ИХХТ СО РАН Борисов Р.В.; инженер СФУ Гризан Н.В.; аспирант ФИЦ КНЦ СО РАН Акименко А.А.; аспирант СФУ Коробко В.В.; аспирант СФУ Лобанова О.Н.; аспирант СФУ Сиротина Д.Ю.

Совместные 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.)

Научная школа
«Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья»

Основоположник научной школы Геннадий Леонидович Пашков, член-корреспондент 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 физико-химических 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 гг.

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.

Базовая школа РАН

ИХХТ СО РАН является куратором базовой школы РАН - МАОУ Лицей №7. Научное направление профильных классов - «Экологически чистая и ресурсосберегающая энергетика, эффективная глубокая переработка возобновляемого природного сырья с получением широкого спектра востребованных химических веществ». Занятия со школьниками проводят молодые сотрудники и аспиранты института к.х.н. Маляр Ю.Н., к.х.н. Кузьмин Д.В., Зимонин Д.В., Мирошникова А.В. под научным руководством д.х.н., проф. РАН Таран О.П.

Популяризация научных знаний

Сотрудники института приняли участие в мероприятиях для школьников и студентов:

- «Дни без турникета» 27 ноября 2019 г., проведение экскурсии *к.х.н. Воробьев С.А., к.х.н. Верпекин В.В.*

- Всероссийский фестиваль науки «Nauka 0+, Красноярск», 29 ноября 2019 г. к.х.н. *Петерсон И.В., Зимонин Д.В., Неделина Т.С., Мирошникова А.В., Сычев В.В.*
- День защиты детей. 1 июня 2019 г. Организатор ФИЦ КНЦ СО РАН. *Зимонин Д.В.*
- Участие в организации и проведении школы молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы", Красноярск, 1- 4 октября 2019 года д.х.н. *Таран О.П., к.х.н. Зайцева Ю.Н., к.х.н. Левданский А.В., к.х.н. Тарабанько Н.В., к.х.н. Маляр Ю.Н. Мирошникова А.В., Сычев В.В., к.х.н. Казаченко А.С., к.х.н. Петерсон И.В.*
- «MendeleevLab» («Химическая лабораторная») 12 октября 2019 г. д.х.н. С.*В. Сайкова, к.х.н. Д.В.Кузьмин, к.х.н. С.А. Воробьев, к.х.н. А.С. Романченко, к.х.н. Маляр Ю.Н., Зимонин Д.В., Неделина Т.С.*

ИХХТ СО РАН в средствах массовой информации:

- Газета «Наука в Сибири» 27.02.2019 «Красноярские ученые: платину можно добывать из отработанного сырья» http://www.sbras.info/news/krasnoyarskie-uchenye-platinu-mozhno-dobyvat-iz-otrabotannogo-syrya
- Газета «Наш Красноярский край» Институт принял участие во Всероссийской акции «Неделя без турникетов» в рамках Всероссийского фестиваля "Наука ноль плюс". Корреспонденты Краевой государственной газеты «Наш Красноярский край» побывали в лабораториях Федерального исследовательского цента СО РАН https://gnkk.ru/articles/napravlenie-proryva/
- Сотрудники института в сюжете телеканала "Россия 1.Красноярск" в честь Дня российской науки 8 февраля 2019 года. https://newsvideo.su/video/10248374
- газета «Наука в Сибири» 22.12. 2019 «Новый реагент сделает добычу серебра более эффективной» http://www.sbras.info/news/novyi-reagent-sdelaet-dobychu-serebra-bolee-effektivnoi

Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность

№ п/п	Ф.И.О.	ВУЗ, должность	деятельность
1.	Андриевский А.П., д.т.н.	профессор кафедры подземной разработки месторождений ИГДГиГСФУ	чтение лекций
2.	Аншиц А.Г., д.х.н., проф.	заведующий кафедрой химии ИФП СФУ	руководитель НОЦ ИХХТ СО РАН «Микросферические, наноструктурированные функциональные материалы в процессах добычи и переработки нефти и газа»; научное руководство аспирантом ФИЦ КНЦ СО РАН
3.	Белоусов О.В., к.х.н.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курсы лекций «Термодинамика и кинетика, Методы физико-химических исследований металлургических систем и процессов»; научное руководство аспирантом ФИЦ КНЦ СО РАН
4.	Борисов Р.В., к.х.н.	ИЦМиМ СФУ	курс лекций «Наукоёмкие технологии в обогащении полезных ископаемых», практические занятия по курсам «Технология обогащения полезных ископаемых», «Сырьевые ресурсы и горно-металлургический комплекс мира»

5.	Брагин В.И., д.т.н.	заведующий кафедрой обогащения полезных ископаемых ИЦМиМСФУ	руководитель отделения кафедры обогащения полезных ископаемых Института цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН
6.	Бурмакина Г.В., д.х.н.	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курс лекций «Актуальные задачи современной химии магистратура», 6 курс, научное руководство аспирантом ФИЦ КНЦ СО РАН
7.	Жижаев А.М., к.т.н.	доцент кафедры композиционных материалов и физикохимии металлургических процессовИЦМиМ СФУ	курс лекций «Физико-химические методы исследования процессов и материалов»
8.	Зимонин Д.В.	КрасГАУ	курс лекций и практических занятий по общей и неорганической химии, СПО, курс 1-3
9.	Казаченко А.С., к.х.н.	доцент кафедры Химии КрасГАУ	преподаваемые дисциплины: «Химия», «Химия и биохимия», «Общая и неорганическая химия»
10.	Калякин С.Н., к.х.н.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курсы лекций «Ведение в химию окружающей среды», «Химия окружающей среды», «Сорбционно-спектроскопические методы анализа», «Химические сенсоры»; научное руководство аспирантом КНЦ СО РАН
11.	Корниенко Г.В., к.х.н.	доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота и экологической безопасности производства СибГУ	курс лекций, лабораторный практикум «Технология основных производств», «Рекуперация вторичных материалов промышленности», руководство дипломными и курсовыми работами студентов СибГУ
12.	Кузнецов Б.Н., д.х.н., проф.	профессор кафедры аналитической и органической химии СФУ ИЦМиМ; профессор СибГУ	руководитель базовой кафедры аналитической и органической химии СФУ ИЦМиМ в ИХХТ СО РАН, НОЦ с СФУ «Химия биомассы». Курсы лекций «Введение в специальность химия», «Основы гетерогенного

			катализа и производство катализаторов», «Химия природных энергоносителей и углеродных материалов»; научное руководство аспирантами КНЦ СО РАН
13.	Кузнецов П.Н., д.х.н.	профессор СибГУ	курс лекций «Технология синтетического жидкого топлива», лекции, практические занятия
14.	Кузнецова С.А., д.х.н.	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМСФУ	руководство курсовыми и дипломными работами студентов СФУ
15.	Кузьмин В.И., д.х.н.	ФИЦ КНЦ СО РАН	руководитель отделения кафедры Металлургия цветных металлов ИЦМиМ СФУ в ИХХТ СО РАН
16.	Маляр Ю.Н., к.х.н.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ; доцент кафедры химии КГАУ, преподаватель в Базовой школе РАН - МАОУ Лицей №7	курсы лекций «Компьютерные технологии в науке и образовании», «Химические основы биологических процессов»; курсы лекций в КГАУ «Химия», «Физическая и коллоидная химия». БШ РАН направление «Экологически чистая и ресурсосберегающая энергетика, эффективная глубокая переработка возобновляемого природного сырья с получением широкого спектра востребованных химических веществ», руководство дипломными и курсовыми работами студентов СФУ
17.	Михайлов А.Г., д.т.н.	Профессор кафедры Открытая разработка месторождений полезных ископаемых ИГДГиГ СФУ	чтение лекций
18.	Михлин Ю.Л., д.х.н., проф.	ФИЦ КНЦ СО РАН	научное руководство аспирантами КНЦ СО РАН
19.	Мулагалеев Р.Ф., к.х.н.	ИЦМиМ СФУ	курс лекций «Комплексная переработка отходов промышленного производства»
20.	Обухова А.В., к.х.н.	доцент Института нефти и газа СФУ	курсы лекций «Основы гетерогенного катализа и производства катализаторов», «Промышленный катализ»
21.	Рубайло А.И., д.х.н.,	профессор кафедры	курс лекций и семинарский

	проф.	аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	практикум по физическим методам исследования, 4 курс, руководитель базовой кафедры «Композиционные материалы и физикохимия металлургических процессов» ИЦМиМ СФУ в ИХХТ СО РАН; научное руководство аспирантом КНЦ СО РАН
22.	Сайкова С.В., д.х.н.	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курсы лекций «Актуальные задачи химии», «Химическая технология», «Радиохимия», «Современные химические технологии» и др. научный руководитель аспиранта КНЦ СО РАН
23.	Тарабанько В.Е., д.х.н., проф.	профессор кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов Института нефти и газа СФУ	курс лекций по физической и коллоидной химии, практические и лабораторные занятия; научное руководство аспирантом КНЦ СО РАН
24.	Таран О.П., д.х.н., проф. РАН	заведующий кафедрой, проф. аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курс лекций «Методы анализа органических соединений» научное руководство аспирантами КНЦ СО РАН
25.	Усманова Н.Ф., к.т.н.	доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ	чтение лекций
26.	Чесноков Н.В., д.х.н., доцент	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курс лекций «Основы нефтехимического синтеза»; научное руководство аспирантом КНЦ СО РАН

СВЯЗИ С НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМИ ИНСТИТУТАМИ

Институт имеет научные контакты и выполняет совместные исследования со следующими институтами:

- Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт катализа им. Г.К. Борескова (ФИЦ ИК СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт цитологии и генетики СО РАН (ФИЦ ИЦИГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институтом геохимии им А.П.Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск)
- Центр новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ, г. Омск)

- Федеральный исследовательский центр угля и углехимии (ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово)
- Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов (ТувИКОПР СО РАН, г. Кызыл)
- Институт химии нефти (ИХН СО РАН, г. Томск)
- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, г. Москва)
- Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС, г. Москва)
- Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва)
- Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва)

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», г. Красноярск
- ФГУП «Горно-химический комбинат», г. Железногорск
- ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод», г. Ачинск
- ОА «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Екатернибург (хоздоговор)
- ООО «Сибирский инвестор», г. Красноярск (хоздоговор)
- АО разрез «Шестаки», г. Кемерово (хоздоговор)
- ООО «Сибпроект» г.Красноярск (хоздоговор)
- АО «НПП «Радиосвязь» г.Красноярск (хоздоговор)
- АО «Сибинстрем» г. Красноярск, (хоздоговор)

КОНФЕРЕНЦИИ, НАУЧНЫЕ СЕМИНАРЫ, ШКОЛЫ

Участие в подготовке и проведении XIII Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» в рамках XI международного Конгресса и Выставки «Цветные металлы и минералы»-2019

Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» в рамках XI международного Конгресса и Выставки «Цветные металлы и минералы» подготовлена и проведена в Красноярске с 16 по 21 сентября 2019 г. в сотрудничестве с ООО «Легкие металлы» и СФУ.

Кузьмин В.И. – сопредседатель Конференции, председатель Программного Комитета;
Михлин Ю.Л. – член Программного Комитета;
Кокорина А.Н. – член оргкомитета по подготовке Конференции, секретарь.

Целью проведения мероприятия 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 работу в 3-х секциях по тематикам: «Технологии обогащения руд цветных, редких и благородных металлов» (9 докладов, 17.09.2019 г.); «Металлургия цветных и редких металлов» (26 докладов, 18-19.09.2019 г.); «Металлургия благородных металлов» (14 докладов, 19.09.2018 г.).

По каждой секции были определены и награждены грамотами лучшие доклады.

Лучшими докладами на конференции признаны:

- по секции «Металлургия цветных и редких металлов»:

- доклад Zh. Shi «Электролиз плазменным разрядом при производстве порошков Cu и Ni/NiO», Northeastern University, Китай;

- доклад Д.А Рогожникова «Гидрометаллургическая технология извлечения сурьмы из золото-сурьмянистых флотационных концентратов», Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина;

- по секции «Металлургия благородных металлов»:

- доклад С.И. Ляха «Покровский автоклавно-гидрометаллургический комплекс: запуск и освоение технологии», ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»;

- по секции «Технологии обогащения руд цветных, редких и благородных металлов»:

- доклад А.В. Заикиной «Автоматизированный минералогический анализ на сканирующем электронном микроскопе TESCAN TIMA», ООО «Тескан».

Молодым ученым, аспирантам и студентам выданы сертификаты участия. Отмечены дипломами и ценными подарками три лучших молодежных доклада:

I степени: доклад магистра Сибирского федерального университета А.Ю. Павликова «Влияние полисахаридов на дисперсность ферритов кобальта и меди, полученных с использованием анионообменного осаждения»;

II степени: доклад аспиранта ИХХТ СО РАН Е.А. Киршневой «Анионообменный синтез ферритов редкоземельных металлов»;

III степени: доклад начальника аналитической лаборатории ООО «НПК «Русредмет» С.В. Жукова «Экстракционное извлечение ниобия при гидрометаллургической переработке пирохлорового сырья».

Участие в подготовке и проведении Третьей Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы»

С 1 по 4 октября 2019 года в Красноярске при активном участии молодых ученых ИХХТ СО РАН прошла 3 школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Организаторами школы выступили: ФИЦ «Институт катализа СО РАН»,

Новосибирск, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, СФУ, Красноярск, Российский научный фонд, Москва, АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ», ИХХТ СО РАН.

Школа проводилась с целью обмена научными достижениями среди ведущих ученых, аспирантов, студентов и специалистов в области каталитических процессов глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы.

Тематика школы охватывала различные аспекты глубокой переработки сырья, включая:

- получение и подготовку сырья;
- исследование состава растительного сырья;
- разработку и исследование катализаторов;
- разработку и изучение новых каталитических процессов переработки сырья;
- применение физических воздействий для переработки сырья;
- использование физических методов для изучения катализаторов и процессов переработки сырья;
- разработка технологических основ глубокой переработки органического сырья.

С пленарными докладами выступили 11 приглашенных лекторов: академик Ваганов Е.А. (СФУ, Красноярск), д.б.н., проф. Гладышев М.И. (ИБФ СО РАН, СФУ, Красноярск), чл.-корр. Лихолобов В.А. (ИК СО РАН, Новосибирск), д.х.н., проф. Кузнецов Б.Н., д.х.н., проф. РАН Таран О.П., д.х.н., проф. Тарабанько В.Е. (ИХХТ СО РАН, Красноярск), к.х.н. Будаева В.В. (ИПХЭТ СО РАН, Бийск), д.х.н. Яковлев В.А. , д.х.н. Яшник С.А. (ИК СО РАН, Новосибирск), Потапенко О.В. (ЦНХТ ИК СО РАН, Омск).

В работе школы приняли участие более 50 студентов, аспирантов и молодых ученых из Красноярска, Новосибирска, Бийска, Омска, Томска, Москвы. На церемонии открытия школы присутствовали студенты СФУ, учащиеся 8-го профильного класса базовой школы РАН - Лицея №7.

Участниками школы было сделано 23 устных доклада, 7 докладов были представлены на стендовой секции. За лучшие доклады участники были награждены грамотами и ценными призами:

1 место:

- Лащинская Зоя (ИК СО РАН, Новосибирск) доклад «Превращение пропана на цеолите Zn/H-BEA. Свойства Zn^{2+} и ZnO центров по данным MAS ЯМР in situ»;
- Тарабанько Николай (ИХХТ СО РАН, Красноярск). Доклад «О роли двойного электрического слоя во взаимодействии целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами в процессе гидролиза».

2 место:

- Филиппов Алексей (ИК СО РАН, Новосибирск). Доклад «Эффективный способ гидродезоксигенации и восстановительной дearоматизации компонентов биомассы под действием спиртов»;
- Непомнящий Александр (ЦНХТ ИК СО РАН Омск). Доклад «Влияние природы носителя катализаторов гидродеоксигенации на направления превращения триглицеридов жирных кислот».

3 место:

- Никитенок Андрей (ИК СО РАН, Новосибирск). Доклад «Сернокислотное алкилирование изоалканов олефинами в системе серная кислота-ПАВ-углеводород»;
- Медведева Татьяна (ИК СО РАН, Новосибирск) доклад «Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в этилен- и 1,2-пропиленгликоли в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама (I)».

лучший постерный доклад:

- Санду Мария (ТГУ, Томск). Доклад «Исследование катализаторов Pd2Bi/Al2O3 в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы».

Ежегодная конференция-конкурс молодых ученых Института

прошла 4 апреля 2019 года. Победителями признаны:

- Тарабанько Николай Валерьевич (к.х.н., с.н.с. лаб. 2-4)
- Сычев Валентин Владимирович (аспирант лаб. 2-1, научный руководитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран)
- Мирошникова Ангелина Викторовна (аспирант лаб. 2-1, научный руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов)

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., проф. А.Г. Аншиц;
- «Физическая химия, методы исследования и анализа», руководитель: д.х.н., проф. А.И. Рубайло.

На семинарах рассматривались материалы статей, подготовленных к опубликованию, заслушивались представляемые к защите кандидатские и докторские диссертации, обсуждались основные задания к плану НИР Института, отчеты по НИР, заслушивались результаты исследований ведущих сотрудников, отчеты аспирантов по выполнению индивидуальных планов.

На семинаре «Химия природного органического сырья» был заслушан доклад Бобковой Т.В. (ЦНХТ ФИЦ ИК СО РАН, г. Омск) по диссертационной работе «Превращения углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга» (спец. 05.17.07 – химия и технология топлив и высокоэнергетических веществ). Научный руководитель: к.х.н. Потапенко Олег Валерьевич.

На семинаре «Физическая химия, методы исследования и анализа» был заслушан доклад Спиридонова А.М. (ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутия) по диссертационной работе «Адсорбционное модифицирование природного цеолита для создания эффективных наполнителей полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена» (спец. 02.00.04 – физическая химия). Научный руководитель: д.т.н., проф. Соколова Марина Дмитриевна.

На семинаре «Химико-металлургический семинар» прошло обсуждение доклада с.н.с. ИХХТ СО РАН к.х.н. Белоусова О.В. по докторской диссертационной работе «Физико-химические закономерности автоклавных гетерогенных процессов с участием высокодисперсных металлов платиновой группы» (спец. 02.00.04 – физическая химия).

ПРИБОРНЫЙ ПАРК

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 СА-2/1 и СА-2/2 (ИОА СО РАН, г. Томск);
- AAS-спектрометр A Analist 400 (Perkin Elmer,США);
- 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, США);
- жидкостной микроколоночный хроматограф Милихром А-02 (ЭкоНова, г. Новосибирск);
- газовый хроматограф 7890 A SeriesGC (Agilent, США);
- 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, США).

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 ^{1}H 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, США);
- 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);
- настольный электронный микроскоп SEM TM-3000 (Hitachi, Япония);
- прибор лазерной вспышки LFA 427/3/G (NETZSCH, Германии);
- сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония);
- просвечивающий электронный микроскоп HT7700 (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, США);
- рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония);
- система капиллярного электрофореза (Agilent, США).

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ УЧЕНОГО СОВЕТА

Состав Ученого совета избран 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 2019 г. проведено 8 заседаний Совета. На заседаниях совета рассматривались следующие вопросы:
- Рассмотрение и утверждение годовых отчетов по НИР государственного задания;
- Научные доклады в связи с участием в конкурсе на замещение научной должности;
- Утверждение тем аспирантов 2019 года поступления;
- О внесении изменений в Положение о расчете рейтинговых стимулирующих надбавок научным работникам ИХХТ СО РАН;
- Об изменении структуры Института и др.

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, приказами Минобрнауки России от 26 января

2018 года № 92/нк и от 27 марта 2019 года № 272/нк внесены изменения в состав 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 5 заседаний диссертационного совета, защищена 1 диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.

Краткий анализ диссертации, утвержденной советом в течение отчетного года:

Бобкова Т.В. Диссертация «Превращения углеводородов в присутствии азотистых соединений различных классов в процессе каталитического крекинга» представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 – «химия и технология топлив и высокоэнергетических веществ». Работа выполнена в лаборатории цеолитного катализа Центра новых химических технологий ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), г. Омск.

Диссертационная работа Бобковой Т.В. является законченной научно - квалификационной работой. Автором решена актуальная задача создания эффективных катализаторов крекинга, устойчивых к отравлению соединениями азота, имеющая существенное значение для развития процессов переработки тяжелого углеводородного сырья. Установленные автором закономерности – влияние компонентного состава катализаторов крекинга на их устойчивость к действию азотистых соединений, вносят существенный вклад в научные основы создания новых катализаторов переработки тяжелого углеводородного сырья.

АСПИРАНТУРА

Обучение аспирантов осуществляется на основании лицензии на осуществление образовательной деятельности № 2361 от 30 августа 2016 года, выданной ФИЦ КНЦ СО РАН.

В 2019 г. в аспирантуру ФИЦ КНЦ СО РАН на обучение по специальностям Института принято 5 человек на бюджетные места (4 – 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 16 человек по направлениям подготовки «химические науки» - 04.06.01 (11 человек) и химическая технология» - 18.06.01 (5 человек).

УЧАСТИЕ В СОВЕТАХ, ЭКСПЕРТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

1. **Аншиц А.Г.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, эксперт ККФН. Член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.

2. **Бурмакина Г.В.** – эксперт ККФН, член Ученого совета ИХХТ СО РАН, ученый секретарь диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
3. **Верещагин С.Н.** - эксперт РНФ, эксперт КРИТБИ, член Ученого совета ИХХТ СО РАН.
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.
6. **Кузнецов Б.Н.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, 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 Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН, заместитель председателя диссертационного совета Д003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
7. **Кузнецов П.Н.** – эксперт РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
8. **Кузьмин В.И**. – эксперт ККФН, 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.
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.** – эксперт РАН, эксперт РНФ, эксперт Федерального реестра экспертов, член Ученого совета ИХХТ СО РАН; член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
11. **Наслузов В.А.** – эксперт ККФН.
12. **Новикова С.А.** – эксперт Федерального реестра экспертов.
13. **Парфенов О.Г.** – член Ученого совета ИХХТ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
14. **Петерсон И.В**. – председатель совета молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН, член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН.
15. **Рубайло А.И.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, член Приборной комиссии СО РАН, исполнительный директор КРЦКП СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, член Ученого совета ИХХТ, член диссертационных советов Д 003.075.05 и Д 003.075.02 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
16. **Селютин Г.Е.** – эксперт ККФН; эксперт КРИТБИ.
17. **Тарабанько В.Е.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, эксперт ККФН, член Ученого совета ИХХТ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
18. **Таран О.П. –** эксперт РАН, эксперт РНФ, член Научного совета РАН по химии биомассы, член Президиума ФИЦ КНЦ СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, председатель Ученого совета ИХХТ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, член ученого совета ИЦМиМ СФУ, куратор базовой школы РАН - МАОУ Лицей №7.

19. **Чесноков Н.В.** – эксперт РАН, член Общественного экспертного совета Законодательного собрания Красноярского края, эксперт ККНФ, член Президиума КНЦ СО РАН, член ОУС по химическим наукам СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, председатель диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
20. **Шор А.М.** – эксперт Федерального реестра экспертов.

ЧЛЕНСТВО В РЕДКОЛЛЕГИЯХ ЖУРНАЛОВ

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.	«Вестник Пермского университета» член редакционного совета журнал
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»

ПРЕМИИ И НАГРАДЫ

Фамилия, имя, отчество, ученое звание, степень	Должность	Наименование награды, премии, международной научной организации и общества, дата, номер документа
Аншиц Александр Георгиевич, доктор химических наук, профессор	Заместитель директора по научной работе	Благодарственное письмо Губернатора Красноярского края, апрель 2019
Кузьмин Владимир Иванович, доктор химических наук	Главный научный сотрудник	Юбилейный почетный знак «85 лет Красноярскому краю», декабрь 2019
Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, профессор РАН	Директор института	Благодарность Президента РАН за проведение цикла лекций в базовых школах РАН

Пантелеева Марина Васильевна, кандидат химических наук	Научный сотрудник	За активную многолетнюю изобретательскую деятельность и в связи с Всероссийским Днем изобретателя и рационализатора и 60-летием краевой организации ВОИР, июнь 2019
Левданский Владимир Александрович доктор химических наук	Главный научный сотрудник	За активную многолетнюю изобретательскую деятельность и в связи с Всероссийским Днем изобретателя и рационализатора и 60-летием краевой организации ВОИР, июнь 2019
Флейтлих Исаак Юрьевич, кандидат химических наук	Ведущий научный сотрудник	За активную многолетнюю изобретательскую деятельность и в связи с Всероссийским Днем изобретателя и рационализатора и 60-летием краевой организации ВОИР, июнь 2019
Павленко Нина Ивановна, кандидат химических наук	Ведущий научный сотрудник	Почетная грамота Минобрнауки Красноярского края в связи с Днем российской науки, апрель 2019
Калякин Сергей Николаевич, кандидат химических наук	Старший научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171
Куклина Ульяна Фёдоровна	Ведущий технолог	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171
Мулагалеева Марина Александровна	Младший научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171
Пантелеева Марина Васильевна, кандидат химических наук	Научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171
Фоменко Елена Викторовна, кандидат химических наук	Старший научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171
Челбина Юлия Вячеславовна, кандидат химических наук	Младший научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171
Шор Елена Александровна, кандидат химических наук	Ученый секретарь	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 07.05.2019 № 171

ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ РАБОТА

Патентно-лицензионная работа осуществлялась Отделом патентной и изобретательской работы ФИЦ КНЦ СО РАН. В 2019 году сотрудники Института как авторы подали 3 заявки на изобретение и получили 6 патентов на изобретение РФ.

ЕЖЕГОДНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

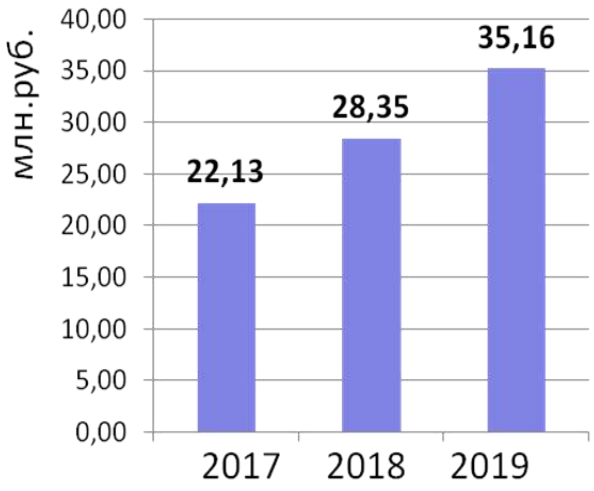
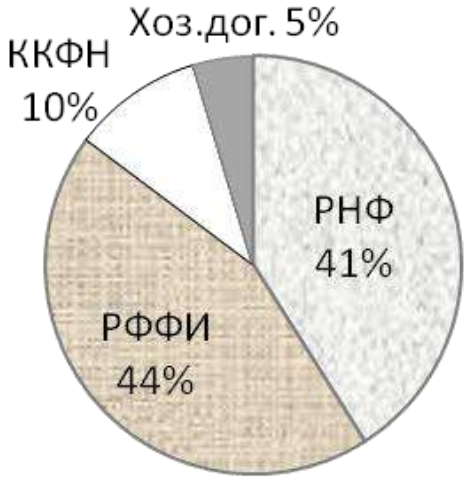
Объемы финансирования исследований

Проекты в рамках Государственного задания 2019 г.

Проекты в рамках Государственного задания в 2019 г.	Количество проектов	Общая сумма, тыс. руб.
Базовые проекты	5	135 469,9
Проекты Комплексной программы СО РАН	1	406,2

Хоздоговоры, проекты, гранты, полученные на конкурсной основе в 2019 г.

Хоздоговоры, проекты, гранты, выполняемые в 2019 г.	Количество	Общая сумма, тыс. руб.
Российский научный фонд (РНФ)	4	14 000
Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ)	16	15 085
Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности (ККФН)	11	3 455
Хоздоговоры	10	1 584,6

Дополнительное финансирование 2017 - 2019 гг.	Структура дополнительного финансирования по источникам 2019 г.
	

Проекты государственного задания

Проекты программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы:

1. Проект V.44.1.7(0356-2019-0030) 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 (0356-2019-0034) 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(0356-2019-0036) Рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310220-0 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, руководитель проекта Кузьмин В.И.;

4. Проект V.46.4.2(0356-2019-0032) 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 проекта Чесноков Н.В.;

5. Проект V.46.4.3(0356-2019-0035) 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.

Проект 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 научный фонд:

1. Проект № 16-13-10326 от 16.05.2019 г. 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, руководительВерпекин 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, руководитель Михлин Ю.Л

Российский фонд фундаментальных исследований:

Инициативные научные проекты (а).

1. № 18-03-00526\19 (А) от 15.03.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118011190021-1Высокодефектные нестехиометрические структуры в приповерхностных слоях и наночастицах сульфидов металлов: спектроскопические и квантово-химические исследования, руководитель Михлин Ю.Л.

2. № 19-03-00448\19 от 09.01.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А19-119011190021-0 Гидротермальный синтез каркасных алюмосиликатов на основе ценосфер как способ иммобилизации радионуклидов 137Cs и 90Sr в минералоподобной форме, руководитель Верещагина Т.А.

Региональные проекты (р_а, р_мол_а, р_мк)

3. № 18-43-240003/19 (Р_А) от 18.11.2019 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, руководитель Тарабанько В.Е.

4. № 18-45-242001\19(Р_МК) от 18.11.2019г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118101890020-5 Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания, руководитель Михайлов А.Г.

5. № 18-43-240010\19 (Р_А) от 21.11.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118101290019-5Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность, руководитель Шор Е.А.

6. № 18-43-240002\19 (Р_А)от 18.11.2019г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118101290006-5 Разработка облегченных высокопрочных проппантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол, руководитель Фоменко Е.В.

7. № 18-43-243013\19 (Р_МОЛ_А) от 08.06.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118070690032-9 Взаимодействие платины(II) и золота(III) с органическими дисульфидами, получение и исследование свойств сорбентов на их основе, руководитель Петров А.И.

8. № 18-43-243014/19 (Р_МОЛ_А) от 05.06.2019г. 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.

9. № 18-43-243016\19 (Р_МОЛ_А) от 06.06.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118061490068-8 Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров, руководитель Маляр Ю.Н.

10. № 19-43-240011\19 от 13.11.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А19-119121190005-6 Фундаментальные научные основы экологически чистой интегрированной экстракционно-каталитической технологии переработки кородревесных отходов деревообрабатывающих производств Красноярского края в продукты с высокой добавленной стоимостью, руководитель Таран О.П.

Российско-французские исследовательские проекты (НЦНИ_а)

11. № 18-53-16001\19 (НЦНИЛ_А) от 22.04.2019г. Рег. № НИОКТР АААА-А18-118042890009-6 Фундаментальные основы каталитической переработки древесной биомассы в среде суперкритических спиртов, руководитель Кузнецов Б.Н.

12. 17-53-16027\19 (НЦНИЛ_А) от 22.04.2019 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.

Российско-монгольские исследовательские проекты (монг_т)

13. № 19-53-44001\19 от 06.08.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А19-119101090005-9 Создание фундаментальных основ процесса сольвентной деполимеризации органического вещества углей с получением поликонденсированных ароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов, руководитель Кузнецов П.Н.

Инициативные научные проекты, выполняемые молодыми учеными (Мой первый грант) (мол_а)

14. № 18-33-00504\19 (МОЛ_А) от 02.08.2019г. 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, руководитель Евсеевская Н.П.

15. № 18-33-00302\19 (МОЛ_А) от 08.08.2019г. Рег. № НИОКТРАААА-А18-118032790007-4 Изучение влияния газовых нано- и микроразмерных структур на водо- и льдорепеллентные свойства поверхности, руководитель Карачаров А.А.

Научные проекты, выполняемые ведущими молодежными коллективами (Стабильность)

16. № 20-33-70256\19 от 18.11.2019 г. Рег. № НИОКТР АААА-А19-119121190004-9 Создание фундаментальных основ выделения и модификации древесных гемицеллюлоз как перспективных биоактивных полимеров и матриц, руководитель Маляр Ю.Н.

КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности»:

1. № 04/19 от 15.07.2019 г. мероприятие XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (MCR-XI) which is to be held in Sochi (Russia) Мирошникова А.В.

2. № 05/19 от 15.07.2019 г. мероприятие "5th International Congress on Catalysis for Biorefineries "CatBior V" Тарабанько Н.В.

3. № 06/19 от 24.07.2019 г. мероприятие «Проект организации XI Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» Сычев В.В.

Хозяйственные договоры:

1. № 18492/10501-19 от 01.07.2019 г. ОА «ЕЗ ОЦМ»: «Предварительная апробация процесса экстракционного разделения трехкомпонетного раствора Pt-Pd-Rh» Кузьмин В.И.

2. № 2/у от 01.07.2019 г.ООО «Сибирский Инвестор»: «Определение состава огнезащитного материала» Жижаев А.М.

3. № 108/18 от 01.04.2019 г. АО разрез «Шестаки»: НИР «Выполнение исследований вибро-акустической дезинтеграции глинистых золотоносных песков месторождения «Июньское» Михайлов А.Г.

4. № 1/у от 15.05.2019г. ООО «Сибпроект»: «Проведение количественного химического анализа технологических проб» Жижаев А.М.

5. №527/18 от 27.02.2018г. ОАО «Красцветмет»: «Определение физико-химических характеристик материалов, содержащих драгоценные металлы» Жижаев А.М.

6. № 3/у от 05.09.2019г.АО «НПП «Радиосвязь»: «Проведение электронно-микроскопических исследований и количественного химического анализа технологических проб изделий» Жижаев А.М

7. № 1-2019 от 22.01.2019г. АО «СибИнстрем»: «Проведение количественного химического анализа технологических проб микро-рентгенофлуоресцентным-спектральным методом» Жижаев А.М.

8. № 1727/19 от 08.04.2019 г. ОАО «Красцветмет»: «Определение физико-химических характеристик материалов, содержащих драгоценные металлы» Рубайло А.И., Жижаев А.М

9. № 018331-19-19 от 20.05.2019 г. ФГУП «ВИАМ» НИР «Исследование заморозки и таяния ледовой матрицы в композиционных материалах методом магнитной резонансной томографии» Морозов Е.В.

10. № 01/2019-1760/19 от 13.03.2019 ОАО «Красцветмет»: НИР «Проведение коррозионных испытаний и подбор конструкционных материалов для проведения процесса автоклавного кислородного вскрытия сырья и промпродуктов в соляной среде» Белоусов О.В.

Сведения о кадровом составе

Численность работников на 01.01.2020, человек	209
в т.ч. научных работников	104
из них докторов наук	16
кандидатов наук	65
Среднесписочная численность, ед	171,2
Среднесписочная численность научных работников, ед	74,4
Численность научных сотрудников в возрасте до 39 лет	35
аспирантов	16

Наукометрические показатели

Статьи в рецензируемых журналах	120
в т.ч. по проектам государственного задания	87
Из общего числа статей в зарубежных журналах (WoS или Scopus)	44
в российских (WoS или Scopus)	64
из них в журнале СФУ. Химия	26
Proceedings Paper (WoS или Scopus)	12
Публикации в материалах конференций	104
Патенты на изобретения РФ	6
Публикации в базе Web of Science за 2019 год	111
в журналах Q1 WoS	12
в журналах Q2 WoS	20
в журналах Q3 WoS	10
Публикации в базе Scopus за 2019 год	122
Комплексный балл публикационной активности (КБПР)	264,59
в т.ч. по проектам государственного задания	185,53
Показатель А по протоколу МВК от 18.07.2019 (по Scopus)	157,62
Всего публикаций Института в базе WoS	1 735
общее цитирование по базе WoS	12 824
цитирование по базе WoS в 2019 году	1 302
h-index по базе WoS	49

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2019

Статьи в журналах, реферируемых в базах Web of Science (Scopus):

В зарубежных журналах:

1.Anshits N.N., Fedorchak M.A., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. **Composition-Structure Relationship of Skeletal-Dendritic Ferrospheres Formed during Industrial Combustion of Lignite and Coal** // ENERGY & FUELS. - V.33, Is.7. - P. 6788-6796. JUL 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01077. Q2. S1.

2.Belousov O.V., Tarabanko V.E., Borisov R.V., Simakova I.L., Zhyzhaev A.M., Tarabanko N., Isakova V.G., Parfenov V.V., Ponomarenko I.V. **Synthesis and catalytic hydrogenation activity of Pd and bimetallic Au-Pd nanoparticles supported on high-porosity carbon materials** // REACTION KINETICS MECHANISMS AND CATALYSIS. – V.127, Is.1- P.25-39. Publ: JUN 2019. DOI: 10.1007/s11144-018-1430-0. Q4. S3.

3.Chikunov A.S., Taran O.P., Pyshnaya I.A., Parmon V.N. **Colloidal FeIII, MnIII, CoIII and CuII Hydroxides Stabilized by Starch as Catalysts of Water Oxidation Reaction with One Electron Oxidant Ru(bpy)(3)(3+)** // CHEMPHYSCHEM. - V.20., N3. - P.410-421. DOI: 10.1002/cphc.201800957. Q2. S1.

4.Dudnik A.I., Vnukova N.G., Drokin N.A., Bondarev V.S., Shestakov N.P., Tomashevich Ye.V., Churilov G.N. **Electrophysical properties of hydroxylated endohedral metallofullerene with gadolinium** // JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. Publ: DEC 2019 - V: 135. - № UNSP 109094. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109094 Q2. S2.

5.Dudnikov V., Orlov Y., Fedorov A., Solovyov L., Vereshchagin S., Burkov A., Novikov S., Ovchinnikov S. **Effect of Oxygen Nonstoichiometry on Electrical Conductivity and Thermopower of $Gd_{0.2}Sr_{0.8}FeO_3$-delta Ferrite Samples //** MATERIALS. - V.12, Is.1. - №74. Publ: JAN 2019. DOI: 10.3390/ma12010074. Q2.

6.Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Kazak N.V., Fedorov A.S., Solov'yov L.A., Vereshchagin S.N., Burkov A.T., Novikov S.V., Ovehinnikov S.G. **Thermoelectric properties and stability of the $Re_{0.2}Sr_{0.8}CoO_3$-delta = Gd, Dy) complex cobalt oxides in the temperature range of 300-800 K //** CERAMICS INTERNATIONAL . – V.45, Is.5. - P. 5553-5558. Publ: APR 1 2019. DOI: 10.1134/S1063776119020171. Q1. S1.

7.Fleitlikh I.Y., Grigorieva N.A., Pavlenko N.I., Kondrasenko A.A. Tikhonov A.Y., Logutenko O.A. **Synergistic Silver Extraction from Hydrochloric Acid Solutions with Triisobutylphosphine Sulfide in the Presence of Organic Proton-Donor Additives** // SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE. – V. 37, Is.1. - P. 96-109. Publ: JAN 2 2019. DOI: 10.1080/07366299.2019.1592925 . Q3. S2.

8.Fomenko E.V. Anshits N.N., Kushnerova O.A., Akimochkina G.V., Kukhtetskiy S.V. Anshits A.G. **Separation of Nonmagnetic Fine Narrow Fractions of PM10 from Coal Fly Ash and Their Characteristics and Mineral Precursors //** ENERGY & FUELS. – V.33, Is.4. - P. 3584-3593. Publ: APR 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00097. Q2. S1.

9.GrigorievaN.A., Fleitlikh I.Y., Pavlenko N.I., Logutenko O.A. **Silver extraction from nitrate solutions with the disulfide of bis(2,4,4-trimethyl)dithiophosphinic acsd** //

HYDROMETALLURGY. – V. 189, P.UNSP 105108 Publ: NOV. 2019. - DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105108. Q1. S1.

10. Inzhevatkin E., Baron A., Maksimov N., Volkova M. , Puzyr A., Ronzhin N., Bondar V., **Biodistribution of nanodiamonds in the body of mice using EPR spectrometry //** IET SCIENCE MEASUREMENT & TECHNOLOGY. - – V.13, Is.7. - P. 984-988. Publ.: SEP 2019. DOI: 10.1049/iet-smt.2018.5594. Q3. S2.

11. Kalyakin S.N., Kuz'min V.I., Mulagaleeva M.A. **Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine //** JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS. – V.273. - P. 45-49. Publ: JAN 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.09.135. Q1. S1.

12. Kazak N.V., Platunov M.S., Knyazev Y.V., Moshkina E.M., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mikhlin Y.L., Veligzhanin A.A., Trigub A.L., Ovchinnikov S.G. **Study of mixed-valence Mn2BO4 using XRD, XPS and XAFS spectroscopies** // PHYSICA B-CONDENSED MATTER. - V.560. - P. 228-235.Publ: MAY 1 2019DOI: 10.1016/j.physb.2019.02.019. Q3. S2.

13. Kuzmin V.I., Flett D.S., Kuzmina V.N., Zhizhaev A.M., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., Mulagaleeva M.A., Tolstov A.V., Logutenko O.A. **The composition, chemical properties, and processing of the unique niobium-rare earth ores of the Tomtor deposit** // CHEMICAL PAPERS. – V.73, Is.6. – P.1437-1446. Publ.: JUN 2019. DOI: 10.1007/s11696-019-00695-z. Q3.S2.

14. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Kondrasenko A.A., Pestunov A.V., Djakovitch L., Pinel C. **Catalytic peroxide fractionation processes for the green biorefinery of wood** // REACTION KINETICS MECHANISMS AND CATALYSIS. – V. 126, Is.2. - P. 717-735. Publ: APR 2019. DOI: 10.1007/s11144-018-1518-6. Q4. S3.

15. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Mikhlin Y.L. **Chemical Composition of Surface Species in Pyrolyzed Brown Coals and Their Evolution during the Steam Gasification Reaction** // ENERGY & FUELS. – V.330, Is.3. - P.1892-1900. Publ: MAR 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03909. Q2. S1.

16. Lutoshkin M.A. , Levdanskiy V.A. , Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N. **A spectrophotometric and DFT study of the behavior of 6-bromoquercetin in aqueous solution //** CHEMICAL PAPERS. **–** V.73, Is.7. – P. 1731-1741.Publ. JUL 2019. DOI: 10.1007/s11696-019-00725-w. Q3. S2.

17. Lutoshkin M.A., Kuznetsov B.N., Levdanskiy V.A. **The interaction of morin and morin-5 '-sulfonic acid with lead(II): Study of the 1:1 complex formation process in aqueous solution** // MAIN GROUP METAL CHEMISTRY. – V.42, Is.1. - P. 67-72. Publ: JAN 2019. DOI: 10.1515/mgmc-2019-0007 . Q4. S4.

18. Lutoshkin M.A., Petrov A.I., Kuznetsov B.N., Kazachenko A.S. **Aqueous Complexation of Morin and Its Sulfonate Derivative with Lanthanum(III) and Trivalent Lanthanides** // JOURNAL OF SOLUTION CHEMISTRY. – V.48, Is.5 - P. 676-688. Publ: MAY 2019. DOI: 10.1007/s10953-019-00877-z. Q4. S3.

19. Lutoshkin M.A., Taydakov I.V., Kuznetsov B.N., **Behavior of Some Perfluorinated Analogs of Thenoyltrifluoroacetone in Aqueous Solution** // JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA **–** V. 64, Is.6. – P. 2593-2600. Publ: JUN 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00086. Q2.

20.Mamatkulov M., Yudanov I.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Neyman K.M. **Pd Segregation on the Surface of Bimetallic PdAu Nanoparticles Induced by Low Coverage of Adsorbed CO** // JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. – V. 123, Is.13. - P. 8037-8046. Publ: APR 4 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07402. Q1.

21.Mikhailov A.G.**The essence of the clay disintegration process and realization way**s // Insights in Mining Science & Technology.-2019. – V.1. - P. 001 – 004. DOI:10.19080/IMST.2019.01.555551.

22.Morozov E., Novikov M., Bouznik V., Yurkov G. **NMR imaging of 3D printed biocompatible polymer scaffolds interacting with water** // RAPID PROTOTYPING JOURNAL – 2019. – V. 25. Is. 6. – P. 1007-1016. DOI: 10.1108/RPJ-10-2018-0271. Q2. S1.

23.Morozov E.V., Yushmanov P. V., Martyanov O.N.**Temperature-Triggered Rearrangement of Asphaltene Aggregates as Revealed by Pulsed-Field Gradient NMR** // ENERGY & FUELS. – V. 33, Is.8. – P. 6934-6945. Publ: AUG 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00600. Q2. S1.

24.Myagkov V.G., Matsynin A.A., Bykova L.E., Zhigalov V.S., Mikhlin Y.L., Volochayev M.N., Velikanov D.A., Aleksandrovsky A.S., Bondarenko G.N. **Solid-state synthesis and characterization of ferromagnetic Mn5Ge3 nanoclusters in GeO/Mn thin films** // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. - V. 782. - P. 632-640.Publ: APR 25 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.126 . Q1. S1.

25.Nasluzov V., Shor A., Romanchenko A., Tomashevich Y., Mikhlin Y. **DFT plus U and Low-Temperature XPS Studies of Fe-Depleted Chalcopyrite (CuFeS2) Surfaces: A Focus on Polysulfide Species** // Journal of Physical Chemistry C – 2019. - V. 123, Is.34. - P. 21031-21041. 10.1021/acs.jpcc.9b06127. Q1. S1.

26.Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Neyman K.M. **Silver atom, trimer and tetramer species supported on a ceria nanoparticle: A density functional study** // SURFACE SCIENCE. – V.681. – P.38-48. Publ: MAR 20191. DOI: 10.1016/j.susc.2018.11.002. Q3. S1.

27.Parfenov V.A., Ponomarenko I.V., Novikova S.A. **Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica** // MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. - 2019. - V. 232. - P. 193-199. DOI:10.1016/j.matchemphys.2019.04.087Q2. S2.

28.Petrov A.I., Dergachev I.D., Golovnev N.N. **Reactions of DL-homocystine and 3,3 '-dithiodipropionic acid with Pd(II) in aqueous hydrochloric solutions. Part II: Kinetics and mechanistic investigations //** POLYHEDRON. - V.157. - P. 479-486. Publ: JAN 2019. DOI: 10.1016/j.poly.2018.10.031. Q2. S2.

29.Petrov A.I., Dergachev V.D.**Palladium(II) Ion Mediated Disulfide/Thiolate Interconversion: Predicting the Disulfide Group State from First Principles** // JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A. **–** V.123, Is.23. – P.4873-4882. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b00740. Publ: JUN 13 2019. Q2. S1.

30.Petrov A.I., Novikova G.V., Demina A.V., Ivanenko T.Y. Goleva E.S. **Interaction of Pt(II) and Au(III) with organic disulfides in hydrochloric aqueous solution** // JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY. – 2019. – V.72,Is.17. – P2916-2930 SEP 2 2019DOI: 10.1080/00958972.2019.1678748. Q3. S3.

31.Ruseikina A.V., Solovyov L.A., Chernyshev V.A., Aleksandrovsky A.S., Andreev O.V., Krylova S.N., Krylov A.S., Velikanov D.A., Molokeev M.S., Maximov N.G., Grigoriev, M.V., Garmonov A.A., Matigorov A.V. **Synthesis, structure, and properties of $EuErCuS_3$**// JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. – V.805.- P.779-788. Publ.: OCT 15 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.059. Q1. S1

32.Ruseikina A.V., Solovyov L.A., Grigoriev M.V., Andreev O.V. **Crystal structure variations in the series SrLnCuS(3) (Ln = La, Pr, Sm, Gd, Er and Lu)** // ACTA CRYSTALLOGRAPHICA. SECTION C - STRUCTURAL CHEMISTRY. – V.75. – P.584-+ Part: 5. Publ: MAY 2019. DOI: 10.1107/S2053229619004984. Q4.S1.

33.Sharonova O.M., Kirilets V.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. **Phase composition of high strength binding material based on fine microspherical high-calcium fly ash //** CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS.- V.216. – P. 525-530. Publ: AUG 20.2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.201. Q1. S1.

34.Solodovnichenko V.S., Simunin M.M., Lebedev D.V., Voronin A.S., Emelianov A.V., Mikhlin Y.L., Parfenov V.A., Ryzhkov I.I.**Coupled thermal analysis of carbon layers deposited on alumina nanofibres** //THERMOCHIMICA ACTA. - V.675. - P. 164-171.Publ: MAY 2019.DOI: 10.1016/j.tca.2019.02.012. Q2. S1.

35.Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. **Thermodynamic parameters for the complexation of water-soluble betulin derivatives with (2-hydroxypropy1)-beta-cyclodextrin determined by affinity capillary electrophoresis** // JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS. – V.78. – P. 325-331. Publ: JUN 1 2019. – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.092. Q1.S1.

36.Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. **Thermodynamic parameters for the complexation of water-insoluble betulin derivatives with (2-hydroxypropyl)-gamma-cyclodextrin determined by phase-solubility technique combined with capillary zone electrophoresis //** ELECTROPHORESIS. – V.40, Is.12-13. – P. 1656-1661. JUL 2019. DOI: 10.1002/elps.201800516. Q2.S2.

37.Tambasov I.A., Voronin A.S., Evsevskaya N.P., Volochaev M.N., Fadeev Y.V, Simunin M.M., Aleksandrovsky A.S., Smolyarova T.E., Abelian S.R., Tambasova E.V. **Thermoelectric properties of low-cost transparent single wall carbon nanotube thin films obtained by vacuum filtration** // PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES. – 2019 – V.114. – №113619 Publ: OCT 2019. DOI:10.1016/j.physe.2019.113619. Q2. S2.

38. Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P. **Electrical Double Layer as a Model of Interaction between Cellulose and Solid Acid Catalysts of Hydrolysis** // CHEMPHYSCHEM. – V.20, Is.5. - P. 706-718. Publ: MAR 4 2019. DOI: 10.1002/cphc.201801160. Q2. S1.

39.Taran O.P., Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Ayusheev A.B., Babushkin D.E., Parmon V.N. **Formic Acid Production Via Methane Peroxide Oxidation Over Oxalic Acid Activated Fe-MFI Catalysts** // TOPICS IN CATALYSIS. **–** V. 62, Is. 5-6. – P.491-507. Publ: JUN 2019. DOI: 10.1007/s11244-019-01151-8. Q2. S1.

40.Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Fomenko E.V., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Anshits A.G. **ZrMo2O7(OH)(2)(H2O)(2) coated microsphere glass supports derived from coal fly ash cenospheres as a novel sorbent for radionuclide**

trapping // JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. – V.7, Is.1. Publ: FEB 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102887 S1.

41. Volova T., Menshikova O., Zhila N., Vasiliev A., Kiselev E., Peterson I., Shishatskaya E., Thomas S., **Biosynthesis and properties of P(3HB-co-3HV-co-3H4MV) produced by using the wild-type strain Cupriavidus eutrophus B-10646** // JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY AND BIOTECHNOLOGY. - V.94, Is.1. - P.195-203. Publ: JAN 2019. DOI: 10.1002/jctb.5763. Q2. S1.

42. Vorobyev S., Saikova S. Novikova S., Fetisova O., Zharkov S., Krylov A., Likhatski M., Mikhlin Y. **Colloidal and immobilized nanoparticles of lead xanthates** // ACS Omega – 2019 - V.4.,Is.7, – P. 11472−11480. DOI 10.1021/acsomega.9b00841 Q1.S1.

43. VorobyevS., Vishnyakova E., Likhatski M., Romanchenko S., Nemtsev I., Mikhlin Y. **Reactivity and chemical sintering of Carey Lea silver nanoparticles** // NANOMATERIALS. – 2019. – Vol. 9, Is.11 – № 1525; doi:10.3390/nano9111525 Q1. S1.

44. Yashnik S.A., Chikunov A.S., Taran O.P., Salnikov A.V., Parmon V.N. **Co(II, III)Hydroxides Supported on Zeolite Acting as an Efficient and Robust Catalyst for Catalytic Water Oxidation with Ru(bpy)(3)(3+)** // TOPICS IN CATALYSIS. **–** V. 62, Is. 5-6 . – P.439-455. Publ: JUN 2019. DOI: 10.1007/s11244-019-01158-1. Q2. S1

45. Zakirov R.A., Parfenov O.G.**Silicon Production via Reaction of Silicon Tetrachloride and Aluminum Subchloride** // METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B-PROCESS METALLURGY AND MATERIALS PROCESSING SCIENCE. – 2019 **–** V. 50, Is.5, - P. 2197-2204.Publ: OCT 2019. DOI: 10.1007/s11663-019-01653-6. Q2. S1.

В отечественных журналах:

46. Abramov A.A., Kulagina M.V., Gavrilova N.A., Semichenko E.S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. **Novel Derivatives of Adamantyl-substituted Quinolin-6-amines and Synthesis of Imidazo[4,5-f]quinolines Therefrom** // RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. – 2019. – V.55,№8. – P. 1234-1237. Publ: AUG 2019. DOI: 10.1134/S1070428019080256. Q4. S4.

47. Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Yu.N., Taran O.P., Lavrenov A.V., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. **Hydrogenation of abies wood and ethanol lignin by hydrogen in supercritical ethanol in the presence of bifunctional catalyst Pt/ZrO2 //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №4. – P. 550-561. DOI: 10.17516/1998-2836-0150.

48. Belousov O.V., Belousova N.V., Borisov R.V., Ryumin A.I. **Behavior of the Concentrate of Rare Platinum Metals in Autoclave Conditions** // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. – V.92, Is.2. - P. 186-190. Publ: FEB 2019. DOI: 10.1134/S1070427219020034. Q4. S3.

49. Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Grizan N.V. **Specific Features of Dissolution of Metallic Rhodium in Acid Oxidative Media under Hydrothermal Conditions** // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. – Publ. AUG 2019. - V. 92, Is 8. – P. 1102-1106 DOI 10.1134/S107042721908007X. Q4.S3.

50. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. **Deposition of gold (III) from hydrochloric acid solutions on carbon nanotubes under hydrothermal conditions //** Journal of

Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 4. – P. 494-502. DOI: 10.17516/1998-2836-0145.

51.Bragin V.I., Burdakova E.A., Kondrat'eva A.A., Plotnikova A.A., Baksheeva I.I. **Dressability of Old Gold-Bearing Tailings by Flotation** // JOURNAL OF MINING SCIENCE. – 2019.–V. 54.,№ 4. – P. 663-670. Publ: JUL 2019 DOI:10.1134/S106273911804447. Q4.S3.

52.Bragin V.I., Makarov V.A., Usmanova N.F., Samorodskii P.N., Lobastov B.M., Vashlaev A.I. **Mineralogical Examination of Gold Processing Plant Tailings** // JOURNAL OF MINING SCIENCE. - 2019.- V. 55,Is. 1. - P. 149-156. JAN 2019 DOI 10.1134/S1062739119015407Q4.S3.

53.Burmakina G.V., Verpikin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Nedelina T.S., Rubaylo A.I. **Redox properties of mononuclear dicarbonyl and carbonylphosphine rhodium (I) complexes containing β-diketonate ligands** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №3. – P. 413-422. DOI: 10.17516/1998-2836-0138.

54.Chernykh Ya.Yu., Vereshchagina T.A., Mazurova E.V., Parfenov V.A., Solovyev L.A., Vereshchagin S.N., Sharonova O.M. **Magnetic composite sorbents for trapping heavy metals from liquid waste and their immobilization in a mineral-like matrix** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №3. – P. 445-457. DOI: 10.17516/1998-2836-0141.

55.Dudnikov V.A., Kazak N.V., Orlov Y.S., Vereshchagin S.N., Gavrilkin S.Y., Tsvetkov A.Y., Gorev M.V., Veligzhanin A.A., Trigub A.L., Troyanchuk I.O., Ovchinnikov S.G. **Structural, Magnetic, and Thermodynamic Properties of Ordered and Disordered Cobaltite Gd0.1Sr0.9CoO3-δ** // JOURNAL OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL PHYSICS. – V.128, Is.4. - P. 630-640. Publ: APR 2019. DOI: 10.1134/S1063776119020171. Q3.S2.

56.Efimov V.V., Neupokoeva E.V., Peterson I.V., Lyubyashkin A.V., Suboch G.A. , Tovbis M.S. **Heterocyclization Reactions of Isonitroso beta-Diketones with Hydrazine Hydrate and Alkylhydrazines** // RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. - 2019. - V.55, №8. - P. 1081-1084. Publ: AUG 2019. DOI: 10.1134/S1070428019080037. Q4. S4.

57.Fetisova O. Yu., Mikova N. M., Chesnokov N. V. **A Kinetic Study of the Thermal Degradation of Fir and Aspen Ethanol Lignins** // KINETICS AND CATALYSIS. – V.60, Is.3. – P. 273-280. Publ: MAY 2019. DOI: 10.1134/S0023158419030054. Q4. S3.

58.Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Anshits A.G. **Narrow dispersed fractions of high-calcium fly ash produced from the pulverized combustion of Irsha-Borodinsky coal** // THERMAL ENGINEERING. – 2019. – V. 66. – No. 8. – P. 560-568. DOI: 10.1134/S0040601519080020.S2.

59.Fomenko E.V., Anshits N.N., Anshits A.G. **The Composition, Structure, and Helium Permeability of Glass-Crystalline Shells of Cenospheres** // GLASS PHYSICS AND CHEMISTRY. – V.45, Is.1. - P. 36-46. Publ: JAN 2019. DOI: 10.1134/S1087659619010024. Q4. S3.

60.Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N. **Optimization of the process of abies wood peroxide delignification in the medium "formic acid-**

water" in the presence of TiO2 catalyst // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 4. – P. 522-535. DOI: 10.17516/1998-2836-0148.

61.Grigorieva N.A., Fleitlikh I.Y., Pavlenko N.I. **Some features of the silver extraction from nitrate and chloride solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid disulfide**// TSVETNYE METALLY. - 2019. - №7. - P. 45-49. DOI:10.17580/tsm.2019.07.04.S2

62.Gromov N.V., Denisova M.N., Medvedeva T.B., Yatsenko D.A., Taran O.P. **The effect of mechanical activation and lignin impurities on the hydrolysis-dehydration of cellulose in the presence of sibunit-4 solid acidic carbon catalysts** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 3. – P. 434-444. DOI: 10.17516/1998-2836-0140.

63.Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Poluboyarov V.A., Taran O.P., Parmon V.N., Timofeeva M.N. **Self-propagating high-temperature synthesis of materials based on tungsten carbide for one-pot hydrolysishydrogenolysis of cellulose into ethylene glycol and 1,2-propylene glycol //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 2. – P. 269-281. DOI: 10.17516/1998-2836-0125.

64.Gudkova N.V., Kuzmin V.I., Kuzmin D.V., Leskiv M.N. **Formation of Mixed-Ligand Metal Salts in an Organic Phase During Cation-Exchange Extraction with Tetraphenylboronic Acid Salts** // Russian Journal of General Chemistry. – V.89, Is. 8. – P. 1653–1658. Publ: August 2019. DOI: 10.1134/S1070363219080176. Q4. S3.

65.Inzhevatkin E.V., Baron A.V., Maksimov N.G., Volkova M.B., Puzyr A.P., Bondar V.S., **EPR Spectrometric Estimation of the Distribution of Intravenously Injected Nanodiamonds in Mice** //BIOLOGY BULLETIN. – V.46, Is.3. - P. 277-283. Publ: MAY 2019. DOI: 10.1134/S1062359019020079. Q4. S2.

66.Ivanov I.P., Veprikova E.V., Chesnokov N.V. **Effect of conditions of carbon sorbents producing from abies bark on their structure and sorption properties //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №3. – P. 423-433. DOI: 10.17516/1998-2836-0139.

67.Karacharov A.A., Likhatski M.N. **A comparative study of features of sorption of n-buthylxanthate and dibuthyldixanthogen onto metallic supports and rutile using in situ atomic force spectroscopy //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 3. – P. 336-346. DOI: 10.17516/1998-2836-0131.

68.Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Morozov A.A., Smirnova M.A. **Synthesis and properties of biodegradable copolymers based on ε-caprolactam and α-angelicalactone //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №4. – P. 503-511. DOI: 10.17516/1998- 2836-0146.

69.Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Tarabanko N., Malyar Yu.N., Voronchikhin V.D. **Emulsion copolymerization of polyangelicalactone with styrene //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 2. – P. 261-268. DOI: 10.17516/1998- 2836-0124.

70.Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Chudina A.I., Malyar Y.N., Sychev V.V., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. **Hydrogenation of abies wood and ethanol-lignin by molecular hydrogen in supercritical ethanol over bifunctional RU/C catalyst** //

Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. - 2019. - №2. - P. 15–26. DOI: 10.14258/jcprm.2019025108. S4.

71.Kirik N.P., Anshits N.N., Rabchevskii E.V., Solov'ev L.A., Anshits A.G.**Effect of HF Modification on the Catalytic Properties of Ferrospheres in the Oxidative Coupling of Methane //** KINETICS AND CATALYSIS. – V.60, Is.2. – P. 196-204. Publ: MAR 2019.DOI: 10.1134/S0023158419020034. Q4. S3.

72.Knyazev Y.V., Shishkina N.N., Bayukov O.A., Kirik N.P., Solovyov L.A., Zhizhaev A.M., Rabchevsky E.V., Anshits A.G.**Cation Distribution in the Composite Materials of the $CaFe_2O_4$-Fe_2O_3 Series** // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. – V.60. Is.5. – P. 763-771. Publ: MAY 2019. DOI: 10.1134/S0022476619050081. Q4. S4.

73.Korobeinikov A.I., Kalyakin S.N. **Modeling of dissolution of weakly soluble salts in the presence of complexing agents, analysis** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 1. – P.87-100. DOI: 10.17516/1998-2836-0079.

74.Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Buryukin F.A., Kuznetsova L.I., Kamenskiy E.S., Kolesnikova S.M., **Thermal Dissolution of Coal in Industrial Solvents //** COKE AND CHEMISTRY– V.62, Is.1. – P.12-17. Publ: JAN 2019. DOI: 10.3103/S1068364X19010046. S3.

75.Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I., Polyakov B.V.,Kolesnikova S.M. **Effects of Calcium Compounds on Steam Gasification of Carbonized Brawn Coal //** SOLID FUEL CHEMISTRY. – 2019. – V. 53, Is.1. - P. 36–42. Publ: JAN 2019. DOI: 10.3103/S0361521919010038. Q4. S3.

76.Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Kolesnikova S.M., Kamenskiy E.S., Pavlenko N.I., Fetisova O.Y. **Thermal Dissolution of Different-Ranked Coals in the Anthracene Fraction of Coking Tar** // COKE AND CHEMISTRY. – V. 62, Is. 4. – P. 150-157. Publ:. APR 2019 DOI: 10.3103/S1068364X19040033.S3.

77.Kuznetsova S.A., Vasilyeva N.Yu., Drozd N.N., Mikhailenko M.A., Shakhtshneider T.P., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. **Sulfated derivativeso far abinogalactan and their anticoagul antactivity** // KHIMIYA RASTITEL'NOGO SYR'YA.– 2019.- №. 4. - P. 47–56. (in Russ.). DOI:10.14258/jcprm.2019044845. S4

78.Levdansky A.V., Kondrasenko A.A., Malyar Y.N., Levdansky V.A., Kuznetsov B.N. **Study of Organosolv Lignins by Methods of FTIR and NMR Spectroscopy //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry.– 2019. – V. 12, № 2. – P.201-220. DOI: 10.17516/1998-2836-0119.

79.Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Lutoshkin M.A. **Isolation and study of abies bark proanthocyanidins //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 4. – P. 604-613. DOI: 10.17516/1998-2836-0155.

80.Maksimov N.G., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Burmakina G.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. **EPR spectroscopy study of the radical cation cluster (η5 - C5H5)(CO)5ReFePt(μ3-C=CHPh)(η2 -Ph2P(CH2)2PPh2 //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №4. – P. 573-579. DOI: 10.17516/1998-2836-0152.

81.Maksimov N.G., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Burmakina G.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. EPR Spectroscopy Study of the Radical Cation Cluster (η^5-C_5H_5)$(CO)_5$ReFePt(μ3-C=CHPh)(η^2-$Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$) // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12. - № 4. – P. 573-579. DOI:10.17516/1998-2836-0152.

82.Malyar Yu.N., Sharypov V.I., Kazachenko A.S., Levdansky A.V. **Study of organosolv lignins using gel permeation chromatography and thermal analysis //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 1. – P.73-86. DOI: 10.17516/1998-2836-0109.

83.Markevich I. A., Drokin N. A., Selyutin G. E.**Impedance Spectroscopy Study of a Polymer Composite with Carbon Nanotubes in Contact with an Electrolyte** // TECHNICAL PHYSICS. – 2019. – V. 64, Is.9. - P. 1324-1329. Publ: SEP 2019. DOI: 10.1134/S1063784219090093. Q4. S3.

84.Mikova N. M., Skvortsova G. P., Mazurova E. V., Chesnokov N. V. **Influence Exerted by Cross-Linking Effect on Properties of Sorbents Produced from Aspen and Larch Bark** // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. - 2019. - V. 92., No. 10. -P. 1422−1431 DOI:10.1134/S1070427219100124. Q4. S3.

85.Morozov E.V., Buznik V.M., Bespalov A.S., Grashchenkov D.V. **Magnetic Resonance Imaging of Water Absorption by Highly Porous Ceramic Materials //** DOKLADY CHEMISTRY. – V. 484. – P. 44-47. DOI: 10.1134/S0012500819020058. Publ: aug 2019. Q4. S3.

86. Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Bondarenko G.N., Fetisova Y., Mazurova E.V., Kuznetsov P.N.**Formation of Zr-La-O Oxide Phases in the Thermochemical Transformation of Modified Zirconium Hydroxide** // GLASS AND CERAMICS. – V.73, Is.3-4. - P. 137-141. DOI: 10.1007/s10717-019-00150-1. JUL 2019. Q4. S3.

87.Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Kaskevich E.S., Kuznetsov P.N., Mikhlin Yu.L. **Effect of Reduction on the State of the Surface Layer and Catalytic Properties of Pt/WO42-/ZrO2 in the Hydroisomerization of an n-Heptane-Benzene Mixture** // PETROLEUM CHEMISTRY. - 2019.-V. 59, No. 9. - P. 994-1000. DOI:10.1134/S0965544119090135. Q3. S3.

88.Patrusheva T. N., Kirik S.D., Mikhlin Y.L., Khol'kin A.I. **Structural Study of Li–Fe–P–O Powder Synthesized by the Extraction-Pyrolytic Method** // THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING. – 2019. – V. 53, Is. 4. – P. 615-619. Publ: JUL 2019. DOI: 10.1134/S0040579519040055. Q4. S2.

89.Pikurova E.V., Saikova S.V., Chistyakov D.I., Korol'kova I.V., Samoilo A.S. **Synthesis of hybrid organo-inorganic materials based on α-$Ni(OH)_2$ //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 1. – P. 31-41. DOI: 10.17516/1998-2836-0106.

90.Povarov I.G., Shilenkov N.A., Neupokoeva E.V., Peterson I.V., Suboch G.A., Lubyashkin A.V., Tovbis M.S. **New sulfamides based on 1-izopropil-3-α-naftyl-5-methoxymethyl-4-aminopyrazole and determination of their structure** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №3. – P.405-412. DOI: 10.17516/1998-2836-0137.

91.Povarov I.G., Shilenkov N.A., Peterson I.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. **Synthesis of Dialkyl 5-Amino-2-hydroxy-4,6-dimethylisophthalates and Their Sulfonylation** // RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. – 2019. – V. 55. – Is. 5. P. 730–733. DOI: 10.1134/S1070428019050269 . Q4. S4.

92.Purevsuren B., Batbileg S., Kuznetsova L.I., Batkhishig D., Namkhainorov G., Battsetseg M., Narangirel G., Kuznetsov P.N. **Properties of Coal from the Bayantig Deposit in**

Mongolia and Semicoking Products // SOLID FUEL CHEMISTRY. – V.53, Is.2. - P.65-70. Publ: MAR 2019. DOI: 10.3103/S0361521919020101. Q4. S3.

93.Rogovenko E.S., Kushnerova O.A., Fomenko E.V. **Characteristics of the narrow fractions of fly ash microspheres as the basis of light-weight high-strength materials //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 2. – P. DOI: 10.17516/1998-2836-0123.

94.Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Mikhlin Yu.L. **Electrochemical behavior of palladiumcontaining nanoparticles on a carbon electrode in hydrochloric acid solutions //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 1. – P. 42-53. DOI: 10.17516/1998-2836-0107.

95.Saikova S.V., Kirshneva E.A., Panteleeva M.V., Pikurova E.V., Evsevskaya N.P. **Production of Gadolinium Iron Garnet by Anion Exchange resin Precipitation** // RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY. - 2019. – V. 64, Is. 10. - P. 1191–1198 DOI: 10.1134/S0036023619100127 Q4. S3.

96.Saykova, S.V., Panteleeva, M.V., Saykova, D.I. **Cation exchange processing of buruktal oxidized nickel ore autoclave solutions** // TSVETNYE METALLY. - 2019. - №9. - P. 11-16. DOI: 10.17580/tsm.2019.09.02. S2.

97.SharonovaO.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. **The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material** // MAGAZINE OF CIVIL ENGINEERING. – 2019. – V. 91. – I. 7. DOI: 10.18720/MCE.91.6.S1**.**

98.Stovbun S. V., Zanin A. M., Skoblin A. A., Tregubova M. A., Tverdislov V. A., Taran O. P., Parmon V. N.**Formation of Chiral and Supercoiled Structures in Photoinduced Formose Reaction in the de novo Model //** RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B. – V. 13, № 3. – P. 486-501. Publ: MAY 2019. DOI: 10.1134/S1990793119020222. Q4. S4.

99.Strakhovenko V.D., Ovdina E.A., Malov G.I., Yermolaeva N.I., Zarubina E.Y., Taran O.P., Boltenkov V.V. **Genesis of Organomineral Deposits in Lakes of the Central Part of the Baraba Lowland (South of West Siberia)**// RUSSIAN GEOLOGY AND GEOPHYSICS. – V.60, Is.9. – P. 978-989. Publ: SEP 2019. DOI: 10.15372/RGG2019093. Q4. S1.

100.Tambasov I.A., Volochaev M.N., Voronin, A.S., Evsevskaya N.P., Masyugin A.N., Aleksandrovskii A.S., Smolyarova T.E., Nemtsev I. V., Lyashchenko S.A., Bondarenko G.N., Tambasova E.V. **Structural, Optical, and Thermoelectric Properties of the ZnO:Al Films Synthesized by Atomic Layer Deposition** // PHYSICS OF THE SOLID STATE. – V. 61, Is. 10 – P. 1904-1909. Publ: OCT. 2019 DOI: 10.1134/S1063783419100354. Q4. S3.

101.Tsyganova S.I., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu.**The effect of** long **exposure of birch, aspen and pine sawdust in water on yield and specific surface area of the carbon product** // KHIMIYA RASTITEL'NOGO SYR'YA. - 2019. - № 3. - P. 33 -40. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034753. S4.

102.Vashlaev I.I., Mikhailov A.G., Kharitonova M.Y., Sviridova M.L. **Vertical Zonality of Nonferrous Metal Salt Settling-Down on Evaporation Barrier** // JOURNAL OF MINING SCIENCE. - 2019.-V.55, Is.1. - P. 134-141. Publ: JAN 2019 DOI 10.1134/S1062739119015383. Q4. S3.

103. Veprikova E.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. **Structure and sorption properties of porous carbon sorbents from aspen bark** // KHIMIYA RASTITEL'NOGO SYR'YA. - 2019. - №3. - P. 325-333.(in Russ.). DOI 10.14258/jcprm.2019035180.

104. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Chernykh Ya.Yu., Fomenko E.V., Mazurova E.V., Vereshchagin S.N., Bondarenko G.N. **Preparation and properties of Zr-bearing sorption materials based on coal fly ash microspheres** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 3. – P. 347-363. DOI: 10.17516/1998-2836-0132.

105. Yatsenkova O.V., Novikova S.A., Skripnikov A.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N. **The investigation of the stability of solid acid catalysts in the process of larch arabinogalactan hydrolysis in aqueous medium //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 2. – P.282-295. DOI: 10.17516/1998-2836-0126.

106. Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N. **Study of regularities and optimization of the process of fir wood peroxide delignification in the medium of "acetic acid – water" in the presence of sulfuric acid catalyst //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 4. – P. 590-603. DOI: 10.17516/1998-2836-0154.

107. Yumashev V.V., Kirik N.P., Shishkina N.N., Knyazev Yu.V., Zhizhaev A.M., Solovyov L.A. **Composition, structure and reduction reactivity of composite materials of the α-Fe_2O_3–$CaFe_2O_4$ system by hydrogen** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, № 1. – P. 54-72. DOI: 10.17516/1998-2836-0108.

108. Zaitseva Yu.N., Novikova S.A., Parfenov V.A., Vyatkin, A.S., Ryzhkov I.I. **Synthesis and electrochemical properties of CMK3 with particles of nickel, cobalt and copper** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2019. – V. 12, №3. – P.395-404. DOI: 10.17516/1998-2836-0136.

109. Zhereb V.P., Bermeshev T.V., Kargin Y.F., Mazurova E.V., Denisov V.M. **Phase Composition and Microstructure of Crystallization Products of Molten Bi_2O_3. GeO_2 under Various Cooling Conditions** // INORGANIC MATERIALS. – V.55, Is.7. - P. 737-747. JUL 2019. DOI: 10.1134/S0020168519060165. Q4. S2.

Статьи в отечественных журналах, реферируемых в РИНЦ (ВАК)

110. Stefanovskiy V.M., Morozov E.V., Bouznik V.M. **Study of ground pork thawing dynamics using magnetic resonance imaging** // Theory and practice of meat processing. – 2019. – V. 4. - № 1. – P. 17-20. DOI: 10.21323/2414-438X-2019-4-1-17-20.

111. Белых Л. Б., Стеренчук Т. П., Скрипов Н. И., Акимов В. В., Таусон В. Л., Романченко А. С., Гвоздовская К. Л., Санжиева С. Б., Шмидт Ф. К**. Влияние состояния поверхностного слоя на свойства Pd–P-катализаторов в гидрировании алкилантрахинонов** // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 6. - С. 788–79 DOI: 10.1134/S0453881119060030.

112. Бурюкин Ф.А., Сафин В.А., Кузнецов П.Н., Косицына С.С., Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Исмагилов З.Р. **Сравнительный анализ свойств экстрактивных и каменноугольных пеков** // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. - №6. – С.568-575. DOI: 10.15372/KhUR2019175.

113.Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Чесноков Н.В. **Кинетическое исследование термического разложения низкометаморфизированных углей Монголии и Тывы** // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. - №6. – С.677-684.DOI: 10.15372/KhUR2019190.

114.Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. **Получение пористых материалов различного назначения из луба коры березы**// Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. - №5. – С.453-459DOI: 10.15372/KhUR2019159.

115.Еремина А.О., Рудковский А.В., Соболев А.А., Таран О.П., Чесноков Н.В. **Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов** // Вестник Томского государственного университета. Химия. - 2019. -№ 14. - С. 65-78. 10.17223/24135542/14/5.

116.Зашихин А.В., Свиридова М.Л. **Выщелачивание золота гуминовыми препаратами** // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019. - №4. - С. 151-156. DOI: 10.15372/FTPRPI20190416.

117.Калягин Г.А., Корниенко В.Л. **Влияние электрического тока на смачиваемость водными растворами углеродсодержащих газодиффузионных электродов и изменение их емкостных характеристик** // Электрохимия. – 2019. – Т.55., № 2. – Р.239-244.DOI: 10.1134/S0424857018130273.

118.Михайлов А.Г., Харитонова М.Ю., Вашлаев И.И., Свиридова М.Л. **Влагоудерживающие свойства пород при восходящем капиллярном выщелачивании** // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2019.- №4. - С. 166-173. DOI: 10.15372/FTPRPI20190418.

119.Набережнов А.А., Стукова Е.В., Алексеева О.А., Новикова С.А., Franz A**. Эффекты, связанные с ограниченной геометрией, в нанокомпозитах на основе мезопористых матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15, содержащих наночастицы нитрита натрия** // Журнал технической физики. – 2019 – Т.89, В.12. – С.1965-1970. DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48497.207-19.

120.Старков А.К., Верещагин С.Н., Кожуховская Г.А. **Изучение термической устойчивости препаратов, полученных на основе взаимодействия цис-дихлородиамминплатины(II) и цис-диамин(циклобутан-1,1–дикарбоксилат-O,O`)платины(II) с арабиногалактаном и их смесей** // Международный научно-исследовательский журнал (Research Journal of International Studies) – 2019. - №11 (89). - Часть 1. - С.111-118. DOI: 10.23670/IRJ.2019.89.11.020

Публикации докладов и тезисов докладов на конференциях

Proceedings Paper (WoS, Scopus)

1.Igumenov A.Yu., Parshin A.S., Kanzychakova V.O., Andryschenko T.A., Demin A.M., Mikhlin Yu.L., Pchelyakov O.P., Zhigalov V.S. **Factor analysis of inelastic electron scattering cross section spectra of FeSi2** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. XX International Scientific Conference Reshetnev Readings. – 2019. – V. 467. – P. 012010, 1-5. doi:10.1088/1757-899X/467/1/012010. *WoS*

2.Lelekov A.T., Evsevskaya N.P., Kovalev I.V., Zelenkov P.V., Brezitskaya V.V. **Chemical method of creation of effective Ni63 radiation source for betavoltaic converters.** // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Т.1399. – Код 022056. DOI:10.1088/1742-6596/1399/2/022056WoS в базе на 05.02.2020 №1272

3.Makarova S.V., Bulina N.V., Chaikina M.V., Solovyov L.A. **Crystal structure of lanthanum-silicate co-substituted apatite obtained by the mechanochemical synthesis** // Materials Today: Proceedings. – 2019. – V. 12., Part 1. – P. 61-65. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.03.064. Publ:2019. 5th International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies (FBMT) Russian Acad Sci, Serbian Branch, Inst Solid State Chem & Mechanochemistry, Novosibirsk, RUSSIA JUN 25-28, 2018 WoS

4.Mikhlin Yu.L., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Karacharov A.A., Likhatski M.N., Tomashevich Ye.V., Saikova S.V. **Insights into nanoscale phenomena on the sulfide mineral surfaces related to flotation and leaching** // IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress. 2019, P. 1542-1551. 29th International Mineral Processing Congress, IMPC 2018; Moscow; Russian Federation; 17 September 2018 до 21 September 2018; Код 142834. *Scopus*

5.Myz S.A., Mikhailovskaya A.V., Mikhailenko M.A., Bulina N.V., Kuznetsova S.A., Shakhtshneider T.P. **New crystalline betulin-based materials: improving betulin solubility via cocrystal formation //** Materials Today: Proceedings. 2019. - N 12. P. 82-85. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.03.069. WoS

6. Saikova S.V., Evsevskaya N.P., Lelekov A.T., Kovalev I.V., Zelenkov P.V., Brezitskaya V.V. **Chemical nickel plating on a SiO_2 film of the silicon betavoltaic converter active window** // Journal of Physics: Conference Series. 2019. – Т.1399. – №5. - Код 055090. – Опубл.:декабрь 2019. DOI:10.1088 / 1755-1315 / 274/1/011001. WoS в базе на 05.02.2020 №1272

7.Shakhtshneider T.P., Mikhailenko M.A., Drebushchak V.A., Drebushchak T.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A. **Effect of ball-milling on the formation of betulin and betulin diacetate composites with polyethylene glycol** // Materials Today: Proceedings. - 2019. - N 12. - P. 78–81. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.03.068.

8.Smolyarov K.T., Volkov N.V., Matsulev A.N. and Kondrasenko A.A**. The comparative analysis of the solid-state 31P NMR spectra of Re-Pt vinylidene complexes** // J. Phys.: Conf. Ser. 1399 (2019) 022028, DOI:10.1088/1742-6596/1399/2/022028 International Scientific Conference "Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering – APITECH-2019", 25–27 September 2019, Krasnoyarsk, Russian Federation. Accepted papers received: 4 November 2019. Published online: 5 December 2019WoS вбазена 05.02.2020 №1272

9.Zotin A., Simonov K., Matsulev A., Kurako M. **Evaluation of gravitational anomalies in the areas of strongest earthquakes by satellite measurements GRACE** // Procedia Computer Science. – 2019. V. 159. – P. 1642-1651. Elsevier. DOI:10.1016/j.procs.2019.09.334/ WoS вбазена 05.02.2020 № 147

10.Zamay T., Starkov A., Zamay G., Zukov R., Krat A. **Reducing cisplatin toxicity by combining it with arabinogalactan and aptamers for an effective targeted delivery of to the tumor** // *1st International Conference "Aptamers in Russia 2019* // Molecular Therapy - Nucleic Acids. - 2019. - V.17. - № S1. - P.24. DOI: 10.1016/j.omtn.2019.07.010 WoS вбазена 05.02.2020 отсутствует № S1

11.Filimonenko I.V., Moskvina A.V., Likhacheva T.P., Kharitonova M.Y. **Formation of approaches to the value added distribution in industrial clusters** // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 666 (2019), 012049 DOI:10.1088/1757-899X/666/1/012049 WoS вбазена 05.02.2020 №546

12.Moskalev A.K., Lugovaya K.S., Kharitonova M.Y. **Quality management in op-timizing software product profile** // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, vol. 666 (2019), 012062 IOP Publishing DOI:10.1088/1757-899X/666/1/012062 *Scopus*WoS вбазена 05.02.2020 №546

Доклады и тезисы докладов в сборниках конференций

13.Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Sharypov V.I., Lavrenov A.V., Kuznetsov B.N. **Influence of Borate-Containing Alumina Catalysts on the Conversion of Ethanol-Lignin from Pine Wood in a Supercritical Ethanol** // Book of Abstr. XI Int. Conf. Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI). Sochi, Krasnodar region, Russia. October 7-11, 2019. P. 338-339.

14.Gromov N.V., Taran O.P., Medvedeva T.B., Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Sorokina K.N., Parmon V.N. One-**pot hydrolysis-oxidation of starch to formic acid in the presence of soluble and solid heteropolyacids**// Book of Abstr. 5th Int. Cogressf. on Catalysis for Biorefinery (CatBior 2019). Turku Abo, Finland. 23-27 September 2019. C. 36.

15.Karacharov A., Likhatski M., Mikhlin Yu. **Studies on the formation conditions of surface gaseous nano and microstructures and their effect on the wetting properties of the surface** // In Book of abstracts. IV International conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures – Yaroslavl, Russia, 26-29 August, 2019. P.35.

16.Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Chudina A.I., Malyar Y.N., Sychev V.V., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. **Hydrogenation of abies wood and ethanol-lignin to liquid biofuels in supercritical ethanol over bifunctional RU/C catalyst** // Book of Abstr. V Int. Conf. Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals: Fifth International Conference (CRS-5), Agios Nikolaos, Crete, Greece, September 2-6, 2019. P. 73-74.

17.Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Miroshnikova A.V., Yakovlev V.A., Djakovitch L. **Catalytic processing of native and organosolv lignins of aspen-wood to liquid biofuels in supercritical ethanol**// Book of Abstr. V Int. Conf. Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals: Fifth International Conference (CRS-5), Agios Nikolaos, Crete, Greece, September 2-6, 2019. P. 53-54.

18.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Djakovitch L., Rataboul F. **Kinetic studies and optimization of heterogeneous catalytic oxidation processes for the green biorefinery of wood** // Book of Abstr. XI Int. Conf. Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI). Sochi, Krasnodar region, Russia. October 7-11, 2019. P. 66-67.

19.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Djakovitch L., Rataboul F. **Processes of heterogeneous catalytic oxidation for the production of chemicals from wood biomass** // Book of Abstr. 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8). Bangkok, Thailand, August 4-7 2019. P. 159. S5-070-1415.

20.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Yatsenkova O.V., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Djakovitch L. **Development of Green Biorefinery of Birch Wood and Larch Wood Based on the Use of Solid Catalysts** // Book of Abstr. 5th Int. Congress on Catalysis for Biorefinery (CatBior 2019). Turku Abo, Finland. 23-27 September 2019. C. 75.

21.Kuznetsov B.N., Taran O.P., Chesnokov N.V. **New approaches to the green biorefinery of wood based on the catalytic fractionation processes** // Book of Abstr. XXI Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Saint-Petersburg, September 9–13 2019. V. 4. P. 38.

22.Likhatski M., Karacharov A., Mikhlin Yu. **On the effect of gas nanostructures and surface topography on the wettability of materials** // In: Book of Abstracts of IV International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures, Yaroslavl, Russia, 26-29 August, 2019. P.33.

23.Mikhlin Yuri, Nasluzov Vladimir, Shor Alexei, Tomashevich Yevgeny, Romanchenko Alexander, Ivaneeva Anastasya. **Metal-deficient "polysulfide" surfaces of metal sulfides: DFT and spectroscopic studies** // IVC-21, Malmo, Sweden, July 1-5 2019. Abstracts 2182-A-1902.

24.Peterson I. V., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I. **Adamantyl derivatives 1,2-; 1,3- and 1,4-dihydroxynaphthalenes** // Markovnikov congress on organic chemistry. Moscow-Kazan. 21-28 June 2019. Book of abstracts. P. 250.

25.Peterson I. V., Kondrasenko A. A., Rubaylo A. I. **Synthesis of Adamantyl derivatives of various naphthalenediols** // XI International conference on chemistry for young scientists - "Mendeleev 2019". Saint-Petersburg. 9-13 September 2019. Book of abstracts. P. 318.

26.Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.U., Karpov D.V. Saikova D.I. **Synthesis and characterization of gold-iron-non-ferrous metal (cobalt, copper, nickel) composite magnetic nanoparticles** // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2a: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019. – P. 94.

27.Smolyarov K.T., Matsulev A.N., Kondrasenko A.A. **Investigation of Re-Pt vinylidene complex Cp(CO)2RePt(m-C=CHPh)(PPh3)2 by solid-state NMR**// "SPINUS 2019 - Magnetic resonance and its applications". 16th International School-Conference. Saint-Petersburg. 31 March – 5 April 5 2019. P. 268.

28.Sychev V.V., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Volochaev M.N., Taran O.P. **Levulinic acid hydrogenation into γ-Valerolactone over Ru/C catalysts** // Book of Abstr. XI Int. Conf. Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI). Sochi, Krasnodar region, Russia. October 7-11, 2019. P. 384-385.

29.Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P. **On the nature of interaction between cellulose and solid acid catalysts of hydrolysis** / Book of Abstr. 5th Int. Cogressf. on Catalysis for Biorefinery (CatBior 2019). Turku Abo, Finland, 23-27 September 2019, C. 117.

30.Taran O.P., Chikunov A.S., Shashkov M.V. **Catalytic Hydrogenolysis of Ethanol-Lignine in Supercritical Ethanol over Bifunctional Solid Catalysts. The Influence of the Catalyst Nature and a Reducing Agent** // Book of Abstr. 5th Int. Congress on Catalysis for Biorefinery (CatBior 2019). Turku Abo, Finland. 23-27 September 2019. C. 121.

31.Taran O.P., Chikunov A.S., Yashnik S.A., Parmon V.N. **Fe(III), Co(III) and Cu (II) catalysts supported on zeolite matrix for effective water oxidation to dioxygen by Ru(bpy)33+**// Book of Abstr. 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8). Bangkok, Thailand, August 4-7 2019. P. 259. S6-056-0945.

32.Taran O.P., Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Sorokina K.N., Parmon V.N. **Hydrolysis-oxidation of starch to formic acid with soluble and solid heteropolyacid catalysts** // Book of Abstr. V Int. Conf. Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals: Fifth International Conference (CRS-5), Agios Nikolaos, Crete, Greece, September 2-6, 2019. P. 188-189.

33.Taran O.P., Timofeeva M.N., Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Parmon V.N. **Hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol and propylene glycol over bifunctional catalysts** // Book of Abstr. V Int. Conf. Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals: Fifth International Conference (CRS-5), Agios Nikolaos, Crete, Greece, September 2-6, 2019. P. 81-82.

34.Taran O.P., Timofeeva M.N., Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Poluboyarov V.A., Parmon V.N. **Self-propagating high-temperature synthesis of materials based on tungsten carbide for one-pot hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose into ethylene glycol and 1,2-propylene glycol** // Book of Abstr. 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8). Bangkok, Thailand, August 4-7 2019. P. 314. S6-100-1430.

35.Taran O.P., Yashnik S.A., Boltenkov V.V., Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Babushkin D.E., Parmon V.N. **Formic acid production via methane peroxide oxidation over oxalic acid activated Fe-MFI catalysts. Mechanistic insights**// Book of Abstr. XI Int. Conf. Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI). Sochi, Krasnodar region, Russia. October 7-11, 2019. P. 108-109.

36.Yashnik S.A., Taran O.P., Boltenkov V., Parmon V.N. **Methane Oxidation by H2O2 over Different Cu-Species of Cu-ZSM-5 Catalysts**. Book of Abstr. XI Int. Conf. Mechanisms of catalytic reactions (MCR-XI). Sochi, Krasnodar region, Russia. October 7-11, 2019. P. 392-393.

37.АвидБ., ПурэвсурэнБ., КузнецовП.Н., ПерминовН., ФетисоваО., НаумоваС. **Сравнительнаяактивностьуглейрядаметаморфизмаместорождений Монголии и России в процессах термического разложения и терморастворения** // VIII Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углехимия и Экология Кузбасса».г. Кемерово. 6-10 октября 2019 г. – С. 10.

38.Акименко А.А., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Вязовой О.Н., Грабчак Э.Ф., Гризан Н.В. **Исследование коррозионной устойчивости титана в солянокислых растворах аффинажного производства**// Сборник тезисов докладов XXII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – 2019. – С.63.

39.Белоусов О.В., Гризан Н.В., Борисов Р.В., Рюмин А.И., Белоусова Н.В., Лобанова О.Н **Выщелачивание неблагородных элементов из бедных промпродуктов аффинажного производства** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 914-917.

40.Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Бондаренко Г.Н., Королькова И.В., Мазурова Е.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. **Физико-химические свойства композитного материала на основе гидрофосфата кальция и подложки из коры осины** // Сб. трудов XIВсероссийской научной конференции с международным участием «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар, 27 – 31 мая 2019 г., С. 49.

41.Белаш М.Ю.,. Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. **Физико-химические свойства композитного материала на основе гидрофосфата кальция и подложки из коры осины** // Сб. трудов конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН, 4 апреля 2019 г. – Красноярск, 2019., С. 8 – 12.

42.Болтенков В.В., Громов Н.В., Медведева Т.Б., Фролова А.С., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. **Гидролиз-восстановление целлюлозы в сорбитол в присутствии Ru-содержащих катализаторов** // Тезисы VII Международной научно-технической конференции "Альтернативные источники сырья и топлива" (АИСТ-2019) , 28-30 мая 2019, С. 61.

43.Болтенков В.В., Таран О.П., Яшник С.А., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. **Исследование механизмов селективного окисления метана пероксидом водорода на Fe- и Cu-содержащих цеолитах при различной кислотност**и // Тезисы VII Международной научно-технической конференции "Альтернативные источники сырья и топлива" (АИСТ-2019) , 28-30 мая 2019, С. 33.

44.Болтенков В.В., Таран О.П., Яшник С.А., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. **Исследование механизма пероксидного метана на Cu-содержащих цеолитах типа ZSM-5 при варьировании кислотности реакционной среды** // Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 18.

45.Борисов Р.В. **Особенности поведения концентрата металлов-спутников платины в гидротермальных условиях** // Материалы Конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН – 4 апреля 2019 – С.12-15

46.Борисов Р.В., Брагин В.И., Жижаев А.М., Плотникова А.А**. Формы нахождения золота и особенности восстановления Au(III) компонентами хвостов золотоизвлекательной фабрики** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 798-803.

47.Боровкова В.С., Маляр Ю.Н., Васильева Н.Ю. **Синтез новых азопроизводных этаноллигнинов пихты и изучение их фотохимических свойств**. Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск. - С.44.

48.Бузник В.М., Морозов Е.В. **Возможности и перспективы магнитно-резонансной томографии в изучении композиционных материалов** // Тезисы докладов 3й Всероссийской конференции «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам». Новосибирск, 1-5 октября 2019, С.2.

49.Бурюкин Ф.А., Сафин В.А., Кузнецов П.Н., Косицина С.С., Обухова А.В., Кузнецова Л.И. **Сравнительный анализ свойств экстракционных и каменноугольных**

пеков// VIII Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углехимия и Экология Кузбасса». г. Кемерово. 6-10 октября 2019 г. — С. 10.

50.Вигуль Д. О., Тарабанько Н. В., Кайгородов К. Л., Смирнова М. А., Тарабанько В. Е. **Влияние гемицеллюлоз на процесс окислительной переработки древесины в ванилин и целлюлозу** // Сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения», Красноярск, 2-4 сентября 2019 г., С. 281-284.

51.Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько Н.В. **Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины в ванилин и целлюлозу** // Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск. С. 34.

52.Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л. **Влияние реакционных условий на синтез высококонцентрированных золей серебра Кери Ли** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 969-977.

53.Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Михлин Ю.Л. **Влияния реакционных условий на синтез высокостабильных наночастиц серебра Кери Ли** // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – С-Петербург, 9-13сентября 2019 г. – Сборник тезисов в 6 т. – Т.2б. – С. 129.

54.Громов Н.В., Медведева Т.Б., Родикова Ю.А., Жижина Е.Г., Таран О.П., Пармон В.Н. **Гидролиз-окисление крахмала в муравьиную кислоту в присутствии твердых катализаторов на основе солей гетерополикислот //** Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 16.

55.Замай Т.Н., Старков А.К., Коловская О.С, Инжеваткин Е.В., Замай Г.С., Титова Н.М., Пац Ю.С., Кичкайло А.С. **Механизм противоопухолевого эффекта комплекса арабиногалактана с платиной** // Тезисы международной конференции 20-24 мая 2019 г. «Рецепторы и внутриклеточная сигнализация». Сборник статей под редакцией В.П.Зинченко, А.В. Бережнова, Том 2., стр 785-789. Пушкино. 2019.

56.Иванеева А.Д. **Исследование наночастиц CuS, полученных в водном раство**ре // Материалы Конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН – 4 апреля 2019 – С.20-23.

57.Ильгамов Д.Р., Кузнецов П.Н. **Получение альтернативных пеков путём совместной переработки угля и нефтяных остатков** // IX Региональная научно-техническая конференция молодых специалистов ООО «РН-Ванкор». 26 марта 2019 г.

58.Казаченко А.С., Cabral C., Fongarland P., Кузнецов Б.Н., DjakovitchL. **Окислительная аэробная деполимеризация крафт лигнина, этаноллигнина пихты и осины в щелочной среде** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск.

59.Казаченко А.С., Маляр Ю.Н., Сычев В.В. **Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункционального катализатора Ru/C**// Сб. тр. конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, 4 апреля 2019. С. 24-28.

60.Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Тарабанько Н.В. **Получение биодеградируемых полимеров эмульсионной сополимеризацией полиангеликалактона и стирола** // Сб. тез.докл.VI Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, 20-24 мая 2019 г. С. 180.

61.Калякин С.Н., В.И. Кузьмин, М.А. Мулагалеева **Схема экстракционных каскадов разделения РЗМ с применением бинарных экстрагентов** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 1003-1004.

62.Карачаров А.А., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. **Изучение условий образования поверхностных газовых нано- и микроструктур и их влияние на водо- и льдорепеллентные свойства поверхностей** // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – С-Петербург, 9-13сентября 2019 г. – Сборник тезисов в 6 т. – Т.2б. – С. 232 .

63.Карачаров А.А., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. **Сравнительное исследование особенностей сорбции н-бутилксантогената и дибутилдиксантогена на металлические и оксидные подложки с применением комплекса insitu методов** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 773-781.

64.Коробейников А.И. **Новые итерационные алгоритмы расчета химических равновесий** // Материалы Конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН – 4 апреля 2019 – С. 29-31.

65.Кузнецов Б.Н. **Новые методы каталитической переработки древесного лигнина в химические продукты** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск.

66.Кузьмин В.И., Лескив М.Н. **Исследование процесса извлечения и разделения Cd и Niбинарными экстрагентами на основе CYANEX 301** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 872-876.

67.Кутихина Е.А. **Гидротермальный синтез Zr-содержащих сорбентов и минералоподобных матриц на основе микросфер летучих зол** // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН, 4 апреля 2019 г., г. Красноярск.

68.Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. **Гидротермальный синтез каркасных алюмосиликатов на основе микросфер летучих зол как способ иммобилизации 137Cs в минералоподобной форме** // Тезисы XXI

Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 9-13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург.

69.Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. **Получение и свойства композитных Zr-содержащих сорбентов на основе микросфер летучих зол** // Тезисы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 9-13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург.

70.Левданский А.В., Кондрасенко А.А. **Изучение этаноллигнинов пихты и осины методом 2D ЯМР** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск

71.Левданский А.В., Кондрасенко А.А. **Изучение этаноллигнинов, выделенных из древесины пихты и осины, методом 2DHSQC ЯМР спектроскопии**. Сб. тр. конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, 4 апреля 2019. С. 36-40.

72.Лутошкин М.А. **Изучение реакции теломеризации 1,3-бутадиеном различных видов лигнинов с использованием метода 31P-ЯМР спектроскопии**// Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск.

73.Маляр Ю.Н., Васильева Н.Ю. **Разработка метода сульфатирования древесных этаноллигнинов с использованием хлорсульфоновой кислоты** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск. - С.24.

74.Машкова Д.А., Васильева Н.Ю., Маляр Ю.Н. **Исследование фотоизомеризации синтезированных азопроизводных этаноллигнинов осины** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск. - С. 49.

75.Медведева Т.Б., Громов Н.В., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. **Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама для получения этилен- и 1,2-пропиленгликолей**// Тезисы VII Международной научно-технической конференции "Альтернативные источники сырья и топлива" (АИСТ-2019) , 28-30 мая 2019, С. 66.

76.Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. **Гидролиз-гидрогенолиз целлюлозы в этилен – и 1,2-пропиленгликоли в присутствии каталитических систем на основе карбидов вольфрама (I**) // Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 22.

77.Медведева Т.Б., Громов Н.В., Тимофеева М.Н., Таран О.П., Пармон В.Н. **Гидролиз-восстановление целлюлозы до сорбитола в присутствии Ru-содержащих катализаторов** // Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 50.

78.Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Таран О.П., Лавренов А.В., Кузнецов Б.Н. **Гидрирование этаноллигнина древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола в присутствии сульфатированных катализаторов SO_4^{2-}–ZrO_2–Al_2O_3 и Pt/SO_4^{2-}–ZrO_2–Al_2O_3 //** Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 29.

79.Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Таран О.П. **Исследование влияния сульфатированных катализаторов ZrO_2 и Pt/ZrO_2 на гидрирование этаноллигнина лиственницы в среде сверхкритического этанола**. Сб. тр. конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, 4 апреля 2019. С. 40-43.

80.Михлин Ю.Л., Воробьев С.А., Лихацкий М.Н., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Зинина В.Ю., Кох К.А., Пальянова Г.А. **Особенности химической связи в халькогенидах золота и серебра по данным РФЭС И AgL3-XANES** // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием (Воронеж, 1-4 октября 2019 г.) Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2019. – 171 с. - С. 128.

81.Михлин Ю.Л., Иванеева А.Д., Лихацкий М.Н., Воробьев С.А., Романченко А.С. **Изучение золей и наночастиц сульфида меди методами РФЭС, XAFS и оптической спектроскопии** // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием (Воронеж, 1-4 октября 2019 г.) Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2019. – 171 с. – С. 51.

82.Михлин Ю.Л., Лихацкий М.Н., Щербанюк А.М., Анциферова С.А., Маркосян С.М. **Изучение влияния поверхностных газовых наноструктур на смачивание сульфидных минералов и флотацию (на примере Горевской Pb-Zn руды)** // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья (Плаксинские чтения-2019): Матер. Междунар. совещания. Иркутск, 9-14 сент. 2019 г. - Изд-во ООО «Репроцентр А1» Иркутск: 2019. Изд-во ООО «Репроцентр А1» Иркутск: 2019 – 467 с. - С.144-147.

83.Михлин Ю.Л., Наслузов В.А., Шор А.М., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Иванеева А.Д., Воробьев С.А. **«Слоистая» структура, свойства и реакционная способность окисленной поверхности сульфидов металлов** // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – С-Петербург, 9-13сентября 2019 г. – Сборник тезисов в 6 т. – Т.3. – С.81.

84.Наумова С.А., Обухова А.В., Кузнецова Л.И. **Структурные и каталитические свойства Pt/WOX/ZrO2, промотированного катионами лантана** // Третья школа молодых ученых. Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы г. Красноярск, 1-4 октября 2019 г. - С. 37.

85. Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Поляков Б.В., Кузнецов П.Н. **Формирование метастабильных оксидных фаз на основе ZrO_2, модифицированного катионами La^{3+}** // Материалы VМеждународной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», г. Новосибирск, 16–18 мая 2019 г. – С. 8-9.

86. Петерсон И. В., Кондрасенко А. А., Рубайло А. И. **Адамнтильные производные различных нафталиндиолов** // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019. Сборник тезисов. Том 1. 1 секция. С. 263.

87.Пикурова Е.В. **Синтез нанодисперсных кобальтсодержащих порошков методом сольвотермического разложения в углеводородных маслах интеркалированного α-Co(OH)2** // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, 1 - 4 октября 2019 г. // Сборник трудов. – М : ИМЕТ РАН. – 2019. – С.154-156.

88.Романченко А.С., Лихацкий М.Н., Воробьев С.А., Карачаров А.А., Щербанюк А.М., Томашевич Е.В., Анциферова С.А., Маркосян С.М., Михлин Ю.Л. **Исследования поверхностных газовых наноструктур и их влияния на гидрофобность и флотацию сульфидов** // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – С-Петербург, 9-13сентября 2019 г. – Сборник тезисов в 6 т. – Т.3. – С. 91.

89.Романченко А.С., Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Наслузов В.А. **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в изучении электронных поверхностных свойств сульфидных материалов** // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: материалы XXIII Всероссийской конференции с международным участием (Воронеж, 1-4 октября 2019 г.) / Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2019. – 171 с. – С. 60.

90.Скрипников А.М., Яценкова О.В., Новикова С.А. **Изучение активности и устойчивости твёрдых кислотных катализаторов в процессе гидролиза арабиногалактана лиственницы в водной среде** // Сб. тр. конф. молодых ученых ИХХТ СО РАН. Красноярск, 4 апреля 2019. С. 44-49.

91.Скрипников А.М., Яценкова О.В., Новикова С.А. **Изучение каталитической активности и устойчивости твёрдых кислотных катализаторов в процессе гидролиза арабиногалактана лиственницы** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск

92.Сурсякова В.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. **Электрофоретическое определение констант устойчивости комплексов эфирных производных бетулина с гидроксипропил-γ-циклодекстрином** // Тезисы XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019 г. – Т.1. – СПб., 2019. - С.451.

93.Сычев В.В., Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. **Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона //** Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск.

94.Сычев В.В. **Гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона**// Сб. трудов конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН, 4 апреля 2019 г. – Красноярск, 2019., С. 50 – 53.

95.Сычев В.В., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Иванов И.П., Волочаев М.Н., Таран О.П. **Гидрирование левулиновой кислоты до гамма-**

валеролактона // Сб. тезисов XXII Конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, 18 апреля 2019 г., - Красноярск, 2019, С. 14.

96.Тарабанько В.Е. **Переработка древесного сырья в малотоннажные химические продукты и биотоплива. Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы** // Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск. С. 7.

97.Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Тарабанько Н.В., Кайгородов К.Л., Смирнова М.А.**Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины в ванилин и целлюлозу** // Сб. тез. докл.VI Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, 20-24 мая 2019 г. С. 179.

98.Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е. **О природе взаимодействия целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами в процессе гидролиза** // Сб. тезисов XXII Конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, 18 апреля 2019 г., - Красноярск, С. 19.

99.Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е., Кухтецкий С.В., Таран О.П. **О роли двойного электрического слоя во взаимодействии целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами в процессе гидролиза** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск.

100.Таран О.П. **Комплексная переработка возобновляемого растительного сырья на основе новых «зеленых» каталитических технологий. Назад в будущее** // Тезисы докладов Всероссийской конференции « Большие вызовы и развитие фундаментальной науки в России», Москва-Звенигород, 29 ноября – 01 декабря 2019, С. 86.

101.Таран О.П. **Бифункциональные катализаторы для процессов переработки растительных полисахаридов в ценные химические продукты** // Сб. тез.докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск.

102.Усманова Н.Ф., Маркосян С.М., Тимошенко Л.И., Пасюга Д.В. **Применение гуматного реагента в качестве депрессора при флотации медно-никелевых руд** // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья (Плаксинские чтения-2019): Матер. Междунар. совещания. Иркутск, 9-14 сент. 2019 г. С.164-166.

103.Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А., Тихонов А.Я. **Экстракция серебра из солянокислых растворов смесью CYANEX 471 с органическими кислотами** // Сборник докладов XI Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» - XIII Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». – 2019, 16-21 сентября, Красноярск. – С. 978-980.

104.Чикунов А.С., Шашков М.В., Мищенко Т.И., Таран О.П. **Гидрогенолиз лигнина в среде сверхкритического этанола. Влияние природы лигнина, каталитически активного металла и восстановителя** // Сб. тез. докл. Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 1–4 октября 2019, Красноярск, С. 20.

П а т е н т ы

1. **Патент РФ 2679136** МПК A61K 31/282 (2006.01), C01G 55/00 (2006.01), A61P 35/00 (2006.01)Способ получения препарата на основе взаимодействия цис-диамин(циклобутан-1,1- дикарбоксилат О,О`)платина (II) с арабиногалактаном // Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН, заявка: 2018109021, 13.03.2018, опубл. 06.02.2019. Бюл. №4.
2. **Патент РФ 2681634**, МПК C08L 23/06 (2006.01), C08K 7/02 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01) Способ получения композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена// Маркевич И.А., Селютин Г.Е.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН(RU). - № 2017143937, заявл. 14.12.2017; опубл. 11.03.2019. Бюл. № 8.
3. **Патент РФ 2687915**МПК C08L 1/02 (2006.01), C08L 67/04 (2006.01), C08L 101/16 (2006.01)Композиционный биодеградируемый материал на основе целлюлозы и полиэфира // Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Смирнова М.А., Тарабанько Н.В., Маляр Ю.Н.заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН заявл. 12.02.2019, опубл. 16.05.2019., Бюлл. № 14.
4. **Патент РФ 2699142**, МПК C22B 11/00 (2006.01), C22B 3/38 (2006.01). СПК C22B 11/00 (2019.05). Способ извлечения серебра из солянокислых растворов// Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А., Тихонов А.Я. Заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU).- № 2019108954; заявл. 27.03.2019; опубл.03.09.2019. - Бюл. № 25.
5. **Патент РФ 2699891**, МПК C01G 3/00 (2006.01), C01G49/00 (2006.01). Способ получения наноразмерных порошков феррита меди (II) // Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Павликов А. Ю. заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU).- № 2018138099; заявл. 29.10.2018.; опубл. 11.09.2019 - Бюл. № 26.
6. **Патент РФ 2702582**, МПК C08H 7/00, C07G 1/00 (2011.01). Способ сульфатирования органосольветного лигнина/ Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН(RU). - № 2019121990/05 , заявл. 09.07.2019; опубл. 08.10.2019. Бюл. № 28.