

**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 2016

Красноярск 2017

Печатается по решению Ученого совета.

Подготовлено на основании отчета о научной и научно-организационной деятельности за 2016 год, утвержденного Ученым советом 20 декабря 2016 г.

Адрес: Россия, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

Телефоны: (391) 205 19 50; (391) 205 19 24

Факс: (391) 249 41 08

Электронная почта: chem@icct.ru; sekr@icct.ru

Web-page: <http://www.icct.ru>

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИНСТИТУТА	4
СТРУКТУРА ИНСТИТУТА	4
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ	7
ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	21
ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013-2020 ГОДЫ	
<i><u>Проект V.44.1.14.</u> Спектроскопические, квантово-химические и электрохимические методы в исследовании структуры и моделировании процессов образования новых соединений, включая комплексы благородных металлов, и материалов на их основе</i>	22
<i><u>Проект V.45.3.1.</u> Физико-химические основы получения функциональных материалов, включая микросферические, композитные, наноструктурированные системы, с прогнозируемыми свойствами</i>	35
<i><u>Проект V.46.1.2.</u> Исследования гетерофазных процессов и развитие научных основ гидрометаллургических и комбинированных технологий рациональной переработки сложного природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологической продукции</i>	51
<i><u>Проект V.46.1.3.</u> Разработка научных основ экологически безопасных процессов обогащения, извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья флюидным массопереносом и изоляции жидких токсичных отходов в минералоподобных матрицах и геологических структурах</i>	67
<i><u>Проект V.46.1.4.</u> Развитие физико-химических основ технологических процессов получения индивидуальных веществ и материалов методами высокоскоростной металлургии</i>	85
<i><u>Проект V.46.4.2.</u> Создание фундаментальных основ интегрированных процессов глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы в востребованные химические продукты и функциональные материалы с новыми свойствами</i>	96
<i><u>Проект V.46.4.3.</u> Развитие физико-химических основ биотехнологической и термохимической конверсии твердого органического сырья в связующие и гуминовые вещества, наноструктурированные углеродные материалы</i>	126
ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН № II.2 «ИНТЕГРАЦИЯ И РАЗВИТИЕ»	149
ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ	156
ПРОЕКТЫ ПО ФЕДЕРАЛЬНЫМ ЦЕЛЕВЫМ ПРОГРАММАМ	157
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО НАУЧНОГО ФОНДА	160
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	167
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	173
<i>Ежегодные справочные данные</i>	193
<i>Список публикаций</i>	198

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

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

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

СТРУКТУРА ИХХТ СО РАН

Директор д.х.н. Н.В.Чесноков

Советник РАН чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков

Заместители директора по научной работе:

д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Ученый секретарь: к.х.н. Е.А.Шор

Научные подразделения

• Лаборатория проблем освоения недр

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

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

• Лаборатория гидрометаллургических процессов

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

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

- **Лаборатория плазмохимии и проблем материаловедения**

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

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

Исследование влияния химического и фазового состава микросферических, композитных, наноструктурированных систем на основе сложных оксидов на функциональные характеристики катализаторов окислительного превращения углеводородов; микросферических мембран для выделения гелия; сорбентов для изоляции радионуклидов в минералоподобных формах; аффинных сорбентов для выделения низко- и ультранизкокопийных белков; аэрозольных материалов для исследований в терагерцовом диапазоне.

- **Лаборатория процессов синтеза и превращения углеводородов**

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

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

- **Лаборатория комплексной переработки биомассы**

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

Исследование процессов переработки углеводов и лигнинов в ценные химические продукты.

- **Лаборатория молекулярной спектроскопии и анализа**

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

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

Ученый совет:

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н., председатель Ученого совета

Шабанов Василий Филиппович, академик

Пашков Геннадий Леонидович, чл. корр. РАН

Шор Елена Александровна, 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.

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., проф.

Кузьмин Владимир Иванович, 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.

Шарыпов Виктор Иванович, к.х.н.

ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

НОВЫЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ПРЕПАРАТ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ЦИС-ДИХЛОРОДИАММИН-ПЛАТИНЫ(II) С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ

Создан и запатентован новый фармацевтический препарат на основе комплекса цис-дихлородиамиин-платины(II) с арабиногалактаном, обладающий противоопухолевой активностью в отношении асцитных клеток карциномы Эрлиха. Результаты исследования биологической и противоопухолевой активности на мышах показали, что его растворимость в 3 раза и эффективность в 3,5 раза выше, чем используемого коммерческого препарата «цисплатин». Препарат обладает способностью тормозить рост опухоли, не оказывая при этом на организм токсического влияния. Предполагается, что эффективность действия комплекса арабиногалактана с платиной связана с его повышенной способностью проникать в пораженные клетки.

Публикации:

- Starkov A.K., Zamay T.N., Savchenko A.A., Ingevatkin E.V., Titova N.M., Kolovskaya O.S., Luzan N.A., Silkin P.P., Kuznetsova S.A. **Antitumor effect of arabinogalactan and platinum complex** // DOKLADY BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS. – 2016. – V. 467. – P. 92-94.
- **Патент РФ 2604030.** Способ получения препарата на основе взаимодействия транс-дихлородиамиинплатины (II) с арабиногалактаном / Старков А.К., Павленко Н.И., Кожуховская Г.А.; опубл. 10.12.2016. Бюл. № 34.

Работы выполнены совместно с Красноярским государственным медицинским университетом им. Воиной-Ясенецкого и Сибирским Федеральным Университетом.

Авторы: к.х.н. А.К. Старков, н.с. Г.А. Кожуховская, к.х.н. Н.И. Павленко, д.х.н. С.А. Кузнецова, д.б.н. Т.Н. Замай, д.м.н. А.А. Савченко, к.б.н. Е.В. Инжеваткин, к.б.н. Н.М. Титова

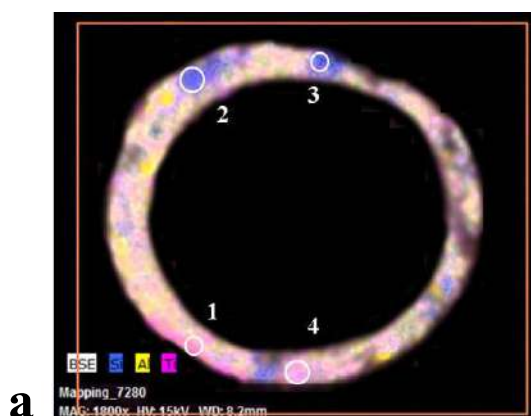
Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.14.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБОЛОЧКИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЦЕНОСФЕР КОЛЬЦЕВОЙ СТРУКТУРЫ

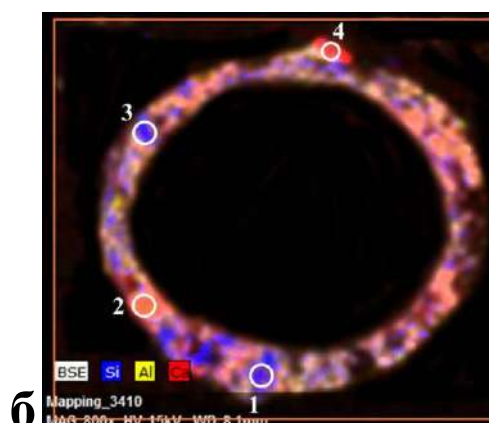
Установлено, что значительное превышение экспериментальных значений коэффициентов гелиевой проницаемости микросферических стеклокристаллических мембран на основе ценосфер по сравнению с синтетическими стеклянными микросферами объясняется существенным различием состояния двух типов стеклофаз, сформированных в резко отличающихся условиях.

По сравнению с гомогенными стеклами, полученными по многостадийной технологии в условиях длительного отжига и контроля температуры, фрагментарная оболочка ценосфер сформирована в условиях высоких температурных градиентов, сопровождаемых кристаллизацией дефектных фаз и очисткой стеклофазы от ионов-модификаторов, препятствующих диффузии газов.

Предложена новая модель образования фрагментарной оболочки ценосфер в результате коалесценции микрокапель 1–2.5 мкм расплава минеральных включений угля – иллита, полевых шпатов, монтмориллонита на внутренней поверхности полости углеродной матрицы.



№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	67,37	21,79	0,92	0,55	2,58	4,20
2	90,71	4,82	0,32	0,70	0,41	0,13
3	89,90	6,11	0,68	0,69	0,33	0,06
4	71,51	18,08	0,40	0,97	3,12	3,05



№	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
1	85,29	9,41	0,87	0,74	2,25	<0,02
2	54,21	27,73	6,95	3,41	2,93	1,46
3	85,86	9,39	0,29	0,78	1,78	0,18
4	59,91	24,55	6,86	1,75	3,00	1,30

Карты распределения отдельных элементов в оболочке индивидуальных глобул с указанием областей анализа и их состава: сплошная оболочка ценосфер узкой фракции НМ-М-5А - 0.063+0.05 (а) и пористая оболочка ценосфер узкой фракции НМ-Н-1А -0.16+0.125 (б)

Авторы: к.х.н. Е.В. Фоменко, Н.Н. Анишиц, к.т.н. А.М. Жижжаев, д.х.н. А.Г. Анишиц

Исследования выполнены в рамках базового проекта 45.3.1.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ (ХЛОРИДНЫХ) РАСТВОРОВ ДИУЛЬФИДОМ БИС(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ДИТИОФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработан способ извлечения серебра из солянокислых растворов выщелачивания руд цветных металлов или их концентратов с применением нового высокоселективного экстрагента – дисульфида бис(2,4,4-триметил-пентил)дитиофосфиновой кислоты, позволяющего за один цикл отделять серебро от основных примесей (Fe, Cu, Zn). При этом степень извлечения серебра составляет более 99 % и имеет место высокая селективность экстрагента: коэффициенты разделения серебро–металл, $\beta_{\text{Ag/Me}}$, составляют от 9000 до 30 000. Реэкстракция серебра из органической фазы осуществляется сернокислыми растворами тиомочевины. Полученные реэкстракты пригодны для электролитического выделения серебра в виде металла.

Синтезированный дисульфид как по своим экстракционным характеристикам, так и по селективности, намного превосходит широко известный коммерчески доступный экстрагент – триизобутилфосфинсульфид (Cyapex 471X).



Принципиальная технологическая схема извлечения серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в разбавителе.

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

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.2.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПЕК ИЗ УГЛЕЙ

Установлены основные закономерности процесса получения альтернативного пека методом термического растворения углей ряда метаморфизма в среде высококипящих растворителей. Определены марки углей, растворители и технологические условия для селективного превращения углей в поликонденсированные ароматические вещества, составляющие основу пеков. Проведено сравнительное исследование состава, структурных характеристик и технических свойств экстрактивных и коммерческих пеков. Установлено, что экстрактивные пеки по основным структурным и техническим показателям не уступают каменноугольному и нефте-каменноугольному пекам, при этом отличаются в несколько раз меньшим содержанием экологически опасных ПАУ.

Основные технические показатели экстрактивных пеков в сравнении с коммерческими пеками

Показатель	Экстрактивные	Каменно-угольный	Нефте-каменно-угольный
Температура размягчения, °С	108-115	88	103
Нерастворимые в толуоле (α - фракция), мас.%	35-40	35,1	24,0
Нерастворимые в хинолине (α_1 -фракция), мас.%	3,1-7,8	10,5	4,4
Зольность, мас.%	0,2-0,8	0,1	0,2
Содержание серы, мас.%	0,3-0,4	0,5	0,3
Содержание бенз(а)пирена, мг/г	4,6-5,0	11,5	5,4
Бенз(а)пиреновый эквивалент, мг/г	13,6-14,6	30,0	16,3

С использованием экстрактивного пека приготовлен экспериментальный образец углеродного анода, по техническим показателям соответствующий требованиям для производства алюминия электролитическим способом.

Работа выполнена совместно с Институтом нефти и газа СФУ и Русал ИТЦ.

Публикации:

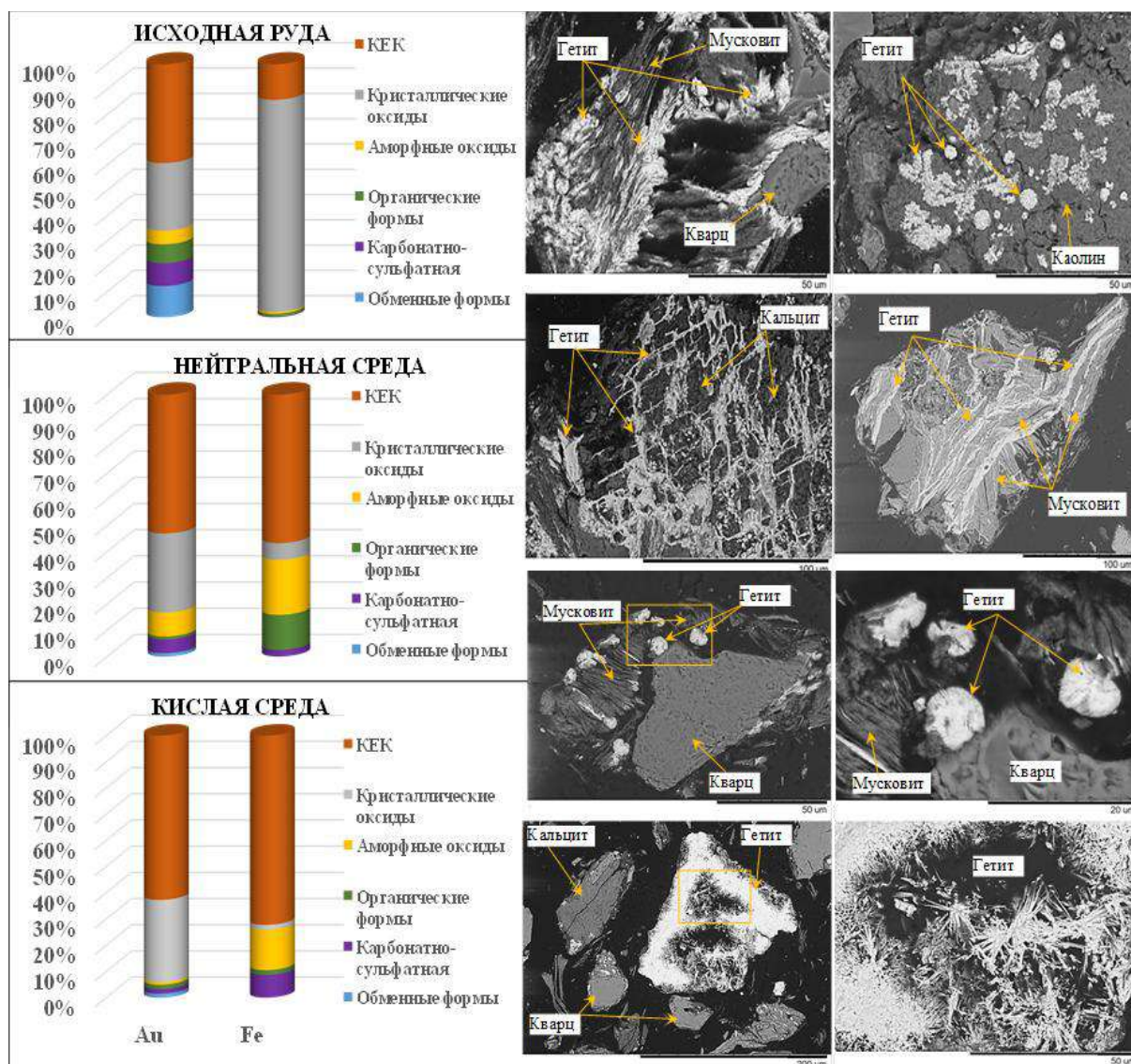
- Kuznetsov P.N., Marakushina E.N., Kazbanova A.V., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A. and Kositsyna S.S. **Getting an Alternative Pitch Binder by Thermal Dissolution of Coal** // AMERICAN JOURNAL OF APPLIED SCIENCES. 2016. – V. 13. – Is. 1. - P. 7-13.

Авторы: д.х.н. П.Н. Кузнецов, С.М. Колесникова, к.х.н. Л.И. Кузнецова, А.С. Каменский, к.х.н. А.В. Обухова, Н.В. Перминов

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.2.

ПОДВИЖНОСТЬ ЗОЛОТА В УСЛОВИЯХ ГИПЕРГЕНЕЗА

Установлены закономерности мобилизации/ иммобилизации золота в условиях гипергенеза золотоносной коры выветривания. Механизм вторичного минералообразования заключается в хемосорбции ионов Fe^{2+} из поровых растворов в межслоевом пространстве слоистых силикатов (коалинит, мусковит) с последующим формированием радиально-лучистых глобул оксигидроксидов железа. Подвижность золота контролируется преобразованием обменного, карбонатного, сульфатного и органического железа в кристаллические оксидные формы.



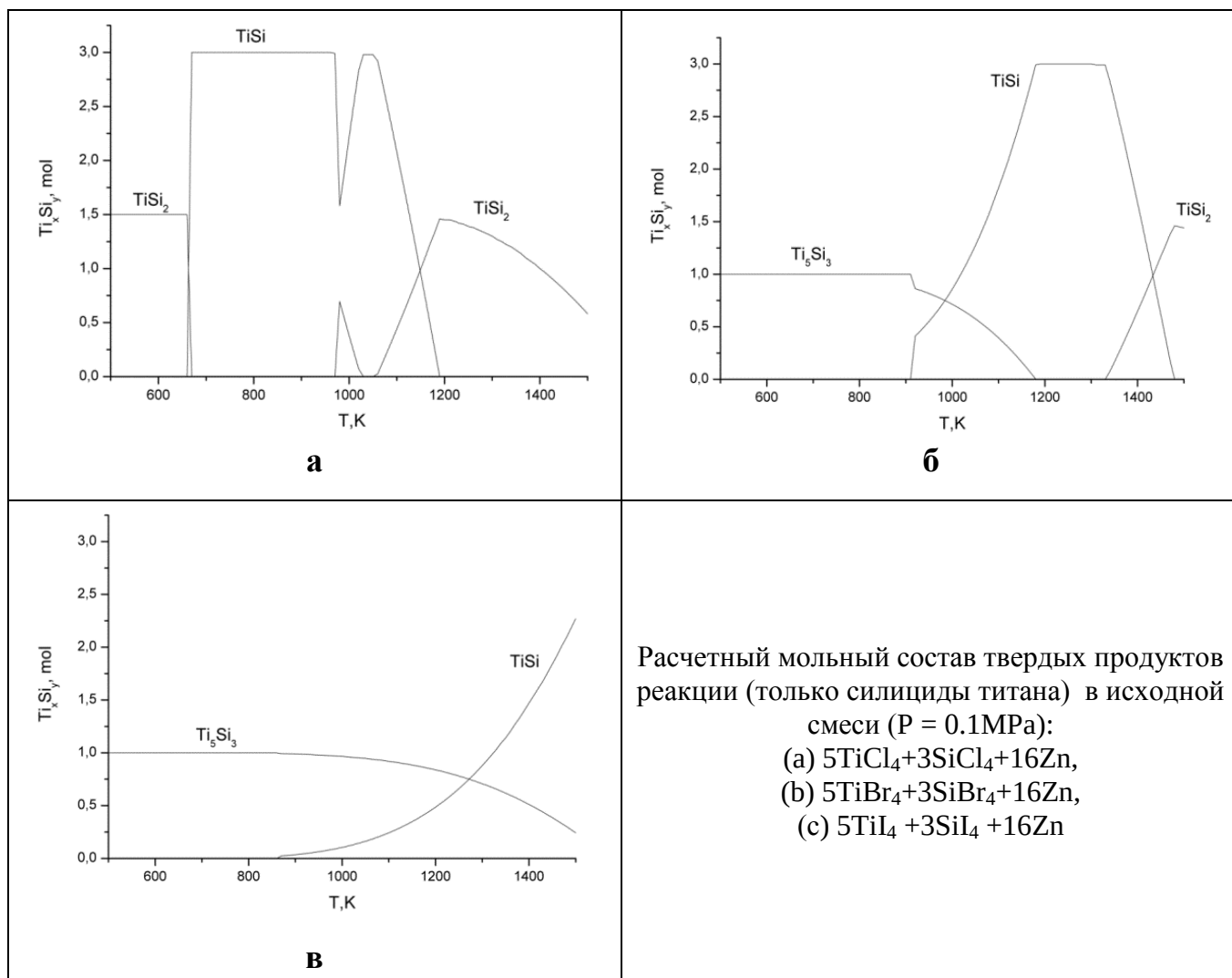
Слева: Диаграммы распределения золота и железа в исходной руде и в растворах с различными значениями pH среды. Справа: SEM изображения частиц коры выветривания с проявлениями вторичного минералообразования в нейтральной и кислой средах

Авторы: к.т.н. Н.Ф. Усманова, к.т.н. А.М. Жижжаев, Е.Н. Меркулова,
д.т.н., проф. В.И. Брагин

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.3.

ЙОДИДНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА (TiAl_x И TiSi_x) МЕТОДАМИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Впервые установлены зависимости элементного и фазового состава алюминидов и силицидов титана от типа используемых галогенов (Cl, Br, I) и металлов – восстановителей (Al, Zn). Показано, что использование йодидов вместо хлоридов металлов позволяет существенно снизить затраты на производство указанных сплавов за счет упрощенной схемы рециклинга цинка по сравнению с другими традиционными восстановителями.



Публикации:

Kustov A.D., Zakirov R.A., Kenova T.A., Parfenov O.G., Solovyov L.A. **Titanite processing by hydrobromic acid leaching and carbochlorination** // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – V. 157 – P. 98-102.

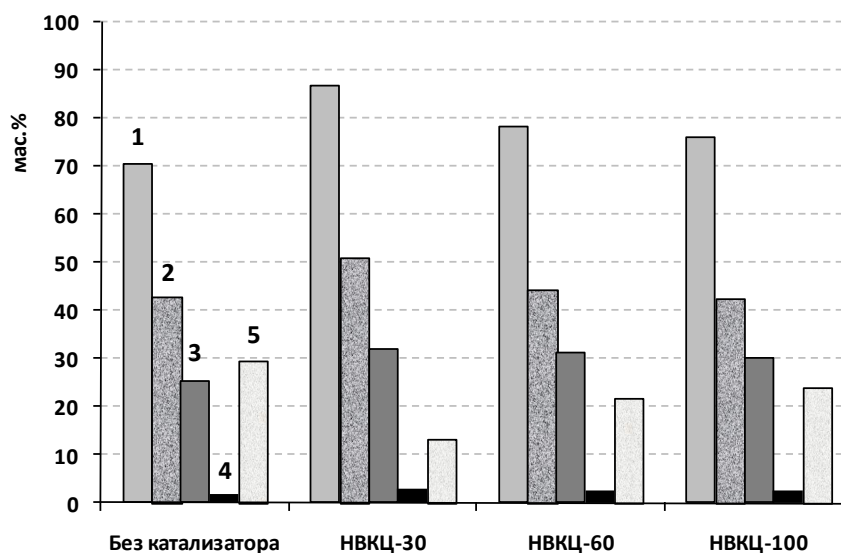
Авторы: д.т.н. Парфенов О.Г., к.х.н. Кенова Т.А., Кустов А.Д., Закиров Р.А., Соловьев Л.А.

Исследования выполнены в рамках базового проекта 46.1.4.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТАНОЛЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ

Изучено термопревращение механоактивированной древесины осины и органосольвентных лигнинов, выделенных из древесины осины (ацетонлигнин и этаноллигнин), в среде сверхкритических алифатических спиртов (этанола и бутанола) в присутствии твердых катализаторов. Установлено, что в присутствии высококремнеземных цеолитов и сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3$ сверхкритический этанол с высоким выходом превращается в 1,1-диэтоксиэтан, который является перспективной присадкой к моторным топливам. Цеолиты в Н-форме значительно увеличивают содержание фурфурола и этилового эфира левулиновой кислоты в жидких продуктах термической конверсии механоактивированной древесины осины в сверхкритическом этаноле. В процессе термической конверсии этаноллигнина в сверхкритическом этаноле в присутствии высококремнеземных цеолитных катализаторов максимальные конверсия (86 мас.%) и выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов (51 мас.%) получены в присутствии катализатора НВКЦ-30 с силикатным модулем 30.

Продукты термического превращения этаноллигнина характеризуются высоким содержанием метоксифенолов и производных бензола, наибольшее содержание среди которых установлено для сиреневого альдегида 17,4 – 21,3% и 1,2,4-триметоксибензола 17,4 – 19,2%.



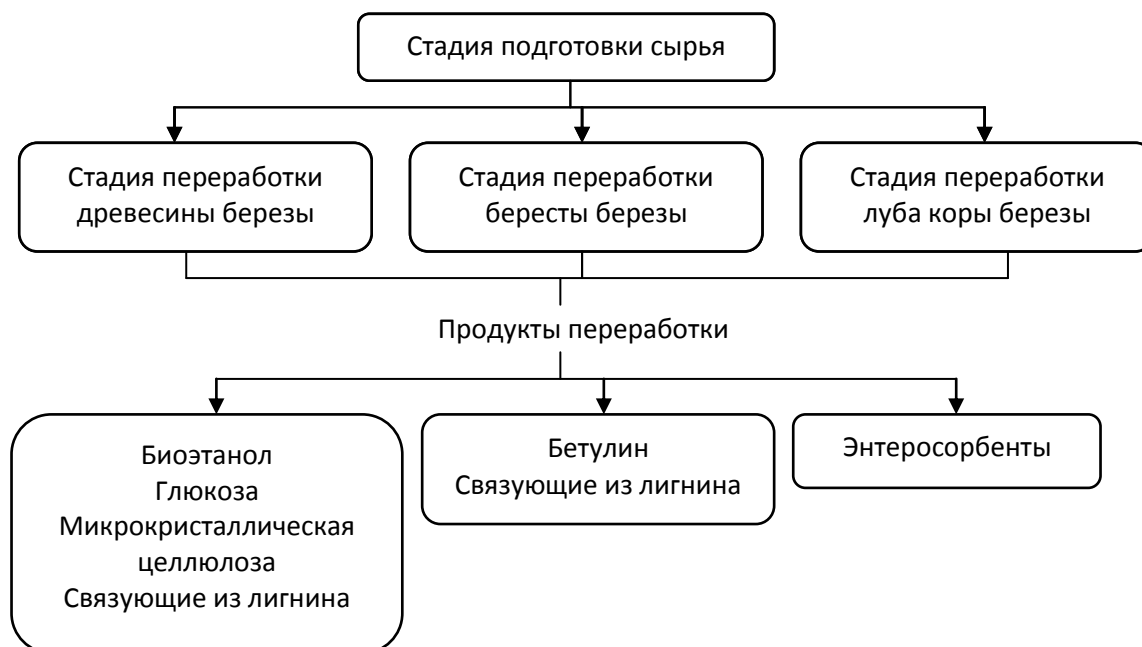
Влияние цеолитных катализаторов на конверсию (1) и выход бензолрастворимых (2), этанолрастворимых (3), газообразных (4) и твердых (5) продуктов термического превращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле

Авторы: д.х.н. Кузнецов Б.Н., к.х.н. Шарыпов В.И., к.х.н. Береговцова Н.Г., к.х.н. Барышников С.В., аспирант Мирошникова А.В.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.4.2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ НОВОГО ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ БЕРЕЗЫ В БИОТОПЛИВА И ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Проведена экспериментальная оптимизация на пилотной установке основных стадий процесса комплексной переработки биомассы березы (древесина, кора) в биотоплива и ценные химические продукты.



Технологическая схема комплексной переработки биомассы березы
в биотоплива и химические продукты

Наработаны опытные партии ксилозы, МКЦ, биоэтанола, бетулина, твердого биотоплива, энтеросорбента и проведены их исследовательские испытания. Разработан технологический регламент процесса комплексной переработки биомассы березы.

Преимущества нового процесса по сравнению с аналогичными разработками:

- безотходность (обеспечивается утилизация всей биомассы березы, включая лигнин и кору, а не только полисахаридов);
- снижение себестоимости производства биотоплив (за счет наработки продуктов с высокой добавленной стоимостью из коры и лигнина);
- экологичность (в технологическом цикле отсутствуют токсичные, экологически опасные и коррозионно-активные реагенты, что позволяет снизить затраты на утилизацию отходов и на мероприятия по охране труда и окружающей среды).

*Авторы: д.х.н. Кузнецов Б.Н., д.х.н. Чесноков Н.В., д.х.н. Левданский В.А.,
д.х.н. Кузнецова С.А.*

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.4.2 и проекта Минобрнауки РФ: RFMEFI 60714X0031.

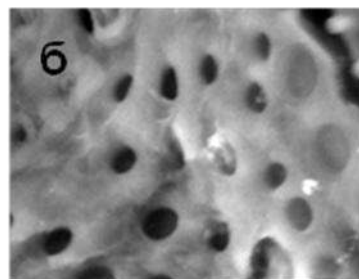
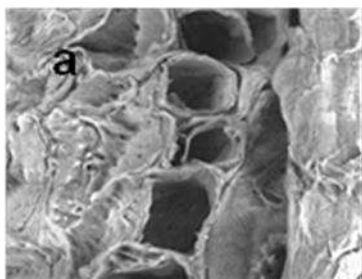
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Разработан метод получения органоминерального удобрения, содержащего калий, с повышенной устойчивостью к вымыванию калия водой. Метод основан на пропитке пористых подложек из коры и луба березы водными растворами калийных солей. Усовершенствован способ приготовления пористых подложек из коры и луба березы. Разработан способ кислотной пропитки подложек, применение которого позволяет существенно снизить вымывание активного компонента.

Установлено, что полученное органоминеральное удобрение обладает способностью к медленному вымыванию калия водой в течение длительного времени, что определяет эффект его пролонгированного действия. На примере удобрения, содержащего хлорид калия, показано, что разработанный метод получения органоминерального удобрения позволяет повысить устойчивость к вымыванию соли в среднем в 2 раза по сравнению с традиционным методом и позволяет повысить максимальное количество калия в удобрении от 7,5 до 9,0 % без потери водостойкости биокomпозитных удобрений.

Материал подложки; соединение калия	Исходное содержание К, мас. %	Устойчивость удобрений к вымыванию калия, %*			
		24ч	48ч	96ч	30 дн
Кора березы; KCl	5,0	69,2± 0,2	68,7 ± 0,3	67,2 ± 0,2	44,2 ± 0,1
	9,0	68,7± 0,3	68,2 ± 0,2	66,8 ± 0,4	44,4 ± 0,2
Кора березы; K ₂ SO ₄	5,0	79,8 ± 0,3	79,1 ± 0,3	77,8 ± 0,2	54,2 ± 0,1
	9,0	79,3 ± 0,2	78,6 ± 0,3	77,4 ± 0,2	53,9 ± 0,2
Кора березы; KNO ₃	5,0	67,9 ± 0,3	66,8 ± 0,2	65,5 ± 0,2	38,2 ± 0,1
	9,0	67,3 ± 0,3	66,6 ± 0,3	64,4 ± 0,2	36,9 ± 0,2

Вегетационные тесты на примере пшеницы сорта «Новосибирская-15» показали, что органоминеральные удобрения с различными солями калия способствуют увеличению длины ростков при проращивании семян по сравнению с контрольным опытом (водой).



РЭМ-изображения фрагментов поверхности органоминерального удобрения
на основе подложки из луба коры березы, содержащего KCl (5 мас.% К).
Увеличение в 1500 раз (а) и 5000 раз (б)

Авторы: к.х.н. Веприкова Е.В., д.х.н. Кузнецова С.А., д.х.н. Чесноков Н.В., д.х.н. Кузнецов Б.Н.

Исследования выполнены в рамках базового проекта 46.4.3.

НОВЫЙ БИОДЕГРАДИРУЕМЫЙ ПОЛИМЕР ФУРАНДИАЛЬДЕГИДА ИЗ УГЛЕВОДОВ

Впервые получен полимерный продукт кротоновой конденсации фурандиальдегида (ФДА) и ацетона – полисопряженный поли(фуран-2,5-диил-АЛТ-[1,4-пентадиен-3-он-1,5-диил]), см. рис. Процесс протекает при комнатной температуре в растворе диметилсульфоксида под действием гидроксида натрия в качестве катализатора и дает черный раствор олигомеров. Полученный новый полисопряженный полимер может быть использован для создания современных органических полупроводниковых материалов.

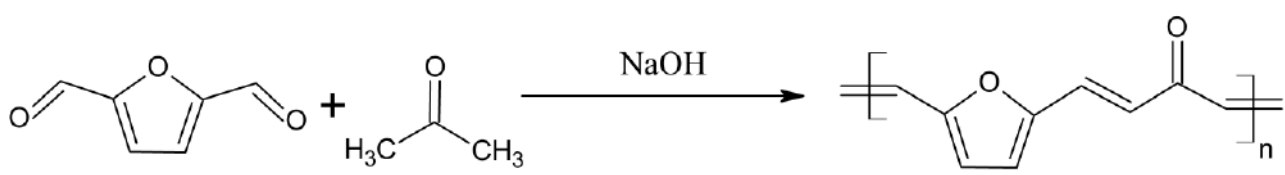
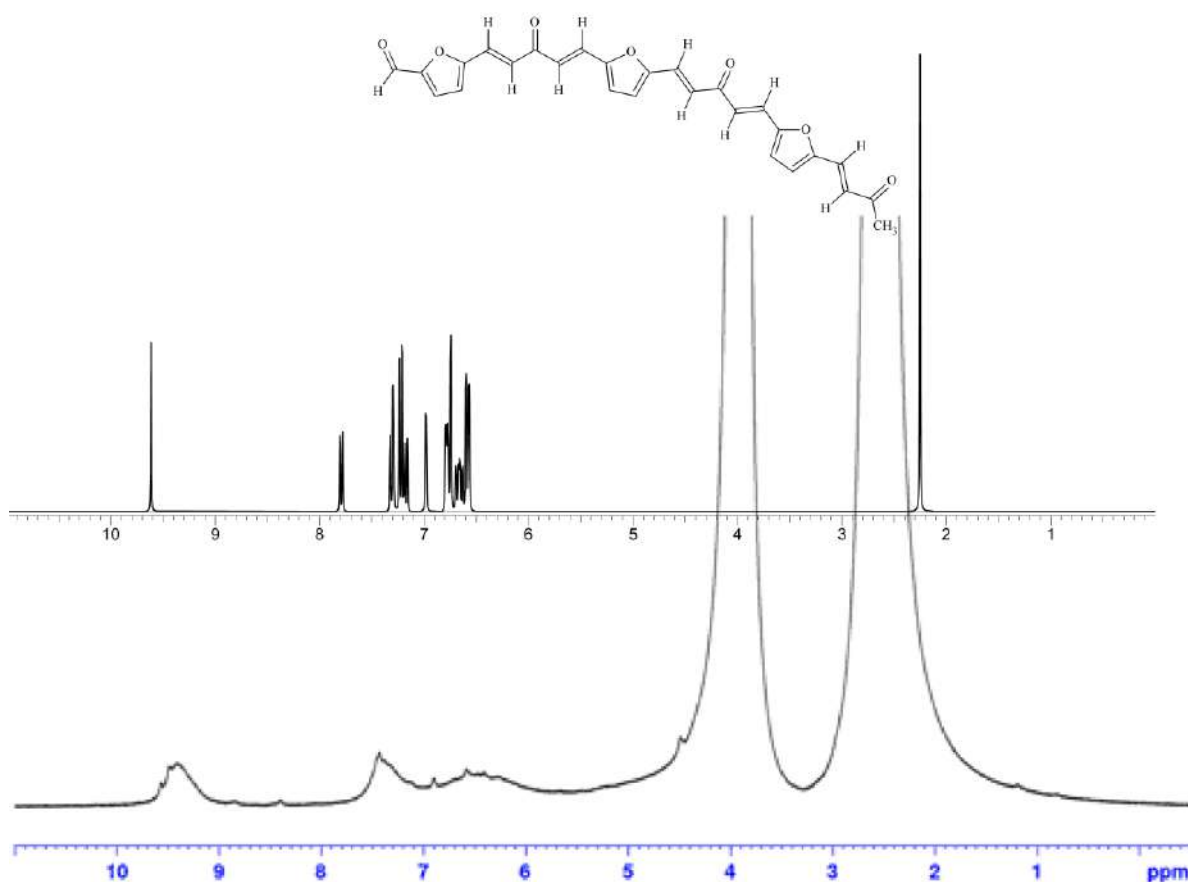


Схема получения полисопряженного полимера



^1H ЯМР спектр стехиометрической смеси ФДА и ацетона (1:1 моль/моль) после добавления 0,11 моль/л NaOH. Вверху – расчетный спектр тримера.

Авторы: д.х.н. В.Е. Тарабанько, к.х.н. М.Ю. Черняк, м.н.с. К.Л. Кайгородов.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.4.3.

СИНТЕЗ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕНИЯ, ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНЫ

Разработаны методики синтеза новых трёхъядерных μ_3 -винилиденовых кластеров $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{ReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ [$\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{L}' = \text{CO}$; $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$], $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{ReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$ [$(\text{P-P}) = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)этан и 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан]. Показано, что ReFePt кластеры могут быть синтезированы двумя различными способами:

- взаимодействием биядерных RePt μ -винилиденовых комплексов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$;
- путем замещения карбонильных и фосфорсодержащих лигандов при атоме платины в уже известном кластере $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$.

Возможность реализации обоих подходов показана на примере синтеза кластеров $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ [$\text{P-P} = \text{dppe}$, dppp] (см. схему).

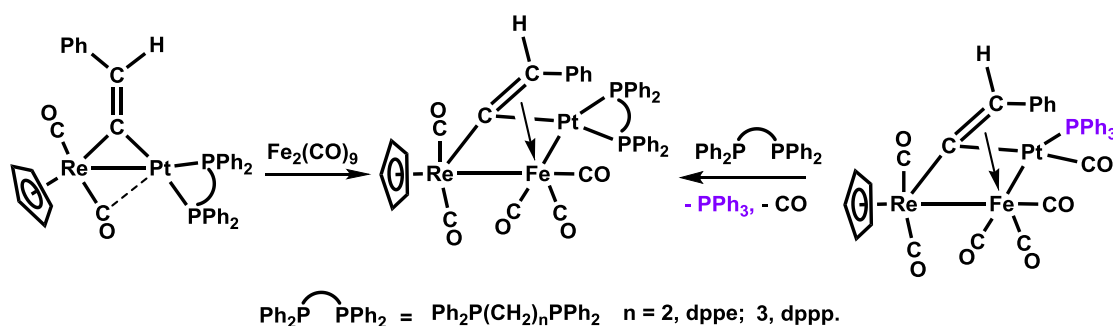


Схема синтеза трёхъядерных кластеров

Изучено строение и физико-химические свойства полученных кластеров. Установлены закономерности изменения их спектроскопических и электрохимических свойств в зависимости от природы атомов металлов и их лигандного окружения.

Публикации:

Burmakina G.V., Verpekin V.V., Maksimov N.G., Zimonin D.V., Piryazev D.A., Chudin O.S., Rubaylo A.I. **Electrochemically induced transformations of bi- and trinuclear heterometallic vinylidene complexes containing Re, Pd and Fe** // *Inorganica Chimica Acta*. (в печати)

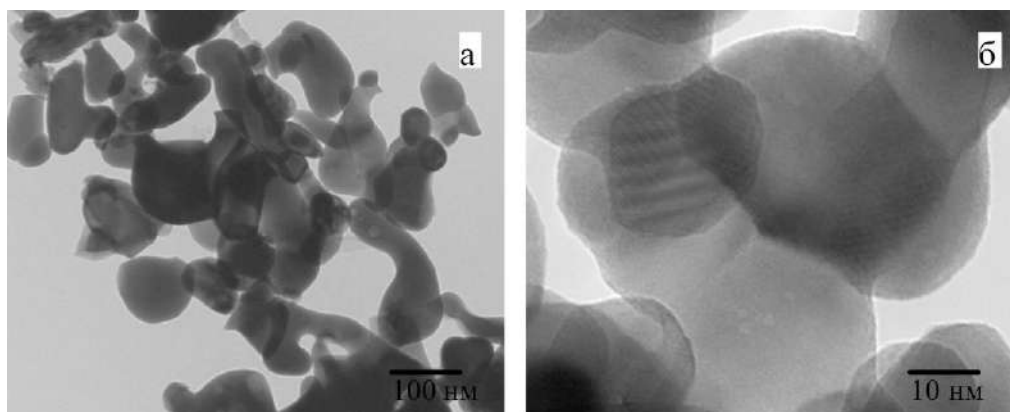
*Авторы: к.х.н. В.В. Верпекин, к.х.н. О.С. Чудин, д.х.н. Г.В. Бурмакина,
д.х.н. А.И. Рубайло*

Исследования выполнены в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН “Интеграция и развитие”, проект II.2П/V.44-13.

АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТ-ГРАНАТА ДИСПРОЗИЯ

Предложен уникальный метод синтеза высокодисперсного оксидного соединения со структурой граната $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, заключающийся в осаждении прекурсора из сульфатно-нитратных растворов солей анионитом АВ-17-8 с последующим обжигом осадка при 850°C . Найдены оптимальные условия синтеза: капельная подача 0,25 М смеси растворов $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, взятых в соотношении $\text{Dy}:\text{Fe}=3:5$, полуторный избыток АВ-17-8 в карбонатной форме, время синтеза – 40 мин.

Продукты синтеза изучены методами просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа. Видно, что частицы образца агрегированы в объемные образования неправильной формы и имеют размеры порядка 200 нм, но также наблюдаются более мелкие около 50-100 нм.



ПЭМ-изображения образца $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в различном увеличении

Синтезированный порошок граната $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ может быть использован при производстве материалов для миниатюрных магнитооптических устройств.

Публикации:

Пашков Г.Л., Евсевская Н.П., Линок Е.В., Пантелеева М.В., Бондаренко Г.Н. **Анионообменный синтез наноразмерных порошков оксида диспрозия** // Журнал Сибирского федерального университета. - Серия «Химия». – 2016. – Т. 9, № 3. – С. 371–376.

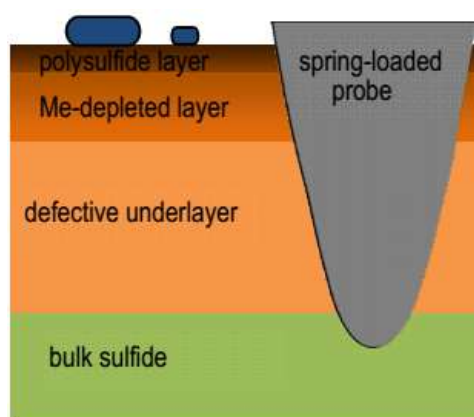
*Авторы: м.н.с. Н.П. Евсевская, м.н.с. Е.В. Линок, к.х.н. М.В. Пантелеева,
чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков*

Исследования выполнены в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН “Интеграция и развитие”, проект П.2П/V.46-5.

«СЛОИСТАЯ» СТРУКТУРА МЕТАЛЛДЕФИТНЫХ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ: ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ И DFT+U

С помощью фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий, рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что приповерхностная область сульфидной фазы халькопирита, пирита, пирротина при окислении на воздухе и в водных растворах имеет «слоистую» структуру, состоящую из:

- обогащенного серой и содержащего полисульфидные анионы поверхностного слоя;
- металлдефицитного слоя толщиной до десятков нм с высокой концентрацией дисульфидных анионов;
- протяженной, до сотен нм высокодефектной областью с небольшими нарушениями стехиометрии.



«Слоистая» структура приповерхностной области сульфидной фазы халькопирита, пирита, пирротина при окислении на воздухе и в водных растворах

Методом DFT+U на примере халькопирита найдены наиболее устойчивые дефектные конфигурации в этих слоях. Предложен механизм, с новых позиций объясняющий образование «слоистой» металлдефицитной поверхности и окислительного выщелачивания халькогенидов металлов.

Публикации:

Mikhlin Y., Nasluzov V., Romanchenko A., Tomashevich Y., Shor A., Félix R. **Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS₂): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies** // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. - V. 19 (4). – P. 2749-2759.

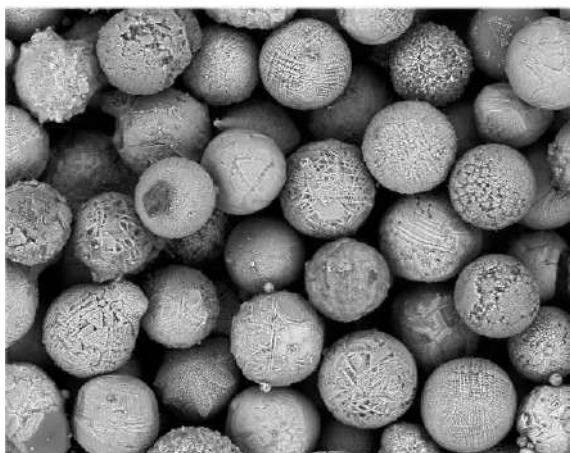
Авторы: д.х.н. Ю.Л. Михлин, д.х.н. Наслузов В.А., к.х.н. Е.В. Томашевич, к.х.н. А.С. Романченко, к.х.н. С.А. Воробьев, к.х.н. А.М. Шор

Исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 14-17-00280.

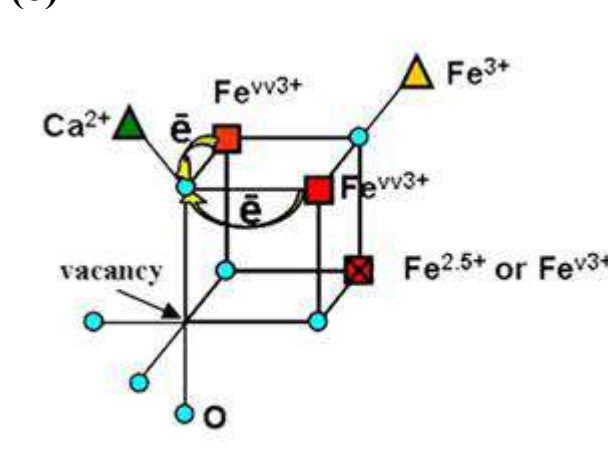
СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ, МИКРОСТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЗКИХ ФРАКЦИЙ ФЕРРОСФЕР В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

Изучено фундаментальное соответствие состав – морфология – структура железосодержащих фаз – каталитические свойства узких фракций ферросфер в процессе окислительного превращения метана. Показано, что наиболее активными в реакции глубокого окисления метана при 600–750 °С являются ферросферы системы $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с концентрацией Fe_2O_3 65–70 мас. % и параметром решетки каталитически активной Al, Mg-феррошпинели 8.375 Å. Для ферросфер системы $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{--CaO}$ с концентрацией $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 89$ мас. % и параметром решетки Ca-феррошпинели в интервале 8.397–8.3995 Å наблюдается резкое снижение выхода CO_2 и рост выхода этана при температурах 700–825 °С. Установлено, что активный центр $[\text{Fe}^{\text{vv}3+}(\text{B})\text{--O}^{2-}\text{vac}]$ (рис. б) с катионом Ca^{2+} в тетраэдрическом окружении и катионной вакансией в октаэдрическом окружении среди ближайших соседей включает электрофильный кислород, который участвует в радикальном процессе превращения метана в этан.

(а)



(б)



SEM-снимок (а) фракции ферросфер и строение активного центра (б) реакции окислительной конденсации метана

Anshits A.G., Bayukov O.A., Kondratenko E.V., Anshits N.N., Pletnev O.N., Rabchevskii E.V., Solovyov L.A. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane // APPLIED CATALYSIS A: GENERAL. – 2016. – V. 524. - P 192–199.

Авторы: д.х.н. Анищ А.Г., вед. технолог Рабчевский Е.В., с.н.с. Анищ Н.Н., н.с. Соловьев Л.А.

Исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 14-13-00289.

ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ

ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013-2020 ГОДЫ

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 и МР-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов

Проект V.44.1.14. Спектроскопические, квантово-химические и электрохимические методы в исследовании структуры и моделировании процессов образования новых соединений, включая комплексы благородных металлов, и материалов на их основе

№ гос.рег. 01201350474;

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-0501

№ ИКРБС АААА-Б17-217031470045-8

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

Цель работы – поиск методов направленного синтеза новых соединений, перспективных для получения новых материалов; разработка квантово-химических программ и усовершенствование методик физических методов исследования для изучения строения и свойств веществ и материалов, механизмов их образования.

Методы исследования: ИК, УФ, ЯМР и ЭПР спектроскопия, квантово-химические и электрохимические методы, капиллярный электрофорез, элементный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.

Проект выполнялся в течение 4 лет. Работы 2016 года завершают цикл запланированных проектом экспериментальных и теоретических исследований ряда ранее неизвестных комплексных соединений переходных металлов, включая, благородные, и новых материалов с применением физико-химических и квантово-химических методов.

При выполнении этапов трех предыдущих лет по проекту достигнуты следующие результаты:

- разработаны новые методики синтеза препаратов на основе комплексных соединений платины с арабиногалактаном. Полученные образцы соединений переданы для испытания их биологической активности в Сибирский федеральный университет;
- синтезированы новые нитрито-нитрозильные соединения палладия, изучена их структура и показана возможность использования их в качестве прекурсоров получения дисперсного оксида палладия;
- изучены реакции взаимодействия новых винилиденовых комплексов со связью Re- Pd с наонакарбонилем железа и показана возможность ее использования для направленного синтеза полиметаллических винилиденовых кластеров;

- изучены редокс-реакции новых биядерных винилиденовых комплексов со связями Re-Pt, выявлено влияние природы лиганда на электрохимические характеристики комплексов;
- на примере комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой рассмотрено влияние различных факторов на значения констант устойчивости, определяемых методом капиллярного электрофореза. Установлены факторы для минимизации систематической погрешности количественных измерений;
- доказано образование супрамолекулярного ассоциата комплекса меди с сукцинат-ионами и β -циклодекстрином и рассчитана его константа устойчивости;
- доказано образование супрамолекулярных комплексов производных бетулина с циклодекстринами и определены их константы устойчивости;
- изучены процессы образования ряда моно- и ди-адамантилированных производных фенолов. Получено шесть новых соединений, доказан состав и строение с использованием методов ЯМР и ПК спектроскопии;
- разработаны селективные способы синтеза адамантильных производных 1,2-; 1,3-; 1,5-; 2,6- и 2,7-дигидроксинафталинов. Получено четыре новых соединения, доказан их состав и строение с помощью ^{13}C и двумерной ЯМР-спектроскопии;
- сконструирована кювета для использования метода сверхбыстрого замораживания электролита при исследовании парамагнитных центров, образующихся при протекании электрохимических процессов на электродах, методом ЭПР-спектроскопии;
- разработана методика электрохимического получения и проведены ЭПР исследования феноксильных радикалов на основе адамантанпроизводных фенолов;
- впервые получены данные об ЭПР характеристиках парамагнитных радикалов - продуктов окисления биядерных винилиденовых комплексов со связями Mn-Rh, Re-Rh, Re-Fe;
- получены данные о структурных характеристиках и способах координации малоразмерных кластеров димера и тримера тантала на реальной гидроксильной поверхности оксида кремния;
- показана эффективность использования фторидов для стабилизации пористой структуры SBA-15 на стадиях, как первичного осаждения, так и гидротермальной обработки;
- разработан метод синтеза мезоструктурированного углерода и показано, что активация в щелочах позволяет изменять текстурные и электрохимические характеристики углеродного материала, и получать материалы с требуемыми свойствами;
- доказано, что в ходе синтеза в присутствии фторидов на стадии гидротермальной обработки происходит образование в силикатной стенке областей с пониженной плотностью. Это является следствием трансформации пористой структуры, в ходе которой в силикатной стенке произошло

образование пор большого размера. Показаны изменения морфологии и термогидростабильности.

Результаты этапов 2016 года

Этап 1. Нарботка препарата на основе комплекса цис-дихлородиаммин-платины(II) с арабиногалактаном и испытание его противоопухолевой активности. Ответственный исполнитель: к.х.н., с.н.с. А.К. Старков

Синтезировано 12 образцов препарата на основе комплекса цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном с различным содержанием (от 1 до 8%) комплекса платины. Оптимизированы условия их выделения. Проведенные физико-химические исследования методами РФА, ИК-, УФ-спектроскопии, дериватографии синтезированных веществ позволили установить, что образец с содержанием цис-дихлородиамминплатины(II) 1,68% является свободным от примеси и представляет собой препарат, в котором цис-дихлородиамминплатина(II) связана с арабиногалактаном. Образцы, содержащие от 1 до 1,68% комплекса, представляют собой смесь препарата и арабиногалактана, а образцы с содержанием комплекса от 1,68 до 8% являются смесью препарата и цис-дихлородиамминплатины(II).

Известно [1-3], что исходный комплекс (цисплатин) и арабиногалактан обладают биологической активностью. Арабиногалактан, помимо этого, может быть использован для доставки внутрь клетки веществ, неспособных проникать в клетку через наружную мембрану. Исходя из вышесказанного, полученные образцы препаратов, сочетающие в своем составе цисплатин и арабиногалактан, перспективны. Для изучения биологической и противоопухолевой активности полученные образцы были переданы в Красноярский государственный медицинский университет им. Воиной-Ясенецкого. Показано, что все образцы обладают биологической активностью. Наиболее эффективным является препарат, содержащий 1,68% цис-дихлородиамминплатины(II). Результаты изучения противоопухолевого действия препарата на рост асцитных клеток карциномы Эрлиха на мышах показали, что препарат обладает способностью тормозить рост опухоли, не оказывая при этом на организм токсического влияния, в отличие от фармацевтического препарата «цисплатин». Механизм действия препарата обеспечивается его способностью проникать внутрь клетки. Эффективность этого препарата в 3,5 раза выше, а растворимость в 3 раза выше, чем фармацевтического препарата «цисплатин» [4].

Этап 2. Синтез и исследования фенилвинилиденовых комплексов с остовом ReRh, содержащих хелатные бидентатные лиганды при атоме родия.

Ответственный исполнитель: к.х.н., н.с. О.С. Чудин

Разработаны методики синтеза новых μ -винилиденовых комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{ReRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{bident})$ (bident = acac (1), dbm (2), ba (3), tta (4), 8-oxq (5)). Соединения 1-4 (схема 1) получают при взаимодействии фенилвинилиденового

комплекса рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ с образующимися *in situ* ненасыщенными родий содержащими фрагментами $[\text{Rh}(\text{bident})(\text{CO})]$ (bident = acac, dbm, ba, tta).

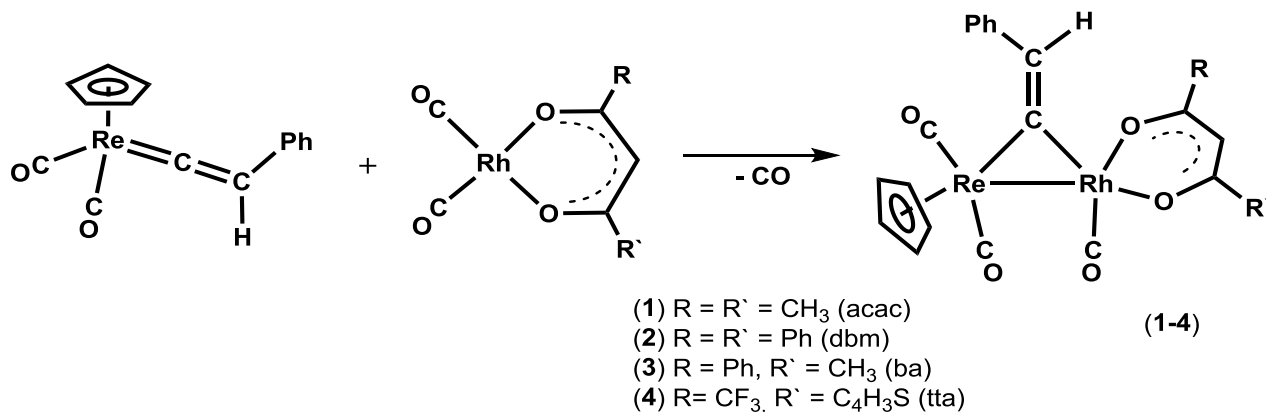


Схема 1.

Комплекс $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{ReRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(8\text{-Oxq})$ (5) с количественными выходами получен по реакциям соединений **1-4** с 8-гидроксихинолином, в ходе которых происходит замещение дикетонатных лигандов при атоме родия на 8-оксихинолин (схема 2). Полученные комплексы **1-5** охарактеризованы методами ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии. Сигналы атома C^1 (δ 244–251 м.д.) и атома C^2 (δ 130–132 м.д.) винилиденового лиганда в спектрах ЯМР ^{13}C и сигнал винилиденового протона $=\text{C}^2\text{H}$ (δ 7.4–7.6 м.д.) в спектрах ПМР синтезированных комплексов обнаружены в областях δ , характерных для биядерных μ -винилиденовых комплексов, содержащих остов ReM и мостиковый μ -винилиденовый лиганд [5].

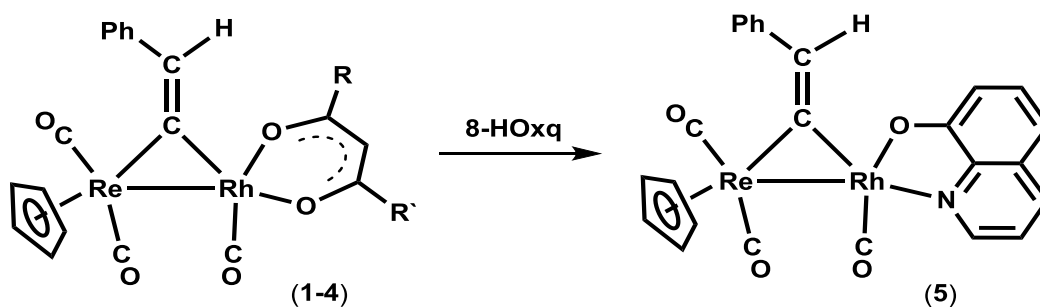


Схема 2.

В ИК спектрах комплексов **1-5** в области валентных колебаний CO групп наблюдаются три полосы поглощения. Сильная узкая полоса в высокочастотной области при 2005–2018 cm^{-1} отнесена к терминальной группе CO, связанной с атомом родия. Две другие полосы отнесены к карбонильным группам при атоме рения, одна из которых при 1960–1964 cm^{-1} соответствует терминальной CO группе, а другая при 1899–1906 cm^{-1} - карбонильной группе со слабым полумостиковым взаимодействием с соседним атомом родия. Таким образом, данные спектров ЯМР и ИК свидетельствуют о наличии в полученных комплексах **1-5** мостикового μ -винилиденового лиганда, соединяющего Re- и Rh-содержащие фрагменты. Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C все комплексы существуют в растворах в виде

смесей изомеров, что обусловлено различной ориентацией бидентатных и СО лигандов при атоме родия относительно плоскости $[\text{Re}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Rh}]$.

Этап 3. Изучение редокс-свойств биядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов, содержащих связь Re- Rh.

Ответственный исполнитель: д.х.н., г.н.с. Г.В. Бурмакина

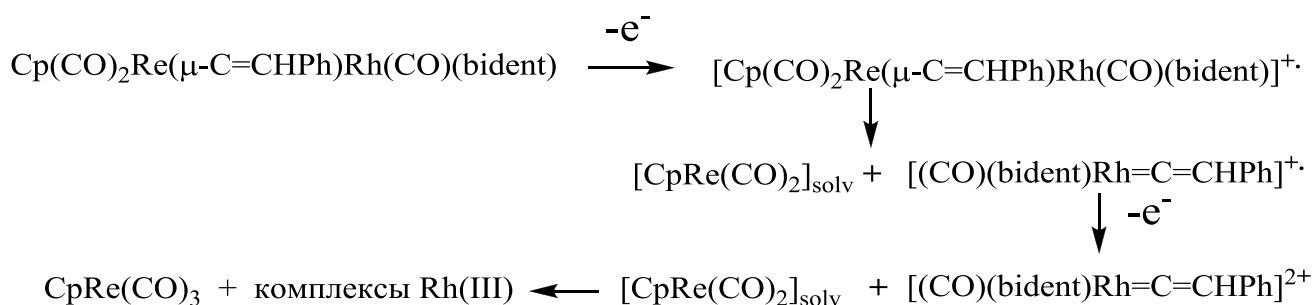
Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на платиновом и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на ртутном капающем электроде (р.к.э.) и методом электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в ацетонитриле изучены редокс-свойства новых биядерных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{ReRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{bident})$ **1-5**, полученных на этапе 2. Для установления схем их редокс-превращений дополнительно изучены мооядерные комплексы родия $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{bident})$ [$\text{bident} = \text{acac}$ (**6**), ba (**7**), dbm (**8**), tta (**9**), 8-oxq (**10**)].

Показано, что значения $E_{1/2}$ первых одноэлектронных стадий как окисления, так и восстановления комплексов **1-4** смещаются в анодную область в следующем порядке: $1 < 2 < 3 < 4$, в соответствии с изменением электроноакцепторных свойств заместителей R, R' в β -дикетонатном лиганде $[\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}']^-$ при атоме родия, где R = R' = Me (**1**); R = Me, R' = Ph (**2**); R = R' = Ph (**3**); R = CF_3 , R' = $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ (**4**).

На рисунке 1 приведены примеры ЦВА, характерных для биядерных комплексов **1-5** (рис.1а) и мооядерных комплексов родия **6-10** с аналогичными бидентатными лигандами (рис. 1б). Значения $E_{1/2}$ вторых волн окисления и восстановления комплексов **1-5** близки с редокс-потенциалами комплексов **6-10** (рис.1), что свидетельствует об образовании мооядерных комплексов родия после одноэлектронного окисления и восстановления биядерных комплексов **1-5**. На основании результатов ЭКП предельного тока первой волны окисления комплексов **1-5** на Pt-электроде с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии установлено, что в результате одноэлектронного окисления биядерных комплексов **1-5** образуется комплекс $\text{CrRe}(\text{CO})_3$.

Таким образом, электрохимическое изучение комплексов **1-10** показывает, что как одноэлектронное окисление, так и восстановление биядерных комплексов **1-5** приводит к разрыву связей Re- μ -C, Rh- μ -C и Re-Rh-C и образованию мооядерных комплексов родия и родия. Предложена следующая схема редокс-превращений комплексов **1-5**:

окисление:



восстановление:

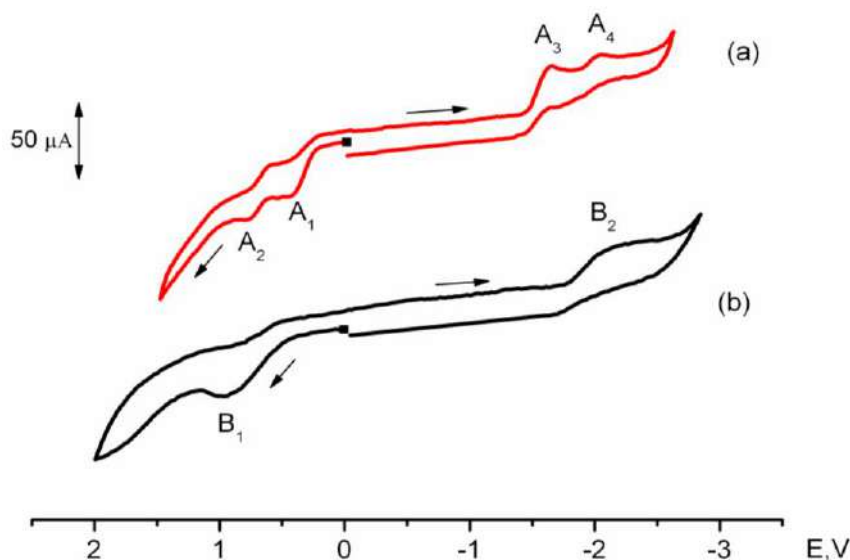
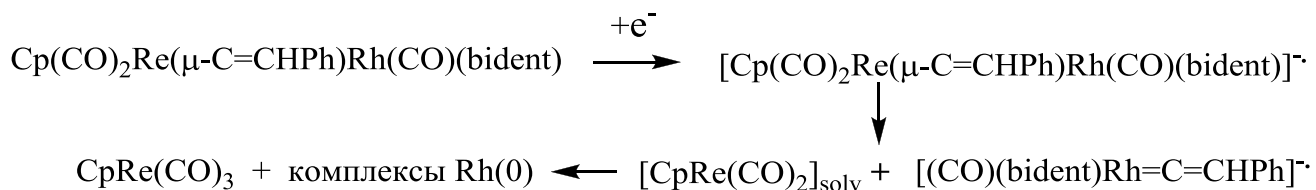


Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы комплексов: а) – $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}\equiv\text{CHPh})\text{Rh}(\text{CO})(\text{dbm})$ (**3**); б) – $(\text{CO})_2\text{Rh}(\text{dbm})$ (**8**) (СУ, MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Этап 4. Электрофоретическое определение констант устойчивости супрамолекулярных комплексов производных бетулина, нерастворимых в воде, с гидроксипропил-β- и γ-циклодекстринами.

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

В продолжение проведенных ранее работ по изучению супрамолекулярных комплексов исследованы комплексы нерастворимых производных бетулина с 2-гидроксипропил-β- и γ-циклодекстринами (ГП-β-ЦД и ГП-γ-ЦД). Достоверные данные по этим комплексам в литературе отсутствуют. Методом капиллярного электрофореза (КЭ) изучена растворимость бетулиновой и бетулоновой кислот в растворах 2-гидроксипропил-β- и γ-циклодекстринов (рис. 2а,б). Показано, что растворимость изученных кислот в растворах ГП-β-ЦД не отличается от растворимости кислот в воде, комплексы кислот с ГП-β-ЦД не образуются [6].

Установлено, что бетулиновая и бетулоновая кислоты образуют супрамолекулярные комплексы с ГП-γ-ЦД (рис. 2в). Это связано с большим размером молекулы: γ-ЦД состоит из 8 остатков D-глюкопиранозы, связанных «голова к хвосту» α-гликозидной связью, в отличие от β-ЦД, состоящего из 7 остатков D-

глюкопиранозы. Показано, что равновесие реакции комплексообразования изученных кислот с ГП- γ -ЦД устанавливается в течение трех суток. Найдено, что присутствие или отсутствие кислорода в растворе ГП- γ -ЦД не влияет на динамику растворения изученных нерастворимых производных бетулина. Более медленная кинетика растворения в присутствии ГП- γ -ЦД по сравнению с изученной ранее кинетикой растворения с β -ЦД, вероятно, связана с наличием у ГП- γ -ЦД гидроксипропильных групп, вызывающих стерические затруднения при образовании комплексов.

Константы устойчивости супрамолекулярных комплексов ГП- γ -ЦД определены на основе измерения методом КЭ концентрации вещества, перешедшего в растворы с различной концентрацией ГП- γ -ЦД. По полученным данным построены диаграммы растворимости и по методу Хигучи и Конорса рассчитаны константы устойчивости комплексов кислот с ГП- γ -ЦД при 25°C, которые составили $5400 \pm 400 \text{ M}^{-1}$ для бетулоновой кислоты и $5800 \pm 400 \text{ M}^{-1}$ бетулиновой кислоты соответственно.

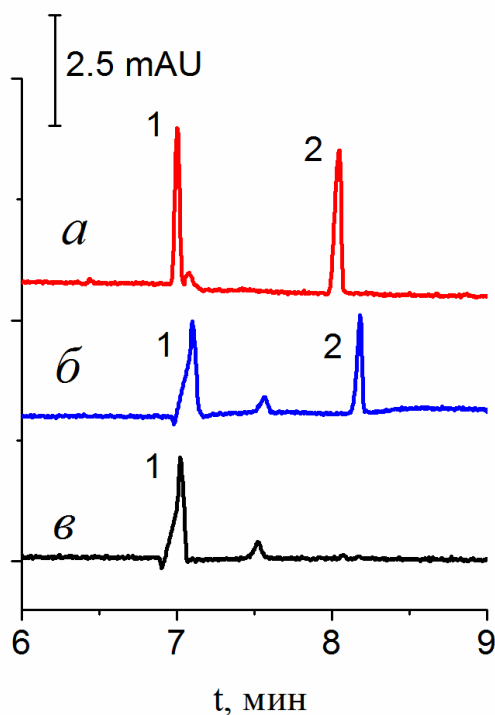


Рисунок 2 - Электрофореграммы стандартного раствора (а) бетулоновой кислоты (100 мг/л) и растворов, полученных после перемешивания бетулоновой кислоты в растворах ГП- β -ЦД (б) и ГП- γ -ЦД (в).

Пики: 1 – маркер электроосмотического потока (нейтральное соединение, диметилсульфоксид), 2 – бетулоновая кислота. Фоновый электролит: 9 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 % этилового спирта.

Этап 5. Синтез, строение и свойства адамантильных производных 1, 8-дигидроксинафталина.

Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. И.В. Петерсон

Разработаны методики синтеза адамантильных производных 1,8-дигидроксинафталина (I) путем его алкилирования 1-адамантанолом (II), рис.3. Проведение реакции в смеси уксусной и фосфорной кислот (60°C , 15 ч, $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_3\text{PO}_4$ 15%:85%) [7] приводит к образованию 2-(адамантил-1)-1,8-дигидроксинафталина (III, выход 71%). При нагревании (200°C в течение 2,5 часов) соединения I с двукратным избытком II и 1-бромадамантаном в качестве

катализатора синтезирован
дигидронафталин-1-он (IV).

2,4,7-три-(1-адамантил)-8-гидрокси-1,4-

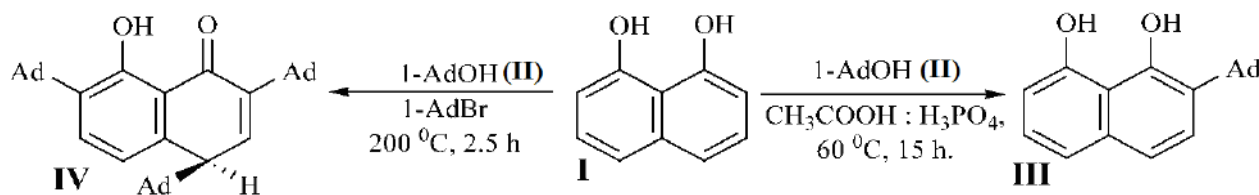


Рисунок 3. Общая схема синтеза

Определен элементный состав и установлено строение полученных новых соединений III и IV. Для доказательства строения использован метод ^1H , ^{13}C и двухмерной корреляционной ЯМР-спектроскопии.

Анализ ЯМР-спектров синтезированных соединений показал, что введение в орто-положение к гидроксильной группе адамантильного фрагмента, приводит к заметным изменениям величин химических сдвигов ядер H_β и C_β (по сравнению со значениями химических сдвигов данных ядер в случае мета- и пара-положений гидроксильных групп).

Разработаны селективные способы синтеза адамантильных производных 1,8-дигидроксиафталина. Получено 4 новых соединения, изучены их свойства и доказано их строение.

**Этап 6. ЭПР исследование электрохимически активированных
трехъядерных винилиденовых комплексов с металлоостовами Re-Fe-Pt и Re-Fe₂
Ответственный исполнитель к.ф.-м.н., в.н.с. Н.Г. Максимов**

Электрохимическими и химическими методами, моделирующими редокс-процессы, были получены и изучены методом ЭПР катион-радикалы исследуемых соединений. Полученные значения величин g-факторов для парамагнитных катионных форм винилиденовых трехъядерных комплексов различного состава представлены в таблице 1.

Таблица 1. Величины g –факторов

металлоостов	g_x	g_y	g_z
RePtFe	2.075	2.054	2.006
RePdFe	2.048	2.023	1.999
ReFeFe	Среднее значение g-фактора 2.044		

Значительные изменения параметров ЭПР катион–радикалов от состава металлоостова (табл. 1) свидетельствуют о наличии переноса спиновой плотности на фрагмент комплекса, содержащий атомы Pt, Pd и Fe, соответственно. Это изменение обусловлено различными величинами спин-орбитального взаимодействия для представленного ряда металлов. При исследовании комплексов с металлоостовами RePdFe и RePtFe выявлены дополнительные парамагнитные катион-радикалы, которые являются продуктами последующего распада образовавшихся парамагнитных катионных форм. Выявлено, что наименее устойчивы катион-

радикалы, полученные на основе ReFeFe остова. Они быстро распадаются с образованием ферромагнитных наночастиц. Доказательством служит совпадение их спектральных характеристик сигналов ЭПР с аналогичными сигналами металлических наночастиц железа. Времена жизни полученных катионов в радикальном состоянии уменьшаются в следующем порядке: $\text{Pd} > \text{Pt} \gg \text{Fe}$.

Этап 7. Изучение влияния адсорбированных атомов и малых кластеров Pd на образование кислородных вакансий на поверхности нанокластеров оксида церия. Ответственный исполнитель: д.х.н., г.н.с. В.А. Наслузов

Квантово-механическим методом периодического функционала плотности изучены адсорбция единичного атома Pd и кластера Pd_4 на стехиометрическом $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ (Рис.4-1а) и частично восстановленном нанокластере оксида церия $\text{Ce}_{21}\text{O}_{41}$ (Рис.4-1б). Рассмотрено влияние палладия на образование кислородных вакансий в данном кластере.

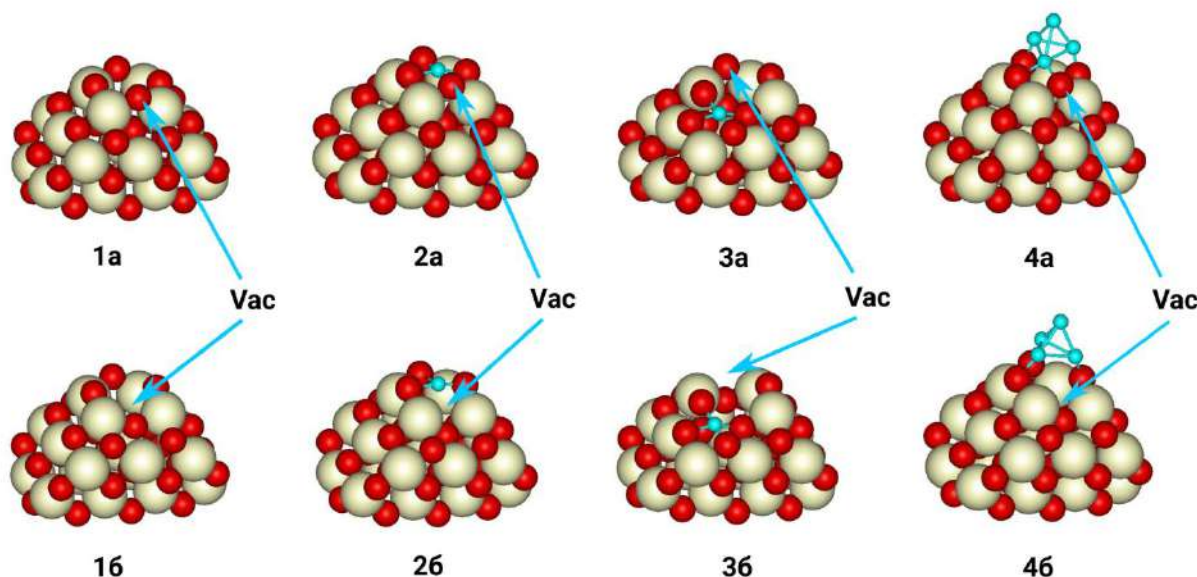


Рисунок 4 - Адсорбция Pd и Pd_4 на стехиометрическом (а) и частично восстановленном (б) кластере оксида церия $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$: 1) свободный кластер оксида церия; 2) адсорбция атома Pd; 3) замещение атома Ce атомом Pd; 4) адсорбция Pd_4 .

Адсорбция атома Pd и кластера Pd_4 в наиболее прочных формах происходит на грани (100) кластера $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$, образованной четырьмя атомами кислорода (Рис.4 - 2а,4а), с энергиями адсорбции 4,08 и 3,47 эВ, соответственно. Эти значения заметно больше, чем энергии взаимодействия атома (2,17 эВ) и кластера серебра Ag_4 (2,86 эВ) с гранью (100) аналогичной наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$. Электронные конфигурации Pd и Pd_4 соответствуют синглету (закрытая электронная оболочка) и триплету (два неспаренных электрона). В результате взаимодействия с $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$, электронные конфигурации Pd и Pd_4 не меняются, однако происходит частичное восстановление (нескольких центров с Ce^{4+} до Ce^{3+}) кластера оксида церия. Замещение одного из четырех атомов Ce на грани (100) атомом Pd приводит к самопроизвольному удалению соседнего атома кислорода, с энергией -0,23 эВ. Как результат, образуется стехиометрический кластер $\text{Ce}_{20}\text{O}_{41}\text{Pd}$ (Рис.4-3а).

Оксид церия способен легко терять решёточный кислород, что определяет его каталитические свойства. Наиболее легко свободный кластер $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ теряет кислород на грани (100) (Рис.4-1б). Энергия образования такой кислородной вакансии 1,56 эВ. Образование вакансии снижает прочность адсорбции Pd и Pd_4 до 2,91 и 3,04 эВ, соответственно, что во многом определяется меньшим числом кислородов, три против четырех, с которыми взаимодействуют атом и кластер палладия (Рис.4-2б,4б). В тоже время, взаимодействие $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ с Pd и Pd_4 приводит к понижению подвижности решёточного кислорода. В случае адсорбции атома Pd энергия образования кислородной вакансии увеличивается до 2,76 эВ. Адсорбция Pd_4 увеличивает энергию выхода кислорода из решетки $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ до 2,22 эВ.

Замещение атома Ce атомом Pd также отражается на подвижности кислорода в кластере $\text{Ce}_{20}\text{O}_{41}\text{Pd}$. Наиболее выгодно образование кислородной вакансии во второй координационной оболочке атома палладия, поскольку в этом случае не нарушается его плоскоквадратная координация (Рис.4-3б). Однако и в этом случае энергия образования кислородной вакансии несколько выше, чем в кластере $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$, 1,70 эВ.

Этап 8. Синтез и исследование стабильности сульфидных сорбентов на основе мезопористых силикатных матриц MCM-41 и SBA-15.

Ответственный исполнитель: к.х.н., н.с. В.А. Парфенов

Исследования стабильности мезоструктурированных силикатов, используемых для различных целей, в том числе в качестве матрицы для синтеза сорбентов, опубликованы в работах [8-11]. Методом прививки синтезированы сульфидные сорбенты на основе MCM- 41 и SBA-15 [12]. Впервые изучено воздействие водных сред при температуре кипения на стабильность сорбентов на матрице MCM-41 и SBA-15 с нанесённым на поверхность 3-(2-гидрокси-3-фенилсульфанил-пропокси)пропилтриметокси-силаном.

Исходные материалы (матрица и сорбент на её основе) и материалы, подвергнутые тестированию, были охарактеризованы методами рентгенографии, низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии, термического анализа и сорбцией палладия(II). Контроль сорбционной способности выполнен методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии.

В результате обработки удельная поверхность образцов увеличивается в кислой и уменьшается в нейтральной и щелочной средах. Освобождение поверхности образцов, обработанных в кислых средах, вероятно, происходит за счёт растворения компактных неструктурированных частиц силиката. Формирование таких частиц следует воспринимать как дефект синтеза мезоструктурированного материала, а сами частицы – как примеси. Их растворение может объяснить потерю массы образцов и растущий объём пор (табл. 2).

Установлено, что обработка материала сопровождается растворением компактных неструктурированных частиц силиката, демонстрируя суммарные потери сорбента около 20% масс., и приводит к незначительным изменениям структурных, текстурных (табл. 2) и сорбционных характеристик.

Привитый функциональный слой сохраняется. Сульфидные сорбенты являются стабильными в изученных агрессивных условиях и, как следствие, способны длительное время работать в различных технологических растворах. Таким образом, в результате работы подобраны условия синтеза сульфидных сорбентов на основе SBA-15, при которых полученные материалы проявляют высокую стабильность.

Таблица 2. Текстульные характеристики образцов сорбента на основе SBA-15

Образец	S (m^2/g) ^a	S_{meso} (m^2/g) ^a	V_{SP} (cm^3/g) ^b	V_{meso} (cm^3/g) ^c	D (Å) ^d	D_{meso} (Å) ^d
SBA-15	686	579	0,80	0,75	47	80
S-Sorb	438	438	0,73	0,73	67	81
S-HCl	518	518	0,83	0,83	64	83
S-HNO ₃	536	536	0,85	0,85	64	83
S-H ₂ SO ₄	540	540	0,87	0,87	64	83
S-H ₂ O	369	369	0,78	0,78	84	83 93
S-NH ₃	430	425	0,81	0,81	75	83 92

^a Удельную площадь поверхности (S) определяли методом BET;

^b Средний объем пор (V_{SP}) рассчитывали по методу SinglePoint;

^c Объем мезопор (V_{meso}) вычисляли по формуле: $V_{meso} = V_{SP} - V_{micro}$;

^d Средний диаметр пор (D) рассчитывали как $4V/S_{BET}$, а диаметр мезопор (D_{meso}) получали из максимума распределения пор по размерам методом KJS для адсорбционной области изотермы.

ВЫВОДЫ ПО ЭТАПАМ 2016 ГОДА

1. Доказана возможность использования препарата на основе арабиногалактана и цис-дихлородиаминоплатины (II) с содержанием последнего 1,68% для подавления скорости роста клеток асцитной карциномы Эрлиха;

2. Разработаны методики синтеза новых биядерных μ -винилиденовых комплексов $Cp(CO)_3ReRh(\mu-C=CHPh)(bident)$ ($bident = acac$ (1), dbm (2), ba (3), tta (4), $8-oxq$ (5)). Изучены физико-химические свойства синтезированных соединений, предложено их строение;

3. Изучены редокс-свойства новых биядерных комплексов $Cp(CO)_2Re(\mu-C=CHPh)Rh(CO)(bident)$ [$bident = acac$ (1), ba (2), dbm (3), tta (4), $8-oxq$ (5)]. Установлены схемы их редокс-превращений. Показано, что значения потенциалов первых одноэлектронных стадий как окисления, так и восстановления комплексов **1-4** зависят от природы заместителей R, R' в β -дикетонатном хелатном лиганде;

4. Определены константы устойчивости гидроксипропил- γ -циклодекстрина с бетулоновой и бетулиновой кислотами. Доказано, что с гидроксипропил- β -циклодекстрином комплексы в изученных условиях не образуются;

5. Разработаны селективные способы синтеза адамантильных производных 1,8-дигидрокси-нафталина. Получено 4 новых соединения, изучены их свойства и доказано строение;

6. Получены новые данные об ЭПР характеристиках катионных парамагнитных трехъядерных винилиденовых комплексов с металлоостовами ReFePt, ReFePd и ReFeFe. Оценены времена жизни и рассмотрены маршруты реакций распада активных парамагнитных комплексных форм;

7. Получены новые данные о взаимодействии субнаноразмерных частиц палладия со стехиометрической и частично восстановленной наноструктурированными поверхностями оксида церия. Показано, что адсорбция частиц Pd на стехиометрической поверхности приводит к образованию прочно связанных комплексов, при этом происходит перенос заряда с атомов палладия на кластер оксида церия. Наличие вакансий по кислороду ослабляет взаимодействие Pd-оксид церия на 0,4-1,2 эВ. Присутствие атомов палладия на поверхности наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ и в решеточных позициях вместо атомов церия затрудняет образование кислородных вакансий;

8. Исследована химическая и термическая устойчивость сульфидных сорбентов на основе мезосиликата SBA-15. Полученные сорбенты способны длительное время работать в различных технологических растворах и не уступают известным коммерческим сорбентам.

Использованная литература

1. Go R., Adjeri A. Review of the Comparative Pharmacology and Clinical Activity of Cisplatin and Carboplatin// J.Clin.Oncol. - 1999. - V.17. - P.409-415.
2. Смышляева Е.А., Колпакова Н.А. Способность цис-платина поглощаться опухолями и тканями // Современные наукоемкие технологии. - 2004. - №3. - С.90-91.
3. Ариходжаев А.О. Галактаны и галактансодержащие полисахариды высших растений // Химия природных соединений. - 2000. - №3. - С. 547-556.
4. Старков А.К., Замай Т.Н., Савченко А.А., Инжеваткин Е.В., Титова Н.М., Коловская О.С., Лузан Н.А., Силкин П.П., Кузнецова С.А. Противоопухолевый эффект комплекса арабиногалактана с платиной // Доклады академии наук. - 2016. - Т. 467. - № 1. - С.112-114.
5. Antonova, A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt p-vinylidene complexes// Inorganica Chimica Acta. - 2013. - V. 384. - P. 328-336.
6. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. Определение констант устойчивости комплексов включения производных бетулина с Р-циклодекстрином методом капиллярного электрофореза // Доклады Академии наук. - 2015.-Т.461. -№1.- С. 41-43.
7. Ларионова И.А., Голоунин А. В., Соколенко В. А. Алкилирование гуанидина // ЖОрХ. - 2006. - Т. 42. - №5. - С. 781-782.
8. Kozlova S.A., Kirik S.D. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15 // Microporous and Mesoporous Materials. - 2010. - V.133. - P.124-133.
9. Sabah El Mourabit, Marie Guillot, Guillaume Toquer et.al. Stability of mesoporous silica under acidic conditions // RSC Advances. - 2012. - Vol. 2. - P. 10916-10924.

10. Lidia Lopez Perez, Ernst R.H. van Eck, Ignacio Melian-Cabrera. On the hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects // Micropor. Mesopor. Mat. - 2016. - Vol. 220. - P. 88-98.
11. Song Mingjuan, Zou Chenglong, Niu Guoxing et.al. Improving the Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica SBA-15 by Pre-treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ // Chinese journal of catalysis. -2012. - Vol. 33(1). -P. 140-151.
12. Kozlova S.A., Zaitseva Yu.N. and Kirik S.D. Peculiarities of Functionalization of Mesostructured Silicates MCM-41 and SBA-15 by a Sulfide Modifier // Glass Physics and Chemistry. - 2014. - Vol. 40(1). - P. 60-68.

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

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

Проект V.45.3.1. Физико-химические основы получения функциональных материалов, включая микросферические, композитные, наноструктурированные системы, с прогнозируемыми свойствами.

№ гос.рег. 01201350473

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-0507

№ ИКРБС АААА-Б17-217031470046-5

Научный руководитель проекта: д.х.н., проф. А.Г. Анишиц

Объектами исследования являлись: катализаторы окислительной конденсации метана, содержащие в качестве активного компонента дефектные шпинельные, перовскитные и перовскитоподобные фазы; катализаторы на основе ферросфер термолиза тяжелого углеводородного сырья; микросферические стеклокристаллические мембраны на основе ценосфер для процессов разделения гелийсодержащих газовых смесей; высокоэффективные композитные сорбенты на основе ценосфер и ферросфер для иммобилизации радионуклидов и аффинной сорбции рекомбинантных белков.

Цель работы – исследование влияния химического и фазового состава микросферических, композитных, наноструктурированных систем на основе сложных оксидов на функциональные характеристики катализаторов окислительного превращения углеводородов, диффузионных мембран для выделения гелия, сорбентов для выделения радионуклидов из жидких отходов и аффинной сорбции рекомбинантных белков.

Проект выполнялся с 2013 по 2016 гг. В ходе выполнения проекта впервые показано, что замена Co на Fe в В-позиции структуры $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ резко повышает устойчивость системы в восстановительных условиях, обеспечивает стабилизацию кубической формы перовскита и высокие выходы C_2H_6 в процессе окислительной конденсации метана. Установлено, что термолиз высокомолекулярных нефтяных соединений на ферросферах происходит с участием дефектной системы феррошпинель - гематит. Значительное превышение экспериментальных значений коэффициентов гелиевой проницаемости ценосфер по сравнению с силикатными стеклами объясняется различием состояния стеклофаз, сформированных в резко отличающихся условиях. Показано, что оболочка ценосфер формируется при сжигании угля в условиях высоких температурных градиентов в результате коалесценции микрокапель расплава алюмосиликатных включений угля на внутренней поверхности пор углеродной матрицы. Впервые получены композитные сорбенты, характеризующиеся отношением $\text{Mo}/\text{Zr}=2,8-3,5$, тонкопленочной структурой активного компонента на внешней и внутренней поверхности ценосфер и максимальными значениями сорбционной емкости и коэффициента распределения

(до 10^4 мл/г) для Nd^{3+} как имитатора актиноидов. Получены магнитоуправляемые композитные сорбенты типа «ядро-оболочка» с иммобилизованными ионами Ni^{2+} . Сорбционная способность композитных сорбентов Ni^{2+} -цеолит/ферросферы и Ni^{2+} - SiO_2 /ферросферы составляет 1,5-5,7 г/см³ по отношению к Histag - меченому белку cgreGFP и сохраняется в 6-ти циклах сорбции-элюирования. Эффективность полученных сорбентов не уступает известным коммерческим аналогам.

Результаты этапов 2016 года

Этап 1. Исследование природы активных центров катализаторов со структурой перовскита, обеспечивающего необходимую форму активации окислителя для эффективной генерации метильных радикалов.

Ответственный исполнитель: к.х.н. в.н.с. С.Н. Верещагин

Для выявления взаимосвязи кристаллохимических особенностей перовскитных катализаторов с природой активного центра в реакции окислительной конденсации метана было изучено влияние катиона переходного d-металла на возможность получения упорядоченных/разупорядоченных перовскитных структур, стабильность систем в восстановительной атмосфере и каталитическую активность системы $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ (где В – Co, Fe). Синтез образцов проведен по стандартной керамической методике из оксидов/карбонатов при температуре 1200°C (Co) и 1350°C (Fe) на воздухе. Монофазные Co-содержащие катализаторы с упорядоченным/разупорядоченным распределением катионов Sr/Gd и анионных вакансий получены путем медленного охлаждения (2°/мин) или закалки (~100°/с) от температуры синтеза, соответственно; железосодержащий перовскит $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$ дополнительно отожжен в вакууме при 1350°C (Таблица 1.1).

Таблица 1.1. Структура и нестехиометрия образцов $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ (где В – Co, Fe) со структурой перовскита (25 °C)

Состав	обозначение	Решетка перовскита	Состояние	a	c
$\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{2.71}$	p-Co	кубическая	p	3.8342	
$\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{2.63}$	y-Co	тетрагональная	y	7.6920	15.321
$\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$	p-Fe	кубическая	p	3.886	

p – структура, разупорядоченная по катионам Sr/Gd и анионным вакансиям

y - структура, с упорядоченным расположением катионов Sr/Gd и анионных вакансий

Методами РСА и ДСК показано, что вне зависимости от состава атмосферы (0.01-20% O_2) или скорости охлаждения образца от температуры синтеза $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$ представлял собой нестехиометрический кубический перовскит с разупорядоченным распределением катионов Sr/Gd в А-позиции.

Каталитическая активность p- $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ в реакции окислительного превращения метана в области низких температур ($T < 650\text{--}700^\circ\text{C}$, глубокое окисление) снижалась в ряду p-Fe > p-Co > y-Co; иная последовательность

наблюдалась при $T > 730^{\circ}\text{C}$ в области протекания реакции окислительной конденсации метана (ОКМ): $p\text{-Co} > p\text{-Fe} > y\text{-Co}$ (Рисунок 1.1). Селективность S_{C_2} по ΣC_2 –углеводородов S_{C_2} была близка для $p\text{-Fe}$ и $y\text{-Co}$ катализаторов и существенно превосходила S_{C_2} для $p\text{-Co}$ системы. Соответственно, выход C_2 -углеводородов был максимальным в случае железосодержащего перовскита.

Изучение стабильности образцов $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях ($5\%\text{H}_2\text{-Ar}$) показало, что восстановление Co -содержащих образцов до металла протекает в интервале $300\text{-}750^{\circ}\text{C}$ с перекрыванием отдельных стадий процесса (Рисунок 1.2а), тогда как восстановление $p\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$ при $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ приводило к формированию $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.61}$ стабильного до $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 1.2б), в котором формальная степень окисления железа равнялась +3.

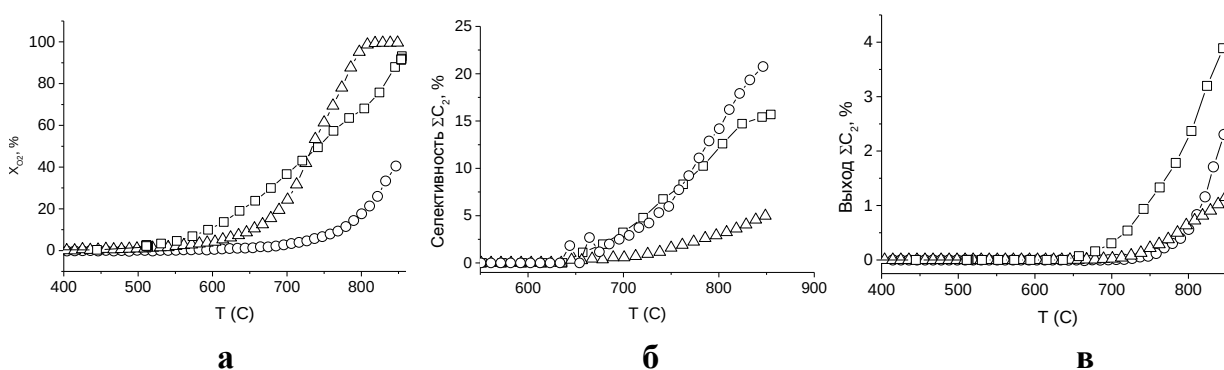


Рисунок 1.1 - Температурные зависимости конверсий (а); селективностей и выходов по ΣC_2 –углеводородов (б, в). Δ - $p\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{2.71}$, $\circ$ - $y\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{2.63}$, $\square$ - $p\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$. Реакционная смесь $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}=30:15:55$

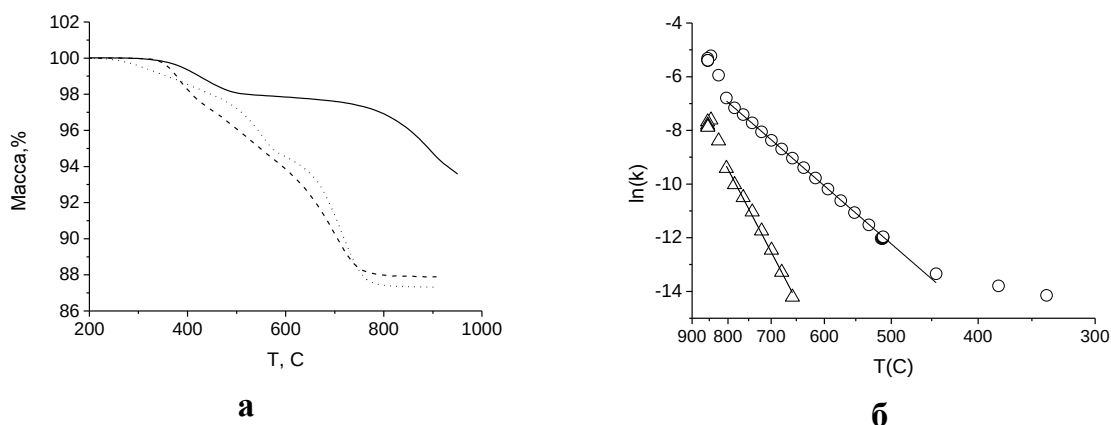


Рисунок 1.2 Кривые изменения массы при температурно-программированном восстановлении $p\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{2.71}$ ($\cdots$), $y\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{2.63}$ ($----$) и $p\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$ ($—$); $5\%\text{H}_2\text{-Ar}$, $10^{\circ}/\text{мин}$ (а). Аррениусовские зависимости скоростей образования CO_2 ($\circ$) и ΣC_2 –углеводородов (Δ) на $p\text{-Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{FeO}_{2.87}$, реакционная смесь $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{He}=30:15:55$ (б)

Кинетика окисления CH_4 в присутствии Со-содержащих перовскитов соответствовала дробному (близкому к 0,5) порядку по O_2 при содержании кислорода 5-30%, тогда как для р-Fe (500-800°C) кинетические кривые (Рисунок 1.1) в Аррениусовских координатах линейризовались в предположении о протекании превращения по уравнению первого порядка по CH_4 и кислороду. На Аррениусовских кривых для образца р-Fe выделялось три участка превращения, соответствующих различным формам восстановления катиона железа: $< 500^\circ\text{C}$, 500-800°C и $> 800^\circ\text{C}$ (Рисунок 1.2б).

Таким образом установлено, что замена Со на Fe в В-позиции структуры $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ обеспечивает стабилизацию кубической формы перовскита, препятствует упорядочению катионов Sr/Gd и резко повышает устойчивость системы в восстановительных условиях. Это приводит к отсутствию восстановления В-катиона катализатора до металла в условиях ОКМ, и как следствие, к более высоким выходам C_2 -углеводородов. Дальнейшее улучшение эффективности катализатора следует ожидать при создании структуры, с упорядоченным распределением катионов по А-позициям, что, как было показано ранее, сопровождается снижением количества подвижного кислорода, изменением его энергетических характеристик и уменьшением вклада маршрута полного окисления в процесс превращения метана.

Этап 2. Микронзондовые исследования химического состава индивидуальных ценосфер со сплошной и пористой оболочкой в диапазоне содержаний Al_2O_3 21-31 мас. %.

Ответственный исполнитель: к.х.н. Фоменко Е.В.

Микронзондовые исследования химического состава индивидуальных ценосфер с пористой и сплошной оболочкой были выполнены для узких фракций НМ-Н-1А-0.16+0.125 и НМ-М-5А -0.063+0.05, содержащих Al_2O_3 в диапазоне 21–31 мас.% и характеризующихся преобладающим количеством глобул исследуемого морфологического типа (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 Содержание морфологических типов и макрокомпонентный состав узких фракций ценосфер

Образец фракция, мм	Марка угля	Морфологические типы, %		Макрокомпонентный состав, мас. %		
		Сферы со сплошной оболочкой	Сферы с пористой оболочкой	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
НМ-Н-1А -0.16+0.125	Г и Д	5	95	62,25	21,75	3,43
НМ-М-5А -0.063+0.05	Т	74	26	60,30	31,16	2,08

Данные фракции были выделены из концентратов ценосфер летучих зол от сжигания двух различных типов каменных углей Кузнецкого бассейна, минеральная часть которых представлена глинистыми и гидрослюдистыми минералами

переменного состава типа монтмориллонита и иллита, полевыми шпатами, кварцем, в качестве примесей присутствуют карбонаты. С ростом степени метаморфизма при переходе угля от марки Г и Д к марке Т увеличивается количество гидрослюдистых и глинистых минералов, а также дисперсность минеральных включений.

Исследования проводили методом SEM-EDS на полированных срезах глобул этих фракций. Были проанализированы 19 глобул с пористой оболочкой фракции НМ-Н-1А -0.16+0.125 и 24 глобулы со сплошной оболочкой фракции НМ-М-5А -0.063+0.05. Однородность распределения элементов в оболочке определяли элементным картированием. Определялся брутто-состав полного среза оболочки отдельных глобул и составы локальных участков, расположенных на пересечении диаметров под углом 45° друг от друга. Диаметры локальных участков соответствовали толщине оболочки ценосфер.

Установлено, что диапазон изменения концентраций Al_2O_3 брутто-состава индивидуальных ценосфер фракции НМ-Н-1А -0.16+0.125 составляет 20,2–27,5 мас.%. С ростом толщины оболочки этих глобул количество и размер пор увеличиваются. Брутто-состав индивидуальных ценосфер фракции НМ-М-5А -0.063+0.05 характеризуется более широким диапазоном изменения содержания Al_2O_3 – 21,8–41,9 мас.%. Оболочка этих глобул тонкая и монолитная, лишь иногда содержит мелкие единичные поры. Карты распределения Si и Al наглядно показывают, что для обоих типов глобул оболочка неоднородна по составу, имеет фрагментарное строение (Рисунок 2.1), которое в большей степени характерно для ценосфер с толстой пористой оболочкой фракции НМ-Н-1А -0.16+0.125 (Рис. 2.1а, б).

Количественный анализ составов локальных участков оболочки индивидуальных ценосфер показал, что их алюмосиликатные макрокомпоненты связаны зависимостями $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$, которые описываются линейными уравнениями регрессии с высокими значениями коэффициентов корреляции (Рисунок 2.2а). Для локальных участков ценосфер с пористой оболочкой в диапазоне изменения концентраций Al_2O_3 12–29 мас. % эта зависимость имеет вид $\text{SiO}_2 = 92.39 - 1.13 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $r = -0.88$ (Рисунок 2.2а). Основная плотность составов локальных участков оболочки расположена в области составов Na, K-полевых шпатов альбита и ортоклаза, другая – в области глинистого минерала монтмориллонита.

Для ценосфер со сплошной оболочкой алюмосиликатный состав локальных участков удовлетворяет двум отдельным зависимостям. Одна из них находится в диапазоне содержаний Al_2O_3 15–30 мас.% и описывается линейным уравнением регрессии $\text{SiO}_2 = 95.61 - 1.13 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $r = -0.93$ (Рисунок 2.2б). Эта зависимость параллельна аналогичной зависимости $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$ для составов ценосфер с пористой оболочкой (Рисунок 2.2а) и характеризуется двумя областями плотности составов, расположенных в области монтмориллонита и альбита. Другая зависимость для локальных участков ценосфер со сплошной оболочкой находится в диапазоне Al_2O_3 30–45 мас.% и описывается линейным уравнением регрессии $\text{SiO}_2 = 87.46 - 0.87 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $r = -0.89$ (Рисунок 2.2б). Тренду второй зависимости удовлетворяет безводный стехиометрический состав гидрослюдистого минерала угля – иллита.

Подтверждением участия этих минералов в образовании ценосфер является повышенное содержание в составе оболочки глобул Na и K в случае полевых

шпатов, Na и Mg – монтмориллонита, K – иллита (Таблица 2.2). Помимо неоднородного распределения в оболочке ценофер Si и Al для обоих морфологических типов глобул характерны области, содержащие гетерогенные включения Fe, Ca, Mg, Ti (Рисунок 2.1).

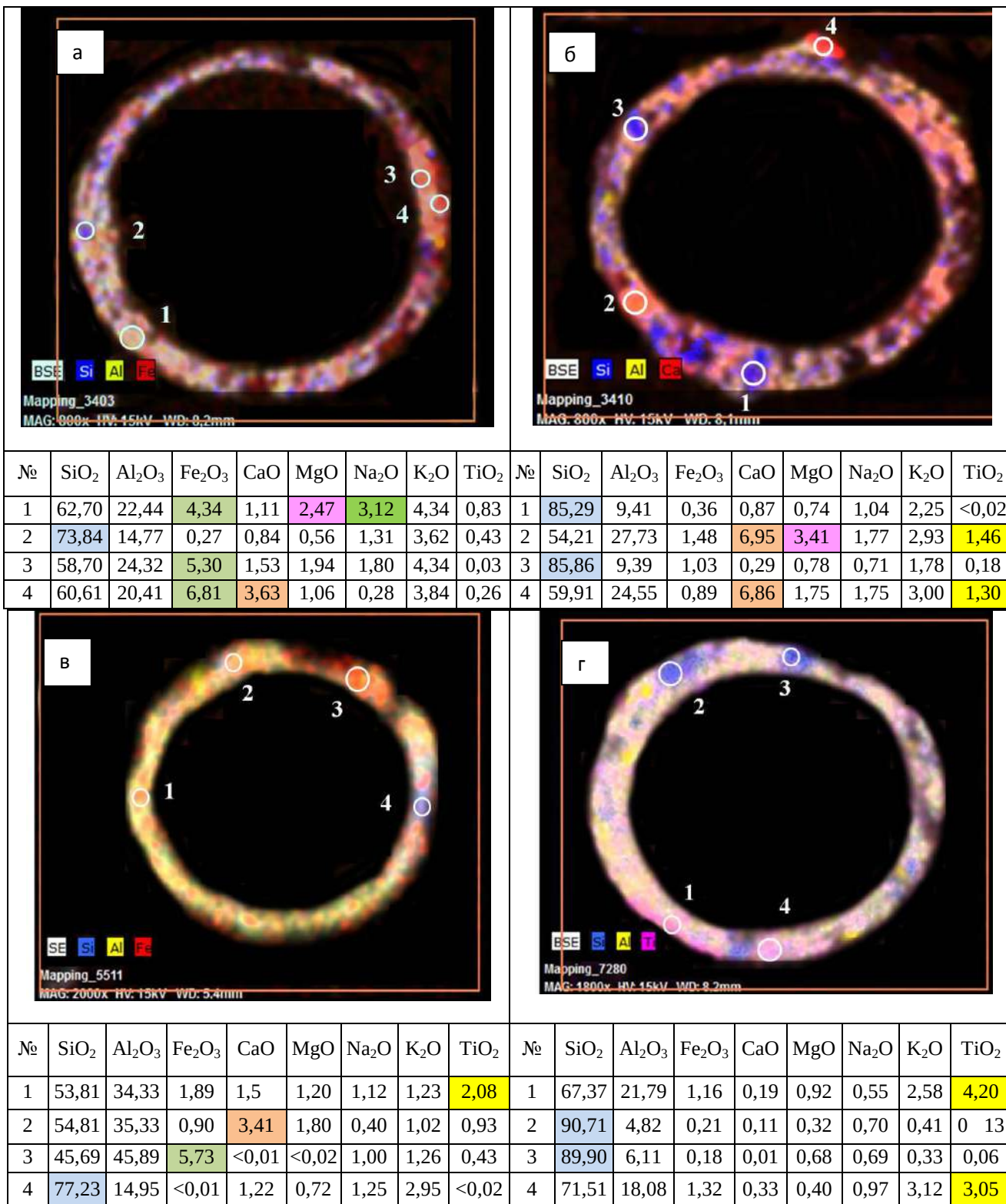


Рисунок 2.1. Карты распределения отдельных элементов в оболочке индивидуальных глобул с указанием областей анализа и их состава: пористая оболочка ценофер узкой фракции НМ-Н-1А -0.16+0.125 (а, б) и сплошная оболочка ценофер узкой фракции НМ-М-5А -0.063+0.05 (в, г)

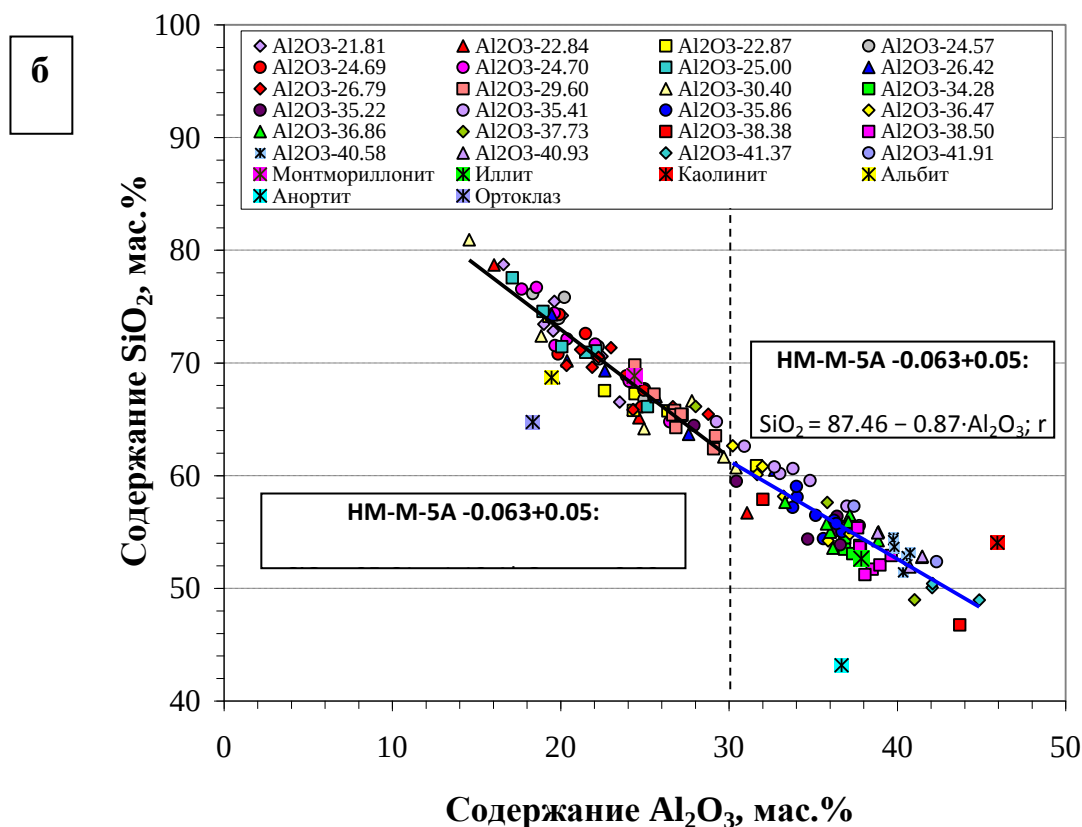
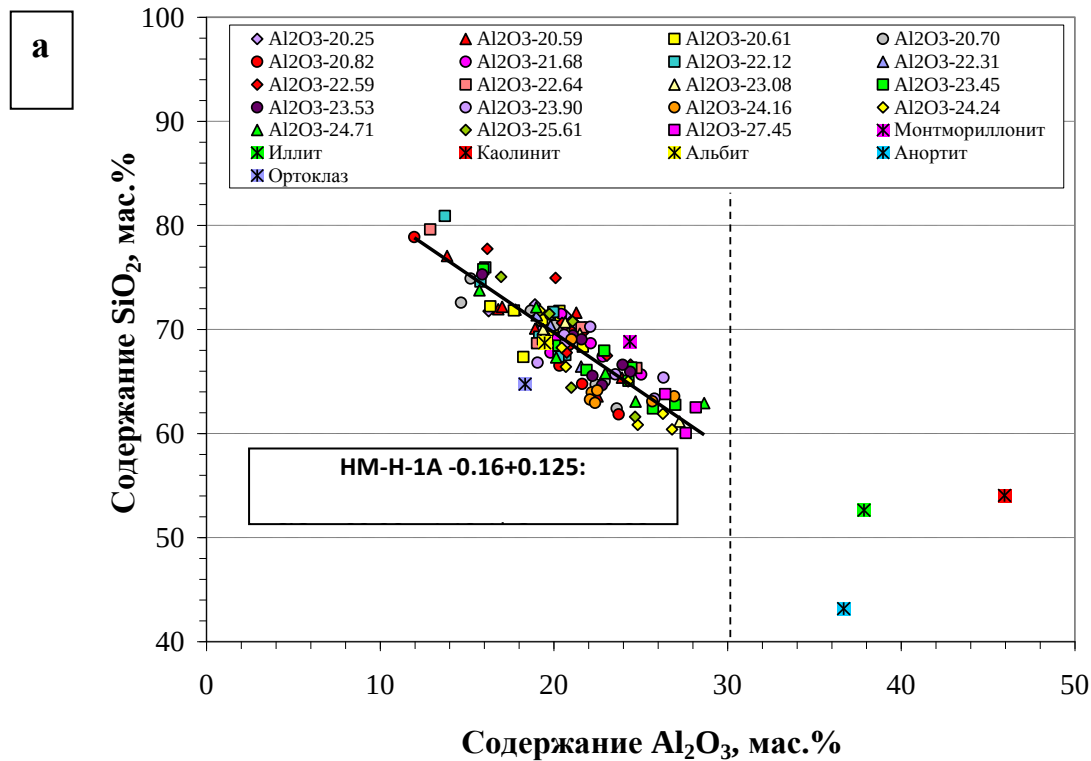


Рисунок 2.2. Зависимости $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$ составов локальных участков оболочки индивидуальных глобул узких фракций ценосфер НМ-Н-1А -0.16+0.125 (а) и НМ-М-5А -0.063+0.05 (б) в сопоставлении с литературными данными для безводных стехиометрических составов минералов угля монтмориллонита, иллита, каолинита, полевых шпатов (альбита, анортита, ортоклаза)

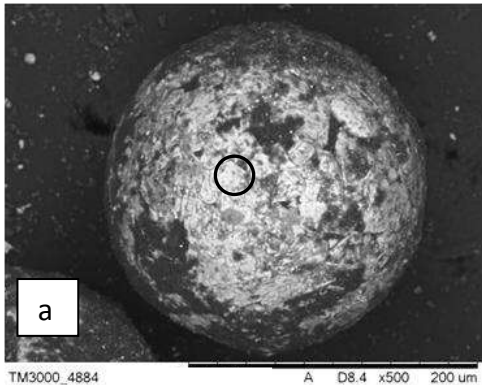
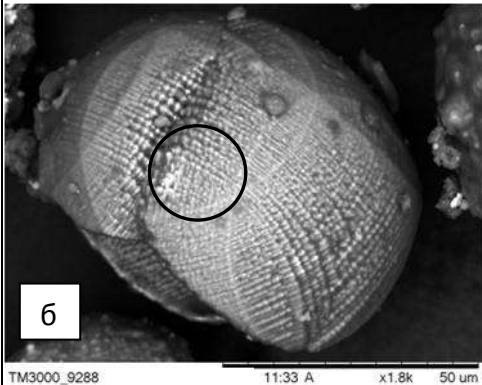
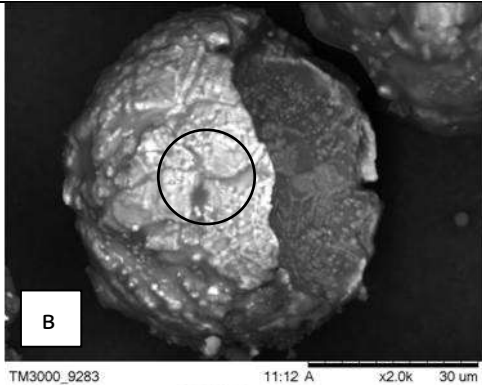
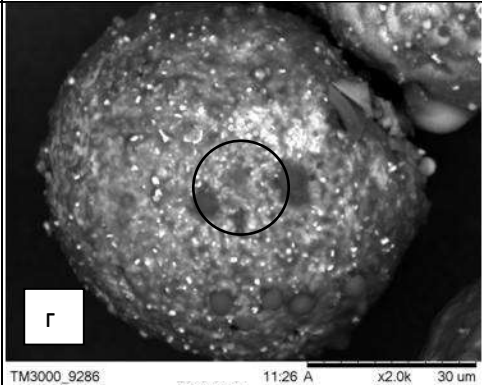
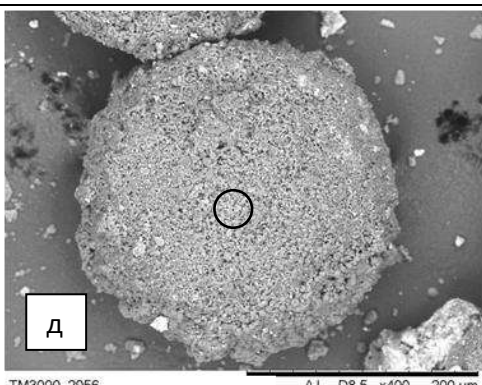
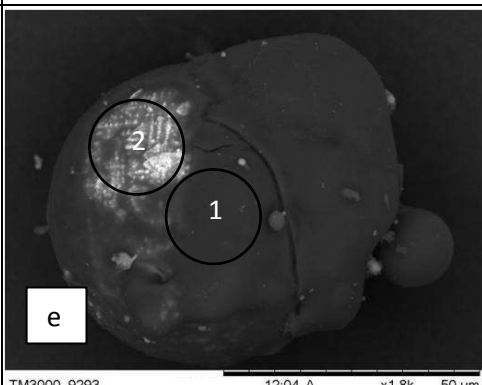
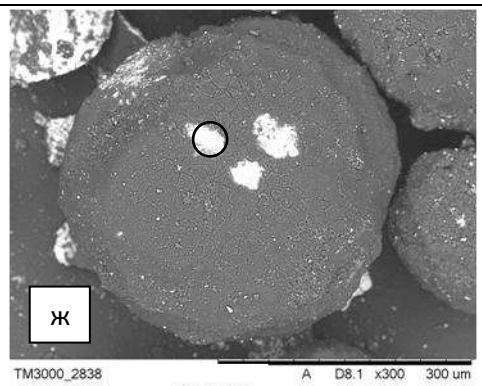
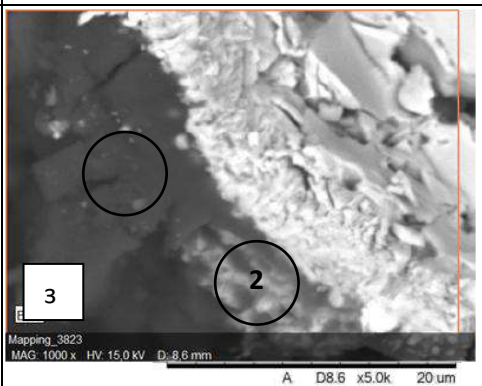
Таблица 2.2. Брутто-составы глобул (мас. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
НМ-Н-1А -0.16+0.125						
65,62	20,25	3,08	1,31	2,15	2,33	4,16
57,06	24,24	2,36	1,46	4,64	6,02	3,04
НМ-М-5А -0.063+0.05						
65,93	24,70	0,81	0,48	1,70	3,07	2,59
48,73	38,38	0,91	0,24	0,83	1,03	9,22

Таким образом, выполненное микрозондовое исследование состава индивидуальных ценосфер показало, что сплошная и пористая оболочка глобул неоднородна по химическому составу и содержит фрагменты с повышенным содержанием кремния, алюминия, железа, кальция, магния, титана. Можно предположить, что формирование фрагментарной оболочки ценосфер в процессе сжигания произошло в результате коалесценции микрокапель расплава минеральных включений угля на внутренней поверхности полости углеродной матрицы. При минимальном количестве слоев микрокапель образуются ценосферы с тонкой сплошной оболочкой кольцевой структуры. Увеличение числа слоев приводит к образованию толстой оболочки с включенными порами разного размера. Установление общих функциональных зависимостей и сопоставление составов позволяет утверждать, что в образовании ценосфер принимают участие определенные структурообразующие минеральные прекурсоры. В случае сжигания каменного угля марки Г и Д за образование ценосфер с толстой пористой оболочкой отвечают полевые шпаты и монтмориллонит. Для ценосфер с тонкой сплошной оболочкой, полученных при сжигания угля марки Т, структурообразующими минералами являются монтмориллонит, Na-полевой шпат и иллит. Фрагментарное строение оболочки кольцевой структуры позволяет объяснить наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер по сравнению с синтетическими полыми микросферами 3М К37 при 25°C на порядок.

Взаимодействие высокомолекулярных серосодержащих компонентов нефтяного сырья с различающимися по составу глобулами ферросфер также может различаться. Элементный EDS-анализ локальных участков поверхности закоксованных ферросфер показывает, что в малоуглероженных глобулах и глобулах с пористой и толстой пленками содержание серы мало, 0,2-0,8 ат.%. Повышенное содержание серы ~1,7 ат.% регистрируется на поверхности ферросфер со сплошной тонкой пленкой и существенно большее, до 3 ат.% в участках сколов толстых пленок. Рентгеновское картирование элементов, проведенное на малоуглероженных ферросферах и на участках поверхности в местах сколов толстой углеродистой пленки, показало, что в первых образцах сера, в основном, связана с кальцием, а для последних – характерно связывание серы, железа и кальция (глобулы ж-з).

Таблица 2.1. РЕМ-снимки ферросфер после крекинга нефти (а, S1, 3%) и мазута (б-г, е, В1, 10%; д, S1, 2%; ж, з, S1, 20%) и соотношение Fe, S и Ca в локальных участках их поверхности.

Глобула		Fe:S:Ca (ат.%)
		а: 12,1:0,8:0,9 б: 26,5:0,15:2,2
		в: 9,1:0,03:0,4 г: 5,2:1,7:0,6
		д: 0,7:0,6:0,2 е: 1: 0,1:0,1:0,1. 2: 6,5:0,5:0,9
		ж: 9,6:3,3:0,2 з: 1: 0,5:0,3:0,01 2: 6,7:1,3:0,2

Таким образом, проведенное исследование показало, что в процессе крекинга при 450-500°C тяжелого парафинистого нефтяного сырья с содержанием серы 0,2-

0,8 мас.% в присутствии ферросфер серий S1 и B1 происходит процесс концентрирования серы из нефтяного сырья на поверхности каталитического контакта. Высокомолекулярные серосодержащие нефтяные компоненты адсорбируются на активных центрах катализатора, включающих Ca или Fe-Ca структуры, происходит разрыв C-S связей и связывание серы металлами. Процессы конденсации углеводородных фрагментов с образованием коксогенных отложений протекают преимущественно на Fe-Ca центрах. Общей закономерностью для исследованных ферросфер является низкое зауглероживание ферросфер со структурами блочного и смешанного блочно-скелетно-дендритного типов.

Этап 3. Изучение влияния условий синтеза на получение сорбентов на основе композиций циркономолибдатов и ценосфер.

Ответственный исполнитель: д.х.н., в.н.с. Т.А. Верещагина

Из реакционных сред, содержащих $ZrOCl_2$, Na_2MoO_4 или $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и цетилтетрадециламмоний бромид (СТАВ), осуществлен гидротермальный синтез (120-150°C, 48-72 ч) сорбционно-активного компонента сорбента – мезопористых циркономолибдатов (mZM) с удельной поверхностью 200-350 м²/г ($d_{пор} \sim 17-23 \text{ \AA}$). Определены параметры (температура, мольное соотношение Mo/Zr, последовательность смешивания реагентов, катионная форма молибдата, наличие комплексообразующего агента), позволяющие увеличить выход целевого продукта и отношение в нем Mo/Zr, избежать быстрого образования осадка и осуществить введение гомогенной реакционной смеси во внутренний объем микросферического полого носителя с последующим осаждением циркономолибдата.

Для получения композитного сорбента в оптимальных условиях синтеза в качестве носителя использован продукт травления NH_4F-HCl узкой фракции ценосфер из летучих зол Рефтинской ГРЭС HMR5A -0,08+0,071 vv vac ($\rho_{нас.} = 0,42 \text{ г/см}^3$; $D_{ср.} = 76 \text{ мкм}$; $SiO_2/Al_2O_3 = 1,7$; фазовый состав (мас.%): кварц – 1,5; кальцит – 0,3; муллит – 34,7; стеклофаза – 63,5) с преимущественным (84 %) содержанием морфологического типа – «ценосферы с пористой оболочкой и гладкой поверхностью» (Рисунок 3.1).

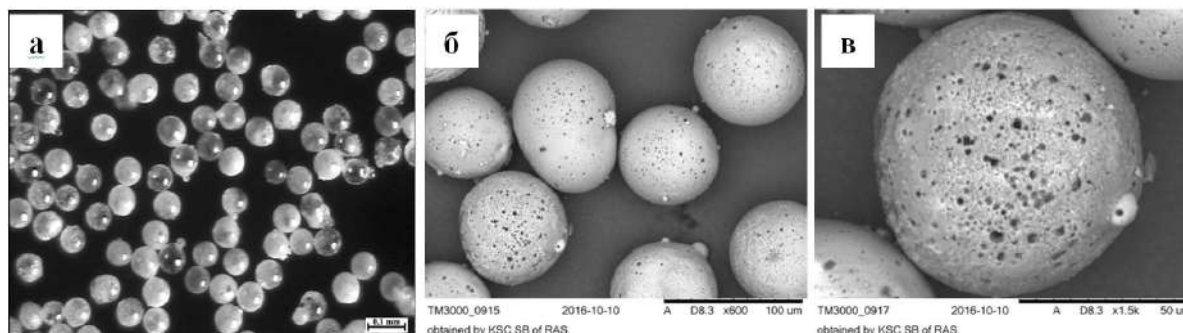


Рисунок 3.1. Микросферический носитель на основе узкой фракции ценосфер HMR5A -0,08+0,071 vv vac: исходная фракция (а); после обработки NH_4F-HCl (б, в)

По данным РЭМ микросферического продукта синтеза циркономолибдат осаждается как на внутренней, так и внешней поверхности носителя в виде пленки и отдельных агломератов, локализованных в открытых порах (Рисунок 3.2).

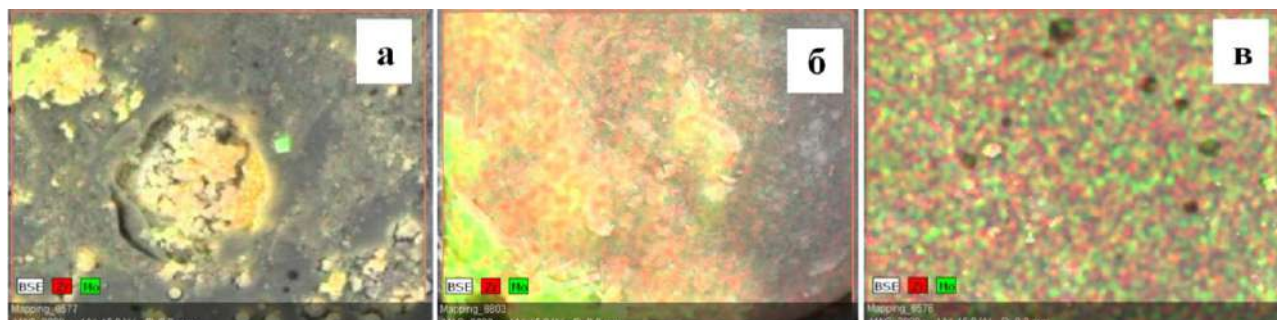


Рисунок 3.2. Локализация циркономолибдатного компонента на носителе: в открытых порах (а); на внешней (б) и внутренней поверхности (в)

Сорбционные параметры (a_m , K_D) индивидуального mZM и его композиции с ценосферами (mZM/C), определенные из изотерм сорбции катионов Nd^{3+} как имитатора трехвалентных актиноидов (Am, Cm), приведены в таблице 3.1. Относительно низкое значение сорбционной емкости циркономолибдата (около 10 мг/г Nd^{3+}) может быть связано с низким вхождением молибдена в структуру mZM ($Mo/Zr = 0,4-0,6$), являющегося источником кислых $-OH$ групп, и/или низкой доступностью сорбционных центров в объемном материале. Как следует из приведенных данных (Таблица 3.1), тонкослойное нанесение активного компонента способствует повышению его удельной емкости. Для улучшения сорбционных характеристик композиции mZM/C в ее составе увеличено соотношение Mo/Zr в среднем до 2,8–3,5 путем взаимодействия композиции с 1М Na_2MoO_4 (рН=1,5) в гидротермальных условиях (150°C, 72 ч), что привело к повышению емкости композиции (Mo-mZM/C) и коэффициента распределения (Таблица 3.1). Предположительно, увеличение числа сорбционных центров происходит за счет дополнительного связывания молибдатных групп на поверхности мезопористого циркономолибдата, а также формирования микропористого гидратированного молибдата натрия $NaMo_{6-\delta}O_{18} \cdot xH_2O$, способного к ионному обмену [Whittingham M.S. et al., Solid State Ionics 75 (1995) 257].

Таблица 3.1 Характеристики сорбционно-активных компонентов и их композиций с ценосферами

№	Название	$S_{уд.}$, м ² /г	Содержание активного компонента, мас. %	a_m^{**} , мг/г	K_D^{**} , мл/г
1	mZM	200	100	10	$0,7 \cdot 10^4$
2	$NaMo_{6-\delta}O_{18} \cdot xH_2O$	65	100	21	$1,3 \cdot 10^4$
3	mZM/C	15	7,7	6	$1 \cdot 10^3$
4	Mo-mZM/C	13	13,6 (6,4)*	11	$0,6 \cdot 10^4$

* нанесение второго компонента, ** рассчитано из уравнения Лэнгмюра

Таким образом, определены условия синтеза композиций ценосфер и пористых циркономолибдатов, состав которых обеспечивает сорбцию катионов Nd^{3+} из растворов с коэффициентами распределения до 10^4 мл/г.

Этап 4. Исследование состава и строения индивидуальных железоалюмосиликатных ферросфер с высоким содержанием аморфного вещества. Ответственный исполнитель: к.х.н., в.н.с. О.М. Шаронова

Цель работы - исследование индивидуальных железоалюмосиликатных ферросфер двух основных морфологических типов (дендритные и блочные) во фракциях ферросфер (Таблицы 4.1 и 4.2), полученных из промышленной летучей золы типа S (алюмосиликатный) от сжигания каменного угля Экибастузского бассейна.

Таблица 4.1. Химический состав фракций (мас. %)

Фракция, мм	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	SO_3
-0.063+0.05	27.34	9.75	55.58	2.91	1.11	0.97	0.21	1.45	0.69
-0.05	20.21	8.83	67.56	2.06	1.06	0.11	0.14	<0.01	0.02

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с картированием срезов 2-х типов ферросфер установлено, что их брутто-составы находятся в интервале содержаний FeO 32-87 мас.% и соответствуют относительно низкоплавким ($1100\text{--}1300^\circ\text{C}$) точкам состава границ областей первичной кристаллизации вюстита FeO , фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, железистого кордиерита $2\text{FeO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ и герцинита $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в диаграмме состояния $\text{FeO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ (Рисунок 4.1).

Таблица 4.2. Фазовый состав фракций (мас.%) и параметры кристаллической решетки ($\text{\AA}$) феррошпинели (a_f) и гематита (a_h и c_h)

Фракция, мм	Феррошпинель	Гематит	Кварц	Кальцит	Муллит	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Аморфная фаза	Феррошпинель	Гематит	
								a_f	a_h	c_h
-0.063+0.05	48.8	2.9	3.1	0.1	3.5	0.4	41.2	8.366(1)	5.032(1)	13.727(4)
-0.05	45.6	4.3	2.6	0.0	2.9	2.8	41.8	8.360(1)	5.0302(6)	13.729(3)

Превалирующим типом глобул являются дендритные, которые состоят из однонаправленных или разветвленных кристаллических индивидов феррошпинели с частичным замещением Fe^{2+} и Fe^{3+} на Mg^{2+} и Al^{3+} , соответственно. Они образованы из продуктов разложения тонкодисперсного сидерита, в разной степени ассоциированного с тонковкрапленным кварцем и алюмосиликатами. Содержание Mg в 2-3 раза и Al в 1,1 раза выше в дендритах феррошпинели по сравнению с участками межкристаллитного аморфного вещества (Рисунок 4.2).

Ферросферы блочного типа образованы из более крупных включений сидерита и диспергированных в органическом веществе кварца и алюмосиликатов. При

близком составе с дендритными они состоят из более крупных, высокожелезистых и достаточно узких по составу блоков феррошпинели, в которых, напротив, содержание Mg и Al в 2–4 раза ниже, чем в межблочном аморфном веществе.

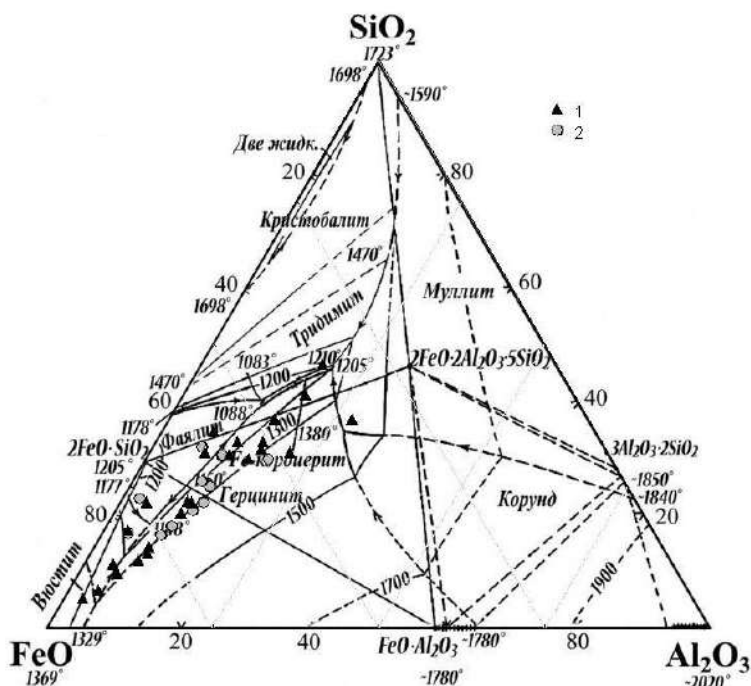


Рисунок 4.1. Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с точками брутто-составов ферросфер 2-х типов: 1 – дендритный; 2 – блочный

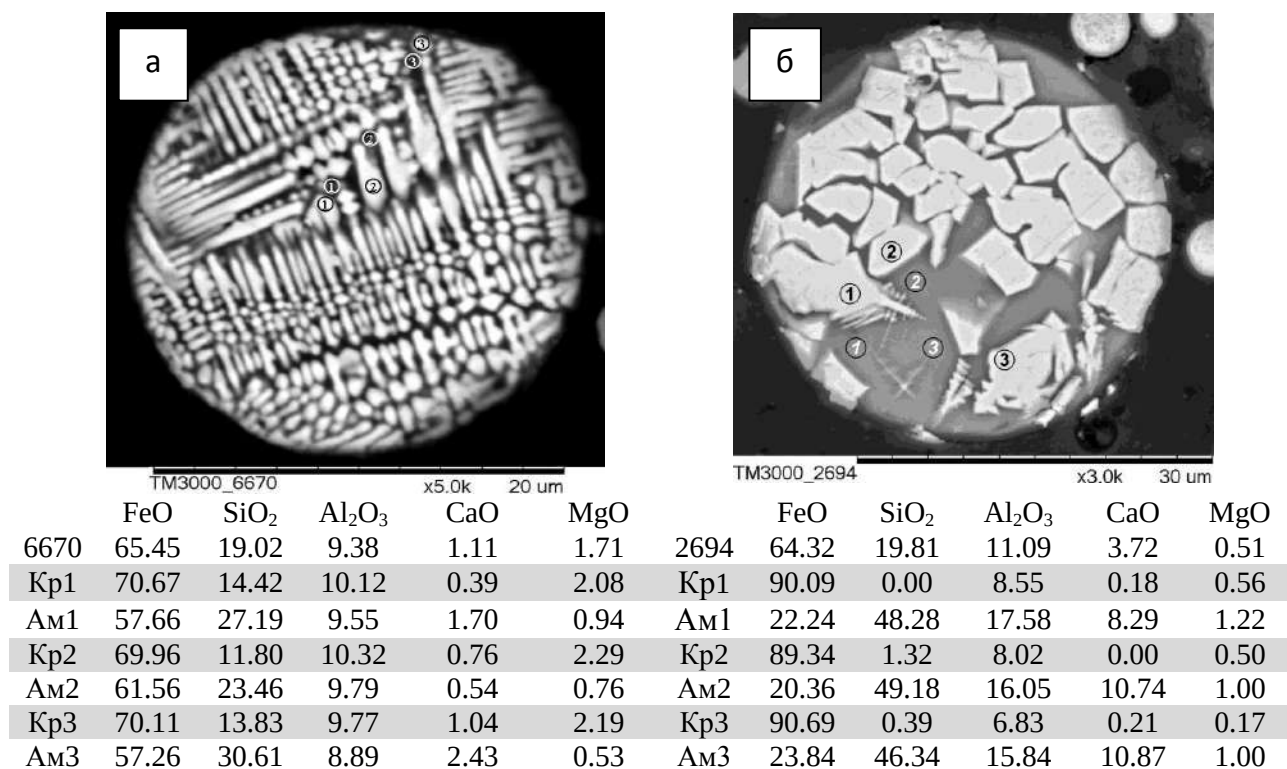


Рисунок 4.2. Состав кристаллических (Кр) и межкристаллитных аморфных (Ам) участков в дендритной (а) и блочной (б) глобулах близкого брутто-состава (6670 и 2694)

Таким образом, по строению железоалюмосиликатные микросферы с высоким содержанием аморфного вещества образуют два основных типа глобул - дендритный и блочный, которые кардинально отличаются размером, видом и составом кристаллических индивидов феррошпинели, а также составом межкристаллитного аморфного вещества. Важным фактором, влияющим на строение ферросфер, является дисперсность их главного прекурсора – сидерита FeCO_3 .

Этап 5. Разработка методики коррекции эффектов микропоглощения излучения в количественном фазовом анализе с учетом специфики рассеяния поверхностного слоя порошкового образца.

Ответственный исполнитель: н.с. Л.А. Соловьев

На основе выбора оптимальных весовых схем метода минимизации производной разности (МПР), включая новую весовую схему перевешивания, разработан подход прецизионного уточнения кристаллических структур по сильно искаженным порошковым дифракционным данным, а также данным низкого разрешения. Весовые схемы МПР разделены на три класса, в зависимости от наблюдаемой (или ожидаемой) степени искажения данных. Разработанный подход представляет особые преимущества при анализе данных *in situ*, для которых большие искажения и низкое разрешение зачастую является непреодолимой проблемой.

Эффективность подхода оптимального выбора весовой схемы МПР продемонстрирована на примере уточнения кристаллической структуры сокристалла бензол:этан, сформированного при температуре 90 К, а также структуры 2-aminopyridinium-fumarate-fumaric acid по данным низкого разрешения. С применением весовой схемы МПР для сильных искажений, кристаллическая структура сокристалла бензол:этан была уточнена в анизотропном приближении без геометрических ограничений для всех неводородных атомов со средней точностью 0.005 Å. Кроме того, без геометрических ограничений было также уточнено положение атома водорода молекулы этана.

С применением метода МПР по порошковым дифракционным данным определена и уточнена кристаллическая структура комплекса $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]\text{trans-}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$. Показано, что структура сформирована на основе двух различных комплексных анионов родия с октаэдрической монодентатной координацией (Рисунок 5.1). Определены и уточнены кристаллические структуры $\alpha\text{-SrCeCuS}_3$, $\beta\text{-SrCeCuS}_3$ и перовскита $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{2.85}$.

С применением метода МПР определены направление, степень преимущественной ориентации и параметр решетки тонкой (55 nm) пленки Fe_3O_4 на монокристаллической кремниевой подложке. Данные использованы при анализе магнитных и транспортных свойств материала. Проведен количественный рентгенофазовый МПР анализ серии веществ и материалов, образующихся в новых процессах экстракции алюминия из минерального сырья и экстракции титана из титанита (CaTiSiO_5).

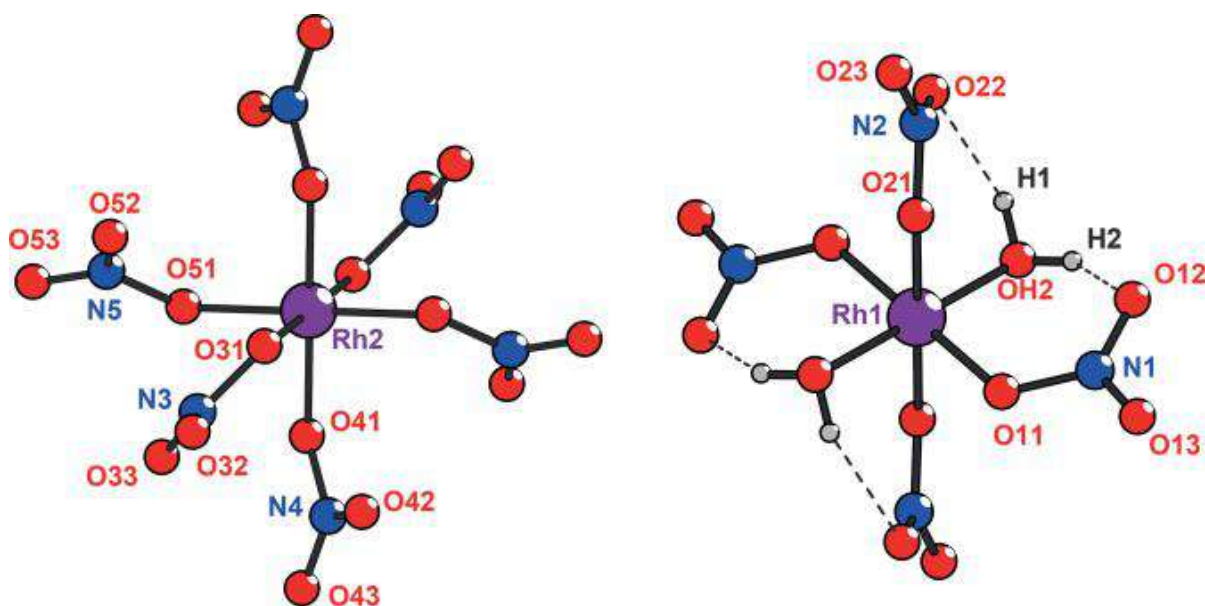


Рисунок 5.1. Координация анионов $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ в кристаллической структуре $\text{Rb}_4[\text{Rh}(\text{NO}_3)_6]\text{trans}-[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_4]$

ВЫВОДЫ ПО ЭТАПАМ 2016 ГОДА

1. Установлено, что замена Co на Fe в В-позиции структуры $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{BO}_{3-\delta}$ обеспечивает стабилизацию кубической формы перовскита, препятствует упорядочению катионов Sr/Gd и резко повышает устойчивость системы в восстановительных условиях. Это приводит к отсутствию восстановления В-катиона катализатора до металла в условиях ОКМ, и как следствие, к более высоким выходам C_2 -углеводородов. Дальнейшее улучшение эффективности катализатора следует ожидать при создании структуры, с упорядоченным распределением катионов по А-позициям, что, как было показано ранее, сопровождается снижением количества подвижного кислорода, изменением его энергетических характеристик и уменьшением вклада маршрута полного окисления в процесс превращения метана.

2. Выполненное микронзондовое исследование состава индивидуальных ценосфер показало, что сплошная и пористая оболочка глобул неоднородна по химическому составу и содержит фрагменты с повышенным содержанием кремния, алюминия, железа, кальция, магния, титана. Можно предположить, что формирование фрагментарной оболочки ценосфер в процессе сжигания произошло в результате коалесценции микрокапель расплава минеральных включений угля на внутренней поверхности полости углеродной матрицы. При минимальном количестве слоев микрокапель образуются ценосферы с тонкой сплошной оболочкой кольцевой структуры. Увеличение числа слоев приводит к образованию толстой оболочки с включенными порами разного размера. Установление общих функциональных зависимостей и сопоставление составов позволяет утверждать, что в образовании ценосфер принимают участие определенные структурообразующие минеральные прекурсоры. В случае сжигания каменного угля марки Г и Д за

образование ценосфер с толстой пористой оболочкой отвечают полевые шпаты и монтмориллонит. Для ценосфер с тонкой сплошной оболочкой, полученных при сжигания угля марки Т, структурообразующими минералами являются монтмориллонит, Na-полевой шпат и иллит. Фрагментарное строение оболочки кольцевой структуры позволяет объяснить наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер по сравнению с синтетическими полыми микросферами 3М К37 при 25°C на порядок.

3. Определены условия синтеза композиций ценосфер и пористых циркономолибдатов, состав которых обеспечивает сорбцию катионов Nd^{3+} из растворов с коэффициентами распределения до 10^4 мл/г.

4. Железоалюмосиликатные микросферы с высоким содержанием аморфного вещества по строению образуют два основных типа глобул - дендритный и блочный, которые кардинально отличаются размером, видом и составом кристаллических индивидов феррошпинели, а также составом межкристаллитного аморфного вещества. Важным фактором, влияющим на строение ферросфер, является дисперсность их главного прекурсора – сидерита FeCO_3 .

5. С применением метода МПР определены направление, степень преимущественной ориентации и параметр решетки тонкой (55 nm) пленки Fe_3O_4 на монокристаллической кремниевой подложке. Данные использованы при анализе магнитных и транспортных свойств материала. Проведен количественный рентгенофазовый МПР анализ серии веществ и материалов, образующихся в новых процессах экстракции алюминия из минерального сырья и экстракции титана из титанита (CaTiSiO_5).

Программа ФНИ, пункт 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

Программа СО РАН V.46.1. Развитие физико-химических основ новых металлургических и химико-технологических процессов с целью регулирования эффективности и экологической безопасности комплексного извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья

Проект V.46.1.2 Исследования гетерофазных процессов и развитие научных основ гидрометаллургических и комбинированных технологий рациональной переработки сложного природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологической продукции.

№ гос.рег. 01201350475

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-050

№ ИКРБС АААА-Б17-217031350207-7

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

Целью работы являлись: изучение физико-химических основ процессов переработки природного ультрадисперсного сырья цветных, благородных и редкоземельных элементов, установление влияния нанодисперсных и шламовых частиц на протекание межфазных процессов, в том числе при получении материалов с заданными свойствами, разработка новых гидрометаллургических и комбинированных технологий, обеспечивающих освоение новых редкоземельных месторождений Сибири, извлечение и аффинаж благородных металлов.

Объекты исследований: сырье цветных, благородных и редкоземельных элементов, минералы цветных и редких металлов, процессы на поверхности минеральных компонентов и оксидных композитных систем, при флотации, сорбции, экстракции, цементации и осаждении.

Проект выполнялся в течение 4 лет. В ходе выполнения проекта получены следующие результаты:

установлен вклад размерного фактора и наноструктурирования минералов в их поведение в процессах переработки; изучены особенности поведения кремния в процессах гидрометаллургической переработки минерального сырья, содержащего силикатные минералы;

исследованы устойчивость ниобиевых минералов (пироклора) при щелочно-кислотной обработке редкометальных руд, образование коллоидных частиц благородных металлов в серусодержащих растворах и их взаимодействие с сульфидными и оксидными носителями (природными и технологическими продуктами);

исследовано изменение характера действия сульфгидрильных собирателей и применение наночастиц реагентов при флотации сульфидных минералов. Изучено состояние минеральных компонентов в буром угле, их превращения в

термохимических реакциях и влияние на реакционную способность органической массы;

исследовано разделение органической фазы на компоненты в процессе трехфазной экстракции и использования процесса для эффективного извлечения металлов из растворов и пульп и их очистки;

разработана математическая модель и программа для исследования и оптимизации противоточного экстракционного каскада разделения РЗМ с применением бинарных экстрагентов;

проанализирован процесс гетерофазных окислительно-восстановительных реакций с участием бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты и разработаны новые процессы выделения цветных и драгоценных металлов из растворов;

разработаны и исследованы процессы извлечения и разделения металлов платиновой группы с использованием катионообменного разделения в гидротермальных условиях;

исследованы гидротермальные процессы переработки концентратов благородных металлов и селективного извлечения золота и платиновых металлов из модельных технологических растворов аффинажного производства; физико-химические свойства дисперсных систем в процессах сорбционного выщелачивания окисленного сырья цветных металлов;

исследованы электрокаталитические превращения экополлютантов, содержащихся в технологических растворах и сточных водах гидрометаллургических производств. Разработаны новые композитные углеродные сорбенты для извлечения металлов из растворов и пульп;

разработан способ ионообменного синтеза высокодисперсных сложных оксидов (шпинелей, гранатов);

изучены закономерности формирования и физико-химические свойства наноструктурированных метастабильных металлоксидных систем на основе наноразмерных метастабильных модификаций диоксида циркония;

исследовано формирование моно- и полиметаллических композиционных наносистем на основе цветных и благородных металлов с применением автоклавных технологий.

Этап 1. Изучение влияния pH, температуры и состава водных растворов на механизм формирования коллоидных частиц сульфидов золота, платины, палладия. Ответственные исполнители: д.х.н. Ю.Л.Михлин, к.х.н. Лихацкий М.Н.

В рамках этапа была изучена модификация свойств жидких промежуточных продуктов, образующихся при восстановлении хлорокомплексов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) сульфидом натрия, и влияние на нуклеацию таких факторов, как pH реакционных растворов, температуры и др., преимущественно с применением методов фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС), измерений электро-кинетического потенциала, спектроскопии поглощения в ближней УФ и видимой области спектра, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) *in situ*. При сульфидном восстановлении HAuCl_4 в интервале температур $40 \div 100$ °C жидкие интермедиаты демонстрируют медленный рост (не более, чем до 30 нм в течение 3 часов), что указывает на нестабильность крупных капель в таких условиях. Моделирование экспериментальных данных с учетом бимодального распределения показало, что средний гидродинамический диаметр фракции мелких рассеивателей при повышенных температурах меньше, хотя, как и при комнатной температуре, данная фракция численно доминирует, хотя ее вклад в интенсивность рассеяния невелик ($>1\%$). Прибавление раствора сильного электролита (NaCl в виде 0,05 М раствора) при комнатной температуре через 2 часа от начала реакции вызывает постепенный рост гидродинамического диаметра рассеивателей, до нескольких сотен нм в течение нескольких часов и выпадение твердого осадка. В диапазоне температур 20-65 °C отрицательный дзета-потенциал рассеивателей первоначально уменьшается по абсолютному значению, затем остается практически стационарным, и приближается к 0 мВ по мере выпадения осадка Au_2S . Добавка NaCl влечет за собой первоначальное увеличение, затем – уменьшение значения дзета-потенциала.

Сопоставление данных ФКС с результатами измерений электро-кинетического потенциала показывает, что межфазная граница «жидкие интермедиаты – матричный раствор» стабилизирована электростатически.

Данные МУРР получали с использованием синхротронного излучения австрийского канала SAXS центра коллективного пользования ELETTRA (г. Триест, Италия). Анализ экспериментальных данных, полученных при программном изменении температуры капилляра с реакционным раствором, показал, что через 110 минут после начала реакции и достижения температуры 70 °C наряду с уже присутствующей в растворе фракцией рассеивателей с размерами 14-15 нм, появляется новая фракция мелких рассеивателей, размеры которых увеличиваются в течение нескольких минут от 1,5 до ≈ 10 нм. Происхождение второй фракции может быть отнесено на счет нуклеации и роста образовавшихся наночастиц, что имело место также и при внесении раствора сильного индифферентного электролита.

С помощью ФКС влияние pH реакционных растворов изучали на примере процессов сульфидного восстановления хлорокомплексов Au(III) и Pt(IV).

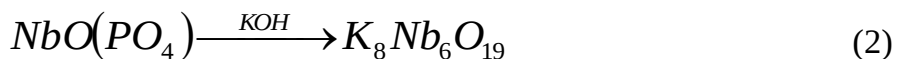
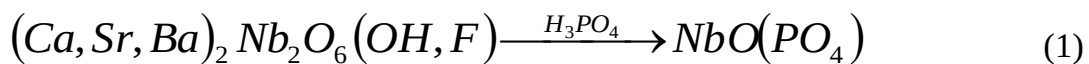
Установлено, что с увеличением pH в интервале 2÷8 стабильность жидких интермедиатов увеличивается.

Этап 2. Исследование процессов щелочного выщелачивания ниобия из пироклорсодержащих труднообогатимых руд с выделением ниобиевых продуктов. Ответственный исполнитель: к.х.н. Кузьмин Д.В.

Пироклоровые руды являются одним из наиболее перспективных видов ниобиевого сырья. В них сосредоточено почти 80% всех мировых запасов ниобия. Из российских месторождений особо выделяются труднообогатимые редкометальные руды кор выветривания карбонатитов Томторское (арктический район Якутии) и Чуктуконское (район Нижнего Приангарья Красноярского края).

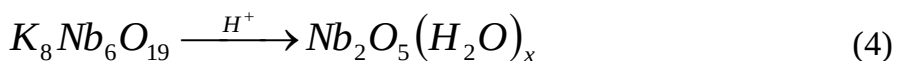
Продолжены исследования процессов щелочно-кислотного вскрытия ниобиевого минерала – пироклора $(Ca, Sr, Ba)_2Nb_2O_6(OH, F)$. В качестве исходных материалов использовали пироклоровый концентрат, выделенный из томторской руды и концентрат Татарского месторождения с содержанием оксида ниобия около 65%. Томторский концентрат получен последовательной обработкой руды 45% раствором гидроксида натрия с последующим выщелачиванием РЗМ и других металлов соляной кислотой.

Пироклор является самым устойчивым минералом ниобия. В процессе исследований установлена возможность разложения его до фосфатов по схеме (1), которые далее легко разлагаются растворами гидроксида калия (схема 2) с переходом ниобия в раствор в виде полиниобатов калия.



Найдены условия получения фосфатов ниобия и их щелочного разложения. Пироклор разлагается при температурах выше 300-350 °С спеканием с фосфорной кислотой. Ниобий выщелачивается из фосфатного спека разбавленными растворами гидроксида калия при 90-100 °С. Глубина извлечения ниобия в раствор составляет 95-98%.

При подкислении растворов ниобий может быть выделен в виде малорастворимого метаниобата калия (3) или гидроксида ниобия (4).



Этап 3. Исследование основных закономерностей экстракции серебра дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты из хлоридных растворов. Определение составов экстрагируемых соединений. Исследование условий реэкстракции серебра из органической фазы.

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

Впервые изучена экстракция хлорида серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (L) в толуоле.

Показано, что дисульфид извлекает серебро достаточно сильно – коэффициенты распределения в зависимости от условий могут достигать величины 100 и более. Увеличение концентрации соляной кислоты в водной фазе приводит к ухудшению экстракции AgCl из-за образования неэкстрагирующихся анионных комплексов серебра. На основании термодинамического анализа сделан вывод, что экстракция серебра обусловлена образованием в органической фазе соединения состава $[AgCl \cdot 2L]$.

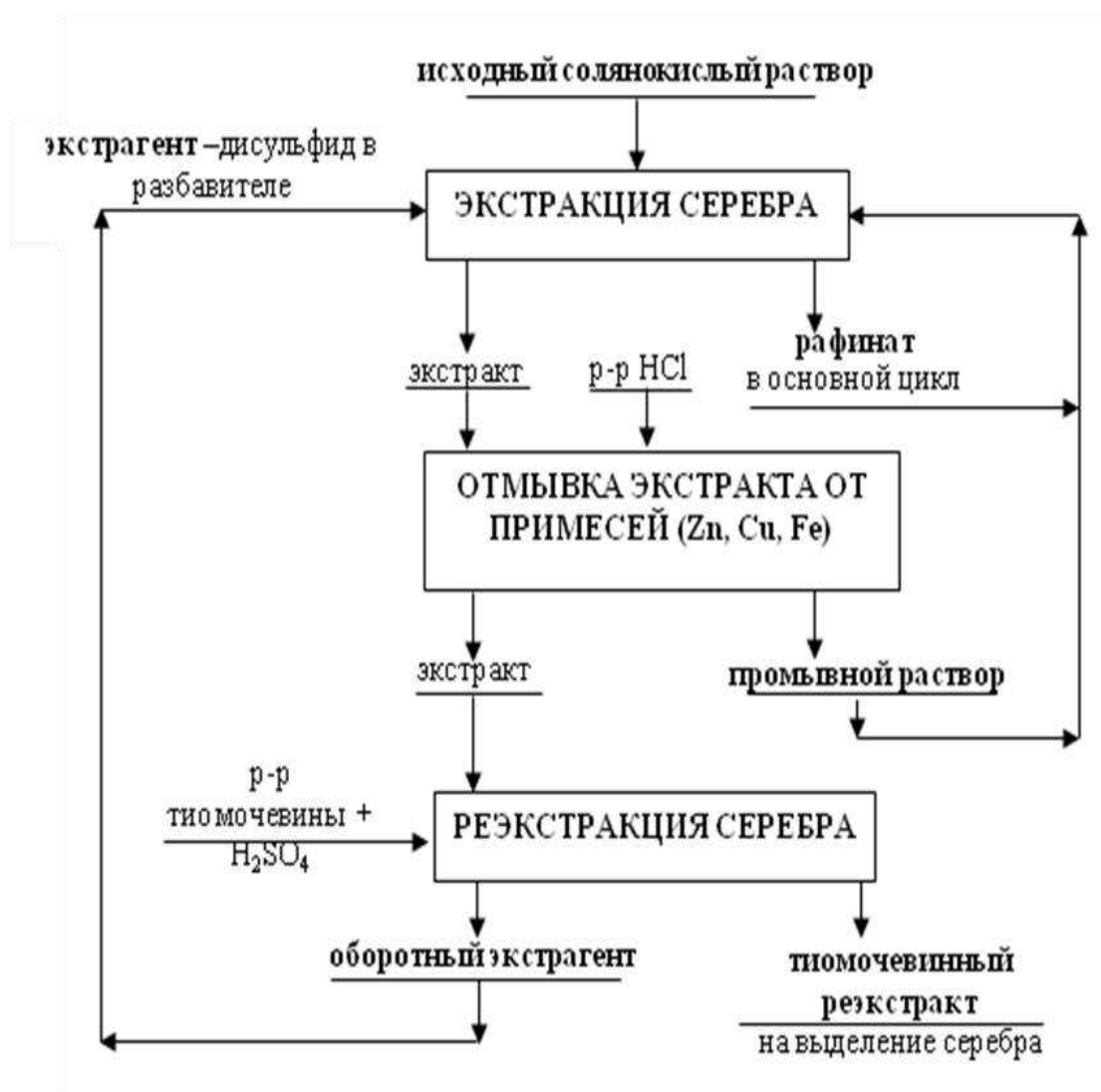


Рисунок 1 - Принципиальная технологическая схема извлечения серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в разбавителе.

Практически полная реэкстракция серебра из органической фазы достигается при использовании в качестве реэкстрагента растворов тиомочевины (Тю) в смеси с серной кислотой ($T_{ю} \geq 0,25 \text{ M}; 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

В ряду растворителей эффективность экстракции изменяется в следующем порядке: октиловый спирт > декан > хлороформ > толуол, что обусловлено преимущественной сольватацией экстрагируемого комплекса растворителем.

Разработан способ извлечения серебра из солянокислых растворов выщелачивания руд цветных металлов или их концентратов с применением нового высокоселективного экстрагента - дисульфида бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты, позволяющий за один цикл отделять серебро от основных примесей (Fe, Cu, Zn). При этом степень извлечения серебра составляет более 99 % и имеет место высокая селективность экстрагента: коэффициенты разделения серебро – металл, $\beta_{\text{Ag/Me}}$, составляют от 9000 до 30 000. Полученные реэкстракты пригодны для электролитического выделения серебра в виде металла (Рис. 1).

Синтезированный дисульфид как по своим экстракционным характеристикам, так и по селективности, намного превосходит широко известный коммерчески доступный экстрагент – триизобутилфосфинсульфид (Cyanex 471X).

Этап 4. Разработка математической модели и программ для исследования и оптимизации противоточного экстракционного каскада разделения РЗМ с применением бинарных экстрагентов

Ответственные исполнители: к.х.н., с.н.с. Калякин С.Н., Коробейников А.И.

Для оценки условий разделения лантаноидов с использованием бинарных экстрагентов, оптимизации схем и режимов экстракционных противоточных каскадов, разработана численная математическая модель, основанная на использовании двух основных блоков: - расчета экстракционного равновесия на отдельных, последовательных ступенях экстракционного каскада; - динамического расчета перемещения компонентов системы между последовательными аппаратами экстракционного каскада и накопительными емкостями.

Показано, что для количественного описания экстракционных равновесий в системах бинарные экстрагенты – соли лантаноидов, необходимо учитывать сопряженные взаимодействия в органической фазе, которые могут быть выражены, через константы катионного и анионного обмена, числа сольватации, коэффициенты разделения металлов.

Указанные параметры определены для экстракции хлоридов, нитратов смесей лантаноидов бинарными экстрагентами на основе диалкилфосфатов, карбоксилатов различных аминов, в.т.ч. для смесей нескольких экстрагентов.

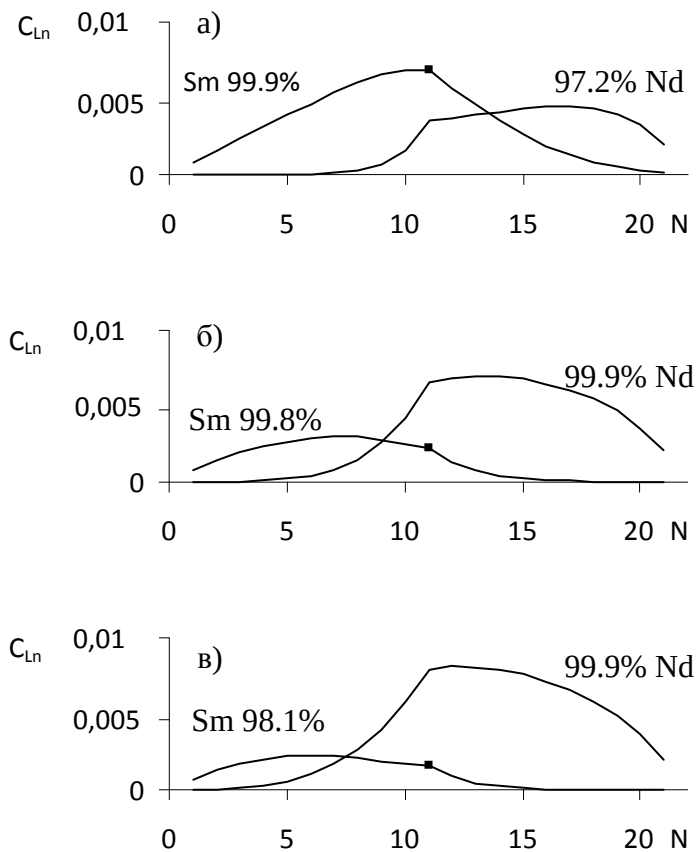


Рисунок 2 - Концентрационные профили Nd, Sm по ступеням экстракционного каскада. Соотношение расхода фаз: $Q_{\text{промывка}}=1$, $Q_{\text{питание}}=0.1$, а) $Q_{\text{экстрагента}}=0.6$, б) $Q_{\text{экстрагента}}=0.7$, в) $Q_{\text{экстрагента}}=0.74$.

На рисунке 2 в качестве примера приведены концентрационные параметры разделения по паре Nd/Sm в экстракционном каскаде. Программа позволяет установить поведение ближайших 6 элементов в экстракционном каскаде во времени и по ступеням разделения при изменении условий работы каскада.

Моделирование динамического перемещения металлов, для каскада, включающего противоток фаз бинарного экстрагента и деионизованной воды, ввод разделяемых металлов в среднюю ступень каскада, позволило оптимизировать условия разделения пар лантаноидов (III) – необходимое для получения заданной чистоты металлов число ступеней, соотношение потоков фаз.

Установлено, что повышение эффективности экстракционных каскадов, возможно, при введении в среднюю часть каскада высаливающих добавок (солей щелочных металлов с анионом одноименным разделяемым солям лантаноидов).

Этап 5. Разработка лабораторной установки для высокотемпературной (120-150 °С) катионообменной хроматографии металлов платиновой группы (МПП), оценка параметров разделения МПП в хлоридных средах.

Ответственные исполнители: к.х.н. Жидкова Т.И., к.х.н. Калякин С.Н.

На базе хроматографа «Цвет-3006» создана лабораторная установка для высокотемпературной (120-150°С) катионообменной хроматографии с целью отработки процесса разделения сложных смесей МПП и очистки от других металлов (Рис. 3). Процесс разделения проводили во фторопластовой колонке диаметром 3 мм, длиной 200 мм в оболочке из нержавеющей стали, размещенной в трубчатой печи, снабженной термопарой и регулятором температуры. Для разделения использовали измельченный сульфокатионит КУ-2 фракции +0,2 – 0,4 мм. Детектирование растворов осуществляли в кюветном отделении спектрофотометра AvaSpec 2048L, снабженного компьютером.

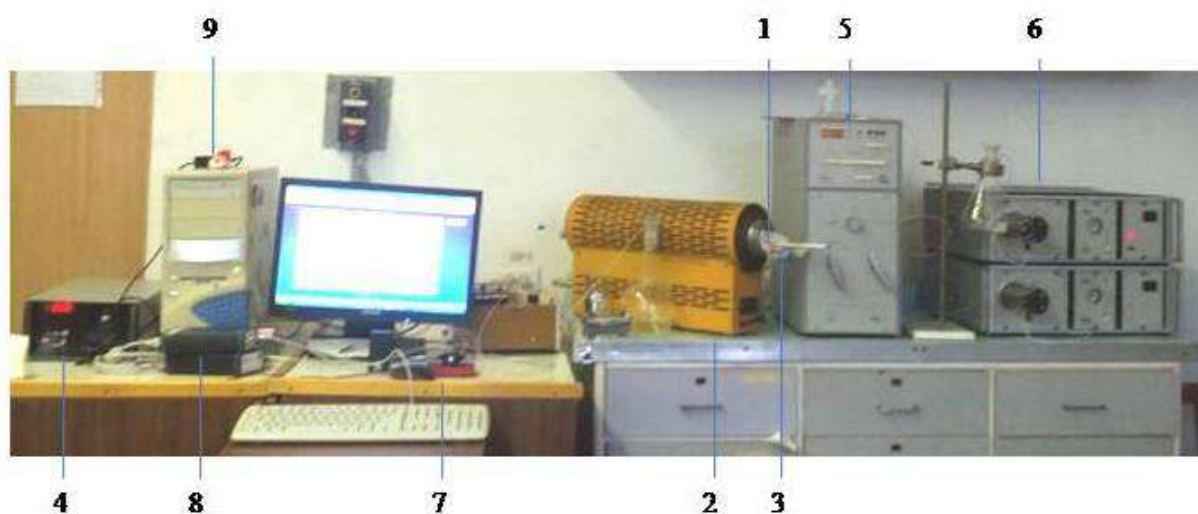


Рисунок 3. Лабораторная установка для высокотемпературной (120-150 °С) катионообменной хроматографии металлов платиновой группы: 1- ионообменная колонка; 2- малоинерционная трубчатая печь МТП-2М; 3 – термопара; 4 – регулятор температуры РТ-1-ПП(С)/100-1200; 5 – блок подачи пробы; 6 - насосный блок; 7 – кюветное отделение; 8 - спектрофотометр AvaSpec 2048L; 9 – компьютер.

Получены закономерности хроматографического разделения металлов платиной группы на катионообменной колонке в условиях температурной лабильности хлоридных комплексов при различных температурах: 20 °С, 90 °С, 140 °С.

Установлено, что полное извлечение родия катионитом протекает за счет катионообменной сорбции и сдвига равновесия в сторону разрушения хлоридных анионных комплексов при 140 °С и $[Cl^-] = 0,03$ М/л. В этих условиях в растворах преобладают нейтральные и катионные комплексы родия. Повышение концентрации $[Cl^-] \leq 1,0$ М/л приводит к сдвигу равновесия в сторону образования анионных комплексов родия, что создает возможность элюирования металлов введением в раствор хлоридов (рисунок 4).

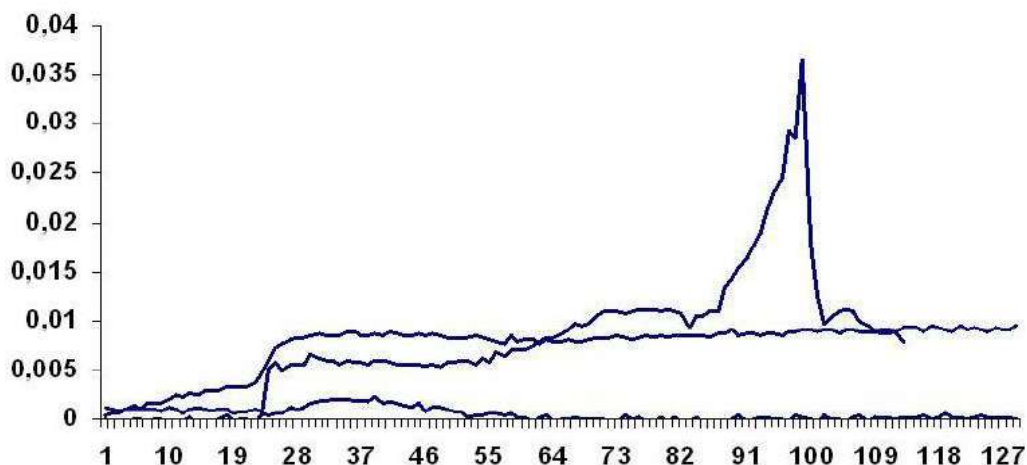


Рисунок 4. Хроматограмма элюирования комплексов родия на катионнообменной колонке (сорбент КУ-2) при $\lambda = 518$ нм. Температура: 20 °C (верхняя кривая), 90 °C (средняя кривая), 140 °C (нижняя кривая).

Этап 6. Анионообменный синтез высокодисперсных порошков (гранатов) состава $Y_3Fe_{5-x-y}Al_xIn_yO_{12}$ ($x+y=5$; $x=5$, $y=0$)

Ответственные исполнители: чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков, Е.В. Линок

Показано, что реакционно-ионообменный процесс позволяет получить прекурсоры для синтеза алюмоиттриевых гранатов. Ионы железа полностью замещены ионами алюминия. Установлено, что получение смеси гидроксидов металлов - прекурсора алюмоиттриевого граната - $Y_3Al_5O_{12}$ (АИГ) необходимо проводить в две стадии: анионитом Purolite A-300(OH) на первой - осаждают иттрий (20 мин.), а затем в полученную суспензию добавляют раствор соли алюминия, и процесс завершают через 10 мин.

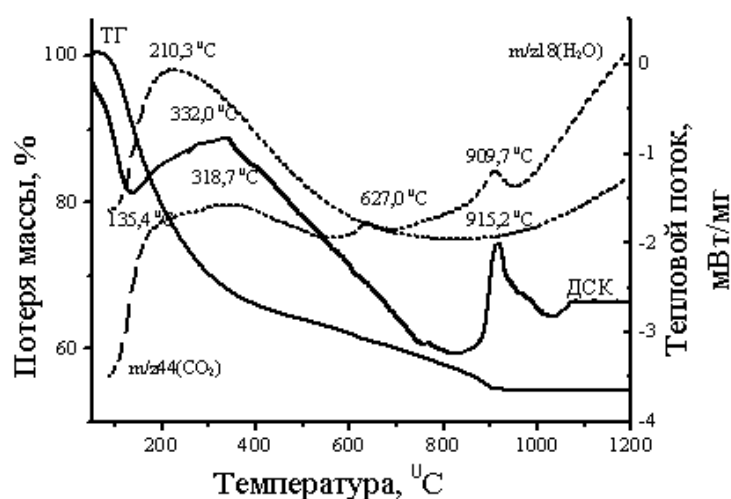


Рисунок 5. Термограмма прекурсора (ТГ, ДСК), совмещенная с масс-спектром выделяющихся при нагревании продуктов (H_2O , CO_2).

Определено, что в фазе анионита остается не более 2 % металлов, а по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), частицы прекурсора

АИГ однородны по химическому составу, локальных областей с изменением концентрации не наблюдается вплоть до субмикронного уровня.

По данным микрорентгеноспектрального анализа, соотношение Y:Al в любой точке твердой фазы составляет 0,6, т.е. соответствует стехиометрии фазы граната.

На основании результатов комплексного термоанализа (Рис. 5), для обжига прекурсора АИГ были выбраны температуры 900-1000 °С в течение 3 ч. По данным рентгенофазового анализа (РФА), образование монофазного кубического АИГ происходит при 900 °С (Рис. 6).

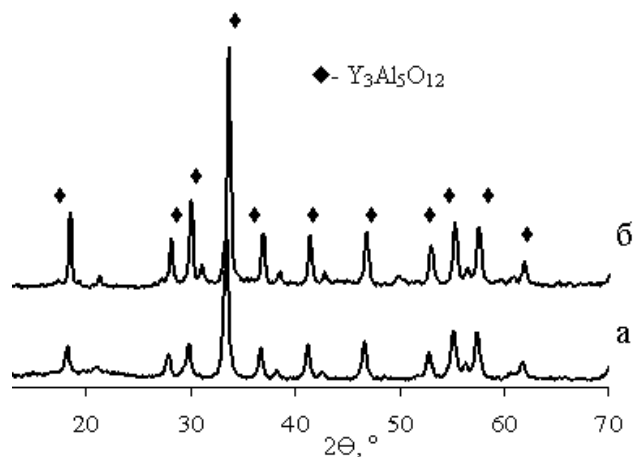


Рисунок 6. Рентгенограммы продуктов обжига при 900 °С (а), 1000 °С (б) прекурсора алюмо-иттриевого граната.

По результатам растровой электронной микроскопии образца $Y_3Al_5O_{12}$, частицы достаточно агрегированы и имеют размеры порядка 200-300 нм, но также присутствуют и более мелкие – около 50-100 нм.

Анионообменный синтез неорганических твердых веществ позволяет в едином гетерофазном процессе решить задачу «состав–структура–свойства – гранулометрия», установить особенности синтеза прекурсоров, получить на их основе высокодисперсные порошки граната.

Этап 7. Исследование влияния материала анода на эффективность процесса электрокоагуляции тиоцианатов и ионов тяжелых металлов.

Ответственный исполнитель: д.х.н. В.Л. Корниенко, к.х.н. Т.А. Кенова

На эффективность процесса электрокоагуляции влияет совокупность различных параметров, наиболее важным из которых является плотность тока, определяющая скорость электрохимических процессов. В тоже время на эффективность процесса влияет способность гидратированных оксидов металла-коагулянта адсорбировать примеси, которая определяется природой растворимого анода. В качестве растворимых анодов для процесса удаления тиоцианатов и ионов тяжелых металлов были использованы пластины из алюминия и железа с различной комбинацией анод/катод: Fe/Fe, Fe/Al, Al/Fe, Al/Al.

Полученные кинетические зависимости удаления тиоцианатов и ионов тяжелых металлов на различных типах анодов представлены на рисунке 7.

Анализ полученных зависимостей свидетельствует о неоднозначном поведении ионов тиоцианата при электрокоагуляции для исследуемых пар электродов. Для

электродных пар Al/Al и Al/Fe остаточная концентрация иона SCN^- (Рис. 7а) в растворе оставалась высокой, а эффективность процесса за 2 часа составляла 16 - 20%.

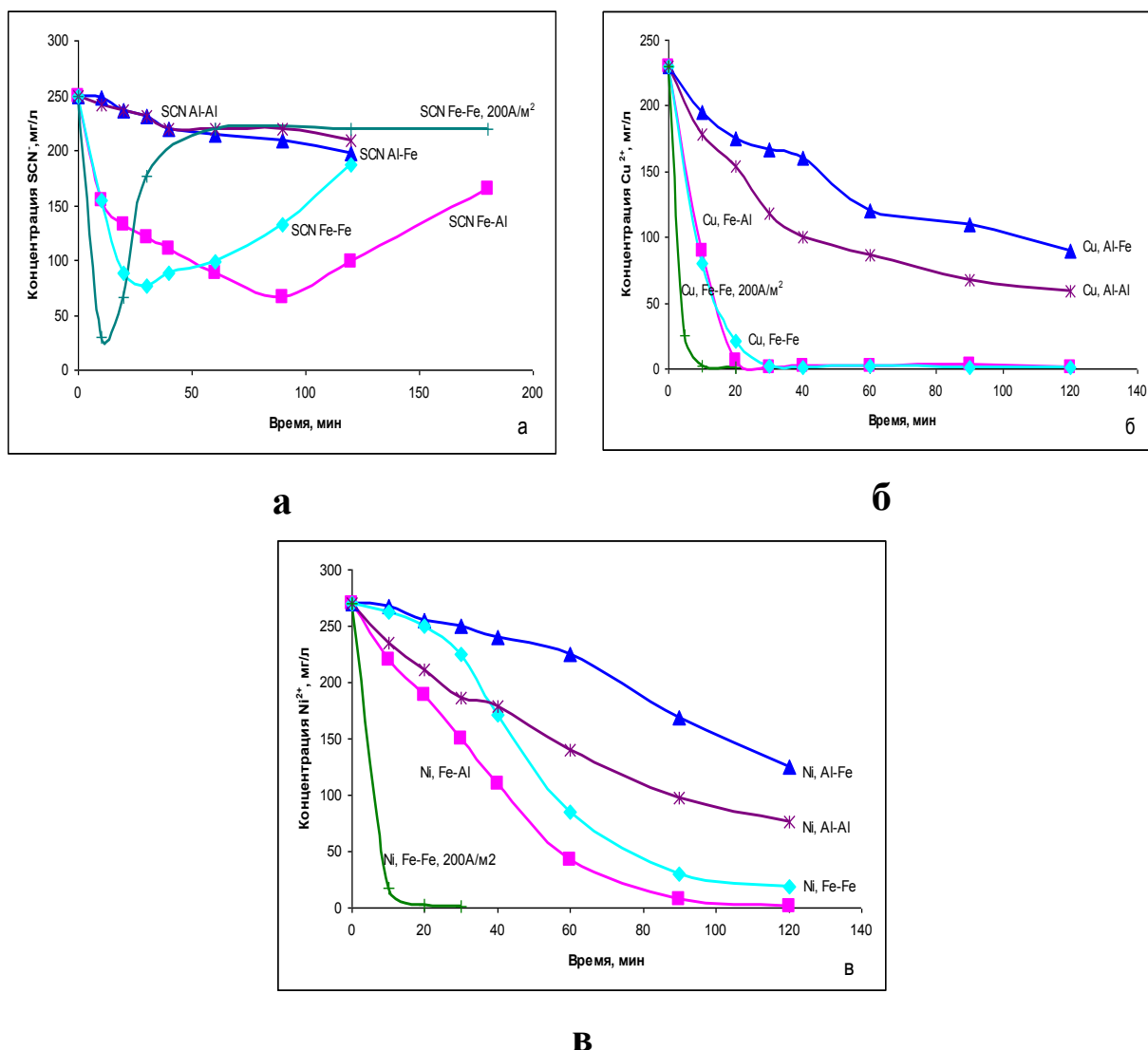


Рисунок 7. Кинетические зависимости удаления ионов SCN^- (а), Cu^{2+} (б) и Ni^{2+} (в) при плотности тока 50 A/m^2 с различной комбинацией анод-катод.

В ходе электрокоагуляции с железным анодом наблюдался аномальный ход кинетической кривой: снижение концентрации тиоцианата до 33 – 88 мг/л за 20 – 90 минут электролиза с последующим ростом его содержания в растворе до 170-220 мг/л. Следует отметить, что увеличение плотности тока (соответственно, количества коагулянта в растворе) до 200 A/m^2 приводило к более быстрому снижению остаточной концентрации SCN^- , при этом скорость обратного процесса (десорбции) также увеличивалась. Эффективность процесса удаления тиоцианатов за 10 мин достигала 87%.

Кинетические зависимости удаления Cu^{2+} и Ni^{2+} (рисунок 7 б,в) показали, что эти ионы практически полностью удаляются из раствора за 2 часа при использовании комбинаций с железным анодом, эффективность процесса составляла 99,7 и 99,5% для меди и 99,6 и 93,1% для никеля при электрокоагуляции на Fe/Al и Fe/Fe электродных парах, соответственно. При этом для иона Cu^{2+} уже через 30 мин

электролиза остаточная концентрация снижалась до 1-2 мг/л. При увеличении плотности тока, скорость удаления ионов меди и никеля увеличивалась, а эффективность за 10 минут процесса составляла 99%. Более низкая скорость и эффективность удаления ионов меди и никеля наблюдалась при использовании алюминия в качестве анода. Эффективность процесса составляла 60,9 и 53,7% на электродной паре Al/Fe и 74,3 и 71,9% на электродной паре Al/Al для Cu^{2+} и Ni^{2+} , соответственно.

Этап 8. Изучение стабильности углеродных и оксидных носителей в гидротермальных условиях. Исследование процессов формирования биметаллических композиционных наносистем на основе благородных металлов в гидротермальных условиях

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

Важным аспектом работ по формированию функциональных наноматериалов является выбор носителя металлических наноразмерных фаз. Как правило, ими являются оксидные или углеродные материалы. В последние годы весьма активно исследуется использование мезоструктурированных силикатных и углеродных матриц для создания новых функциональных материалов. Для успешного формирования и практического использования композитных материалов необходимо, чтобы носитель обладал достаточной химической стабильностью. Проведенные исследования устойчивости углеродных носителей в гидротермальных условиях в кислых и щелочных средах показали отсутствие значимых изменений в текстурных характеристиках. В случае мезопористых мезоструктурированных материалов (СМКЗ) наблюдается некоторое увеличение удельной поверхности, связанное, по всей видимости, с очисткой углеродного носителя от примесных элементов.

По результатам масс-спектрометрии установлено, что при гидротермальной обработке в щелочных средах удаляются такие элементы как В, Si, Na, которые используются в процессах синтеза СМКЗ. Углеродный материал на основе нанотрубок – Таунит, стабилен в водных растворах кислот и щелочей в автоклавных условиях. Таким образом, указанные углеродные материалы возможно использовать для формирования композитных материалов в гидротермальных условиях.

Установлено, что в отличие от углеродных носителей, мезо-структурированные силикатные материалы в гидротермальных условиях в сильноразбавленных растворах кислот и щелочей не стабильны, даже при более низких температурах. Изучено, что оксидный носитель (гранулированный Al_2O_3) обладает удельной поверхностью 175 $\text{м}^2/\text{г}$, которая не изменяется в растворах 0,05М КОН при температурах 170 °С.

Этап 9. Исследование окислительной регенерации платиносодержащих катализаторов на основе наноструктурированных анион-модифицированных оксидов циркония. Ответственный исполнитель: к.х.н. Л.И. Кузнецова

При исследовании бифункционального катализатора изомеризации алканов $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ показано, что изменения каталитических свойств обусловлены частичной дезактивацией как кислотного, так и гидрирующего компонентов. На поверхности катализатора установлено образование углеродистых отложений,

структура которых определяется составом реакционной среды. Содержание различных типов углеродсодержащих отложений по данным РФЭС в зависимости от

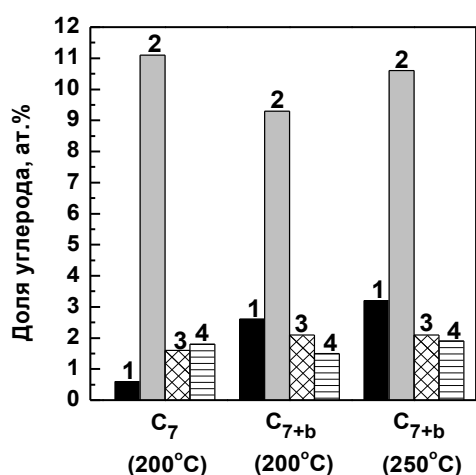


Рисунок 8. Содержание углеродсодержащих компонентов в исходном Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ катализаторе и испытанном в реакциях изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом:

- 1 – графитоподобная компонента;
 2 – «поли-C_xH_y»; 3 – C-O-C- и -C-OH;
 4 – COOH.

условий каталитических испытаний представлено на рисунке 8.

Образующиеся в процессе гидроизомеризации алканов углеродистые отложения представлены алифатическими полимерами, при добавлении бензола дополнительно образуются графитоподобные структуры. Окислительная регенерация катализатора после реакции изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом исследована путем установления динамики выгорания углеродистых отложений методом ДСК при программированном нагреве в токе воздуха. Показано, что природа экзотермических стадий связана как с окислением различных типов углеродистых отложений, и с местом локализации на поверхности бифункционального катализатора, которая

характеризуется значительной неоднородностью (металл, металл - носитель, носитель). Низкая температура окисления (136 °C), по-видимому, связана с углеродистыми отложениями, локализованными вблизи каталитически активных частиц платины или вольфрама. Локализация их на поверхности носителя, далеко от металлической платины, приводит к повышению температуры окисления. Полученные данные показывают, что в процессе каталитических реакций на поверхности катализатора образуются неоднородные углеродистые образования, при этом, чем больше содержание углеродсодержащих отложений, «графитоподобных» в частности, тем больше вклад процесса окисления при повышенной температуре.

Этап 10. Исследование процесса низкотемпературной сольubilизации бурого угля в среде органических растворителей.

Ответственный исполнитель: д.х.н. П.Н. Кузнецов

Процесс низкотемпературной сольubilизации углей в среде органических растворителей представляет значительный интерес для получения новых источников пеков, широко используемых при производстве высокотехнологичных продуктов различного назначения. Изучен процесс низкотемпературной сольubilизации бурого угля Латынцевского месторождения с использованием в качестве растворителей 1-метилнафталина, смеси 1-метилнафталина с добавкой N-метилпирролидона и

технической антраценовой фракции смолы коксования с температурой выкипания 360-380 °С.

При низкой температуре 300 °С степень превращения бурого угля во всех растворителях не превышала 15%. При повышении температуры до 380 °С выход растворимых продуктов составлял от 30 до 40%. Установлено значительное влияние типа растворителя на состав продуктов солюбилизации.

При использовании 1-метилнафталина и его смеси с небольшой добавкой сольватирующего агента N-метилпирролидона доля целевой α_2 -фракции в продуктах не превышала 63% (таблица 1). Наиболее селективно (до 93%) процесс протекал в среде антраценовой фракции смолы коксования, содержащей компоненты, обладающие сольватирующими и водородо-донорными свойствами. Проведено сопоставление показателей процесса солюбилизации углей ряда метаморфизма (рисунок 9).

Таблица 1. Фракционный состав (мас.%) продуктов солюбилизации бурого угля при 380 °С.

Растворитель	в-фракция	α_2 -фракция
1-метилнафталин	65	35
1-метилнафталин+ N-метилпирролидон	27	63
Антраценовая фракция смолы коксования	7	93

в-фракция - вещества, растворимые в толуоле;

α_2 -фракция - вещества, нерастворимые в толуоле, но растворимые в хинолине

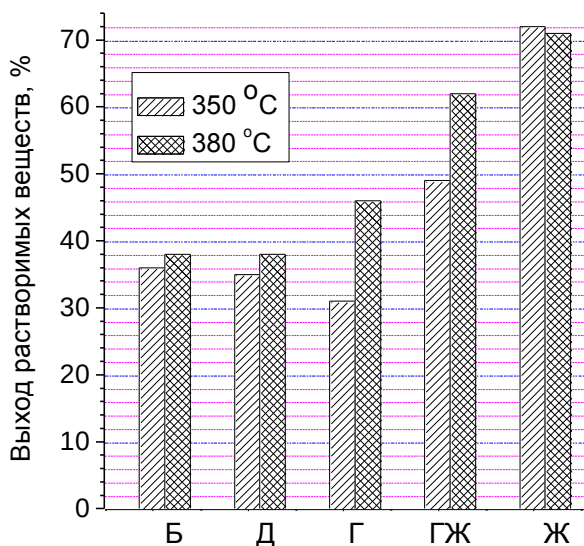


Рисунок 9. Сопоставление показателей по выходу растворимых продуктов из углей ряда метаморфизма при 350 и 380 °С.

Установлено, что при 350-380 °С в среде антраценовой фракции смолы коксования выход растворимых продуктов существенно увеличивался в ряду от бурого угля (36-38%) до каменного жирного (71-72%). В составе полученных продуктов преобладала целевая α_2 -фракция, содержащая поликонденсированные

ароматические углеводороды, обеспечивающие спекающие и коксующие свойства пеков.

ВЫВОДЫ ПО ЭТАПАМ 2016 ГОДА

1. Проведено сравнительное исследование процессов формирования и превращений преднуклеационных интермедиатов при взаимодействии хлорокомплексов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) с сульфидом натрия в водных растворах при варьировании pH, температуры и состава растворов. Разработана методика моделирования данных малоуглового рентгеновского рассеяния для выявления нуклеационного процесса. Показано, что стабильность жидких прекурсоров наночастиц сульфида платины (II), оцененная электрокинетическими измерениями, обеспечивается серусодержащими анионами двойного электрического слоя и увеличивается с ростом pH.

2. Изучено разложение пирохлора фосфорной кислотой. Установлено, что процесс эффективно протекает при температуре выше 350 °С с образованием фосфатов ниобия и кальция. Полученный фосфат ниобия неустойчив и легко вскрывается водными растворами гидроксида калия. Процесс количественно протекает при невысоких температурах (100 °С и ниже) при обработке спеков разбавленными щелочными растворами. Ниобий может быть выделен из растворов в виде малорастворимых полиниобатов натрия или метаниобатов калия.

3. Впервые изучена экстракция серебра из хлоридных растворов растворами дисульфида бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты. Установлен состав образующегося комплексного соединения, определены оптимальные условия рекстракции серебра. Показана возможность эффективного использования дисульфида для высокоселективного извлечения серебра из различных технологических серебрясодержащих растворов, содержащих примеси металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III), Na). Целесообразно продолжить работы по экстракции серебра дисульфидом из хлоридных растворов в присутствии протонодонорных добавок (HR), позволяющих существенно увеличить эффективность экстракции серебра.

4. Экспериментальными данными и математическим моделированием показано, что бинарные экстрагенты могут быть использованы в противоточных экстракционных каскадах, для эффективного группового разделения лантаноидов и выделения индивидуальных металлов требуемой чистоты. Применение бинарных экстрагентов позволяет существенно снизить расход реагентов по сравнению с катионообменными экстрагентами.

5. На базе хроматографа «Цвет-3006» создана лабораторная установка для высокотемпературной (120-150 °С) катионообменной хроматографии с целью отработки процесса разделения сложных смесей МПГ и очистки от других металлов. Получены закономерности хроматографического разделения металлов платиновой группы на катионнообменной колонке в условиях температурной лабильности хлоридных комплексов при различных температурах. Выполненные исследования показали значительные перспективы разрабатываемых процессов высокотемпературной сорбции МПГ из хлоридных растворов на сильнокислотных

катионитах. Процесс может быть использован как для разделения МПГ, так и отделения их от неблагородных металлов.

6. Разработан новый способ синтеза порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, (патент РФ № 2576271). Данный способ позволяет снизить температуру кристаллизации по сравнению с твердофазным синтезом с 1100-1300 °С до 700-900 °С, за счёт более высокой реакционной способности гидроксидных прекурсоров в отличие от смеси оксидов.

7. В ходе исследований было установлено, что в процессе электрокоагуляции использование различных комбинаций электродов Fe/Fe, Fe/Al, Al/Fe, Al/Al оказывает существенное влияние на эффективность удаления ионов тиоцианата и тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+}) при их совместном присутствии. На основании полученных результатов оптимальными условиями удаления тиоцианатов и ионов тяжелых металлов в процессе электрокоагуляции являются: пара анод/катод- Fe/Fe, плотность тока 200 А/м², pH = 3,9-4,0, τ = 10 мин.

8. Получены данные об устойчивости высокопористых оксидных и углеродных носителей в автоклавных условиях. Определены условия формирования моно- и биметаллических композиционных наносистем на основе благородных металлов с применением автоклавных технологий.

9. Установлено образование углеродистых отложений на поверхности бифункционального платина-вольфрам-циркониевого катализатора в течение процессов гидроизомеризации алканов. Структура углеродистых отложений определяется составом реакционной среды. При регенерации катализаторов выявлена различная реакционная способность установленных углеродсодержащих структур в окислении их кислородом.

10. Изучен процесс солубилизации бурого угля с использованием различных высококипящих растворителей. Установлено значительное влияние типа растворителя на состав продуктов солубилизации. Наиболее селективно (до 93%) по целевым хиолинрастворимым продуктам процесс терморастворения протекает в среде антраценовой фракции смолы коксования, содержащей компоненты, обладающие сольватирующими и водородо-донорными свойствами.

Программа ФНИ, пункт 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.

Программа СО РАН V.46.1. Развитие физико-химических основ новых металлургических и химико-технологических процессов с целью регулирования эффективности и экологической безопасности комплексного извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья.

Проект V.46.1.3. Разработка научных основ экологически безопасных процессов обогащения, извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья флюидным массопереносом и изоляции жидких токсичных отходов в минералоподобных матрицах и геологических структурах.

№ гос.рег. 01201350472

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-0505

№ ИКРБС АААА-Б17-217031350226-8

Научные руководители проекта: д.т.н. А.Г. Михайлов, д.х.н. Т.А. Верецагина.

Цель работы: изучение взаимосвязи состава, морфологии и свойств (гидрофобности, пассивации) поверхности минералов в процессах обогащения и поведение водорастворимых форм соединений цветных металлов при вторичном минералообразовании в зоне гипергенеза, закономерности взрывной дезинтеграции массивов, изоляции токсичных компонентов в минералоподобных матрицах.

Объекты исследований: зона аэрации массива; золотоносная зона гипергенеза, приуроченная к коре выветривания Енисейского кряжа; тонко вкрапленная сульфидная медно-никелевая руда, водорастворимые нитраты цветных металлов никеля и кобальта; образцы сернисто-ароматических концентратов, трещиноватость в зоне действия взрыва колонкового заряда.

Работы по плану НИР 2016 года завершали 4-летний проект. В целом по проекту достигнуты следующие результаты:

- установлены закономерности извлечения полезных компонентов из хвостов обогащения методом восходящего капиллярного выщелачивания. Выполнены исследования флотоактивности алифатических гидразидов(Г-17) и фторированного фосфита (FR-2) в сочетании с гетерополярным реагентом-собирателем бутиловым ксантогенатом калия (БКК) при флотации вкрапленных медно-никелевых руд; изучено влияние композиции БКК и сернисто-ароматического концентрата (САК) на величину краевого угла смачивания и извлечение сульфидов цветных металлов;

- разработаны критерии разрушения скважинными зарядами взрывчатых веществ массивов разного состава. Получены аналитические зависимости трещинообразования скальных массивов;

- определены условия синтеза и получены немагнитные и магнитные микросферические композитные сорбенты различного состава, включая цеолитные сорбенты двух типов - магнитный сорбент на основе ферросфер со структурой

«магнитное ядро – цеолитная (NaP) оболочка», Zr-содержащий анальцит (Zr-ANA); магнитные Zr-содержащие сорбенты двух модификаций – агломераты ферросфер с мезо-/микропористым цирконосиликагелем и композиции ценосфер с мезопористым цирконофосфонатом. Сорбенты характеризуются приемлемой сорбционной емкостью в отношении катионов металлов и обеспечивают проведение процесса сорбции с коэффициентами распределения около 104 мл/г.

Результаты этапов 2016 года

Этап 1. Исследование зональности осаждения цветных металлов при мобилизации полифункциональными органическими соединениями в условиях восходящего капиллярного движения растворов в зоне аэрации массива месторождения. Ответственный исполнитель: д.т.н. А.Г. Михайлов.

Отходы обогащения в виде лежалых хвостов медно-никелевых руд Норильского промышленного комбината в исходном состоянии имеют следующее распределение содержания цветных и благородных металлов (рис. 1).

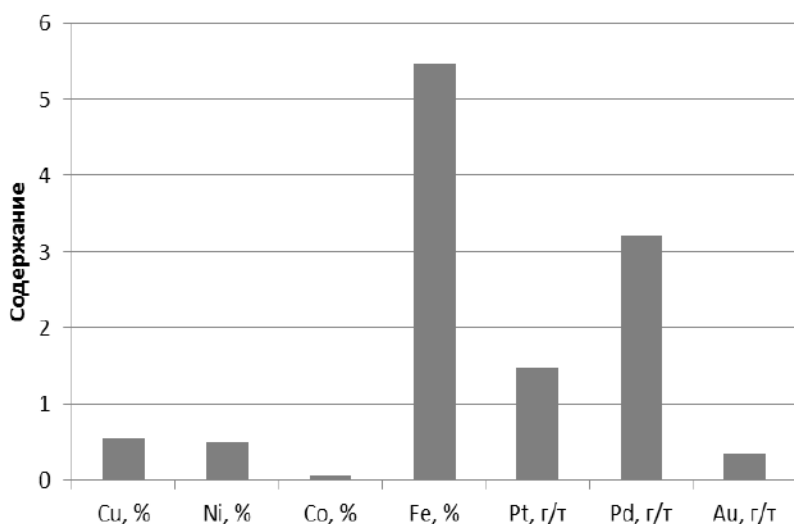


Рисунок 1. Содержание цветных и благородных металлов в исходной пробе.

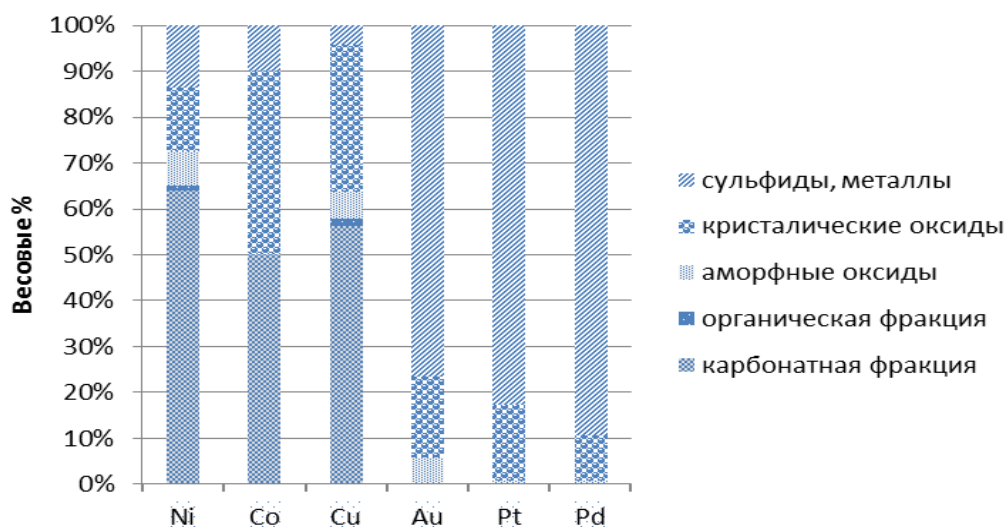


Рисунок 2. Фазовый состав цветных и благородных металлов в исходном материале хвостов обогащения

В качестве полифункциональных органических соединений были использованы растворы гуматов модифицированных разными концентрациями растворов аммиака и перекиси водорода. Экспериментальные исследования производились на лабораторной установке (рис.3).

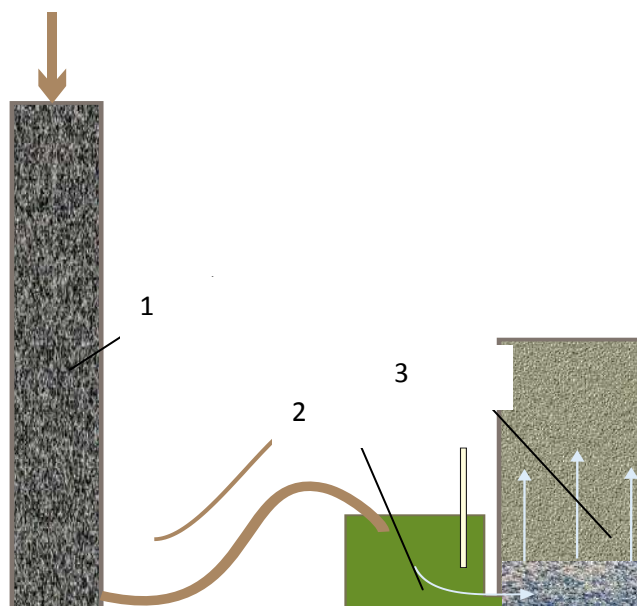


Рисунок 3. Схема экспериментальной установки фильтрации гуминовых модифицированных растворов с зональным распределением веществ при восходящем капиллярном подъеме в зоне аэрации

1 – колонна с материалом хвостов обогащения; 2 – накопительная емкость продукционного раствора; 3 – испарительный барьер

Фильтрационное прохождение гуминовых модифицированных растворов по колонне 1 переводит в раствор соединения цветных и благородных металлов из материала хвостов обогащения. Продукционный раствор после фильтрации через колонну 1 подают в колонну восходящего капиллярного подъема с уровнем подачи, находящимся у основания. Такая колонна, наполненная нейтральным материалом относительно подаваемого раствора, представляет собой предповерхностную зону аэрации или импровизированный природный испарительный барьер. Экспериментальные исследования проводились в течение длительного периода вплоть до прекращения капиллярного подъема растворов вследствие полной кальматации капилляров в испарительном барьере в приповерхностной зоне аэрации.

Изменение содержания цветных и благородных металлов в течение времени проведения экспериментальных исследований и кинетика движения модифицированных растворов по капиллярам массива приведены на рисунках 4 – 8.

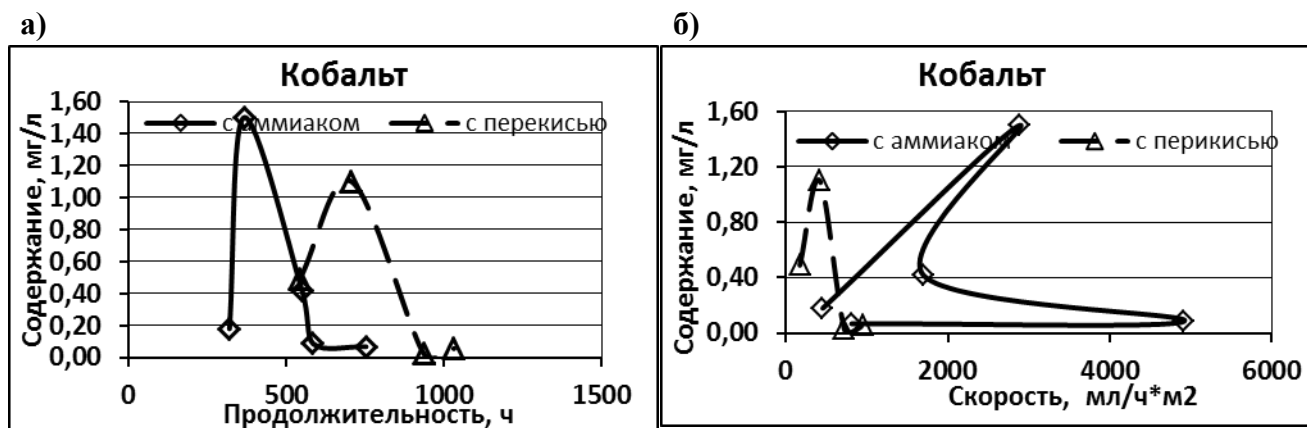


Рисунок 4. Содержание кобальта в обогащенном растворе гуминовой кислоты в зависимости от : а) – продолжительности процесса; б) скорости истечения раствора

Характер изменений содержаний от продолжительности процесса для цветных металлов во многом схожи: на начальном этапе происходит рост содержания, а затем достаточно резкое снижение. Это обусловлено, скорее всего тем, что в первоначальный период раствором модифицированных гуматов осуществляется захват водорастворимых фракций металлов с поверхности капилляров (в контакте с раствором), а затем, по мере их удаления от поверхности происходит снижение содержания. Изменения содержаний в зависимости от скорости прохождения раствора выдерживается лишь для гуминовой кислоты с перекисью водорода. Аналогичные закономерности изменения содержания характерны для никеля, серебра и платины (рис. 5, 7, 8).

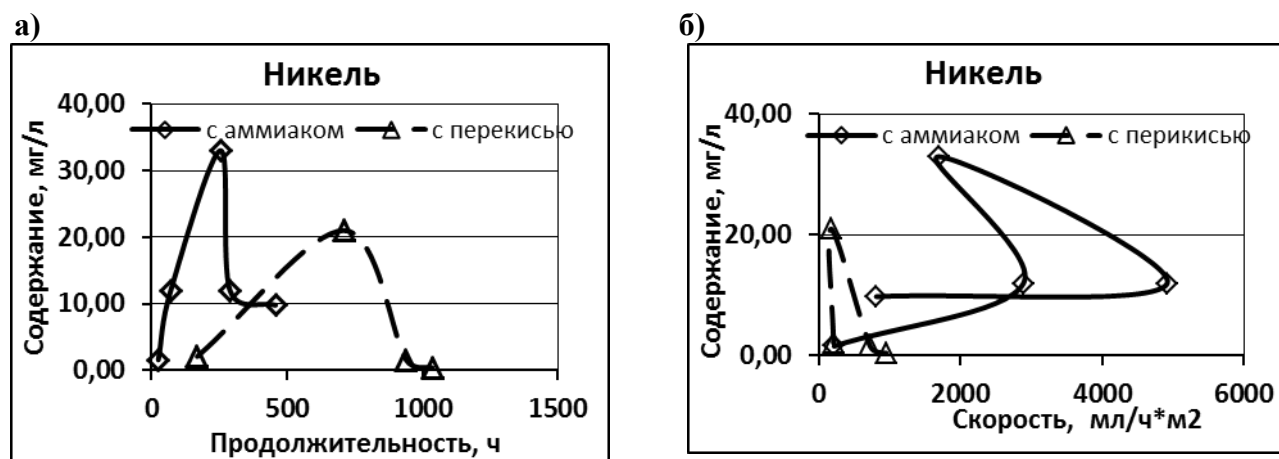


Рисунок 5. Содержание никеля в обогащенном растворе модифицированных гуматов в зависимости от: а) – продолжительности процесса; б) скорости истечения раствора

Иначе представлены кинетические закономерности ионов меди: в растворе гуматов с аммиаком содержание возрастает во времени, а в растворе с перекисью, наоборот, снижается (рис.4). Следует отметить, что в растворе с перекисью водорода среднее содержание меди выше почти в 3 раза.

По завершении экспериментального цикла был проведен геохимический анализ фазового состава материала хвостов обогащения с разными модификациями гуматов. Результаты представлены на рисунках 9 и 10.

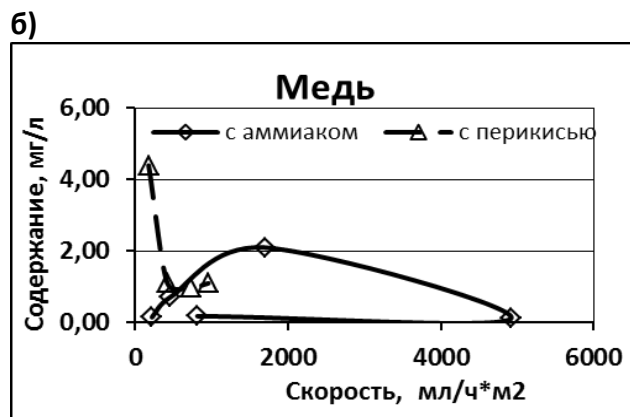


Рисунок 6. Содержание меди в обогащенном растворе модифицированных гуматов в зависимости от: а) – продолжительности процесса; б) скорости истечения раствора

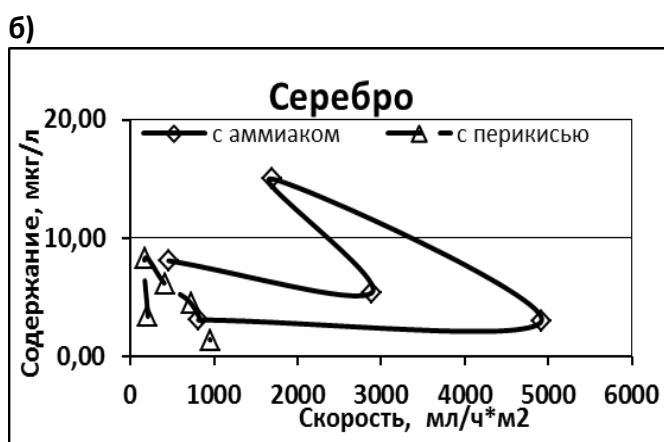
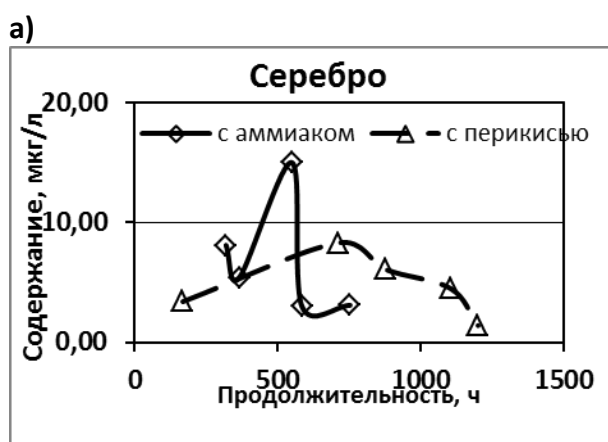


Рисунок 7. Содержание серебра в обогащенном растворе гуминовой кислоты в зависимости от: а) – продолжительности процесса; б) скорости истечения раствора

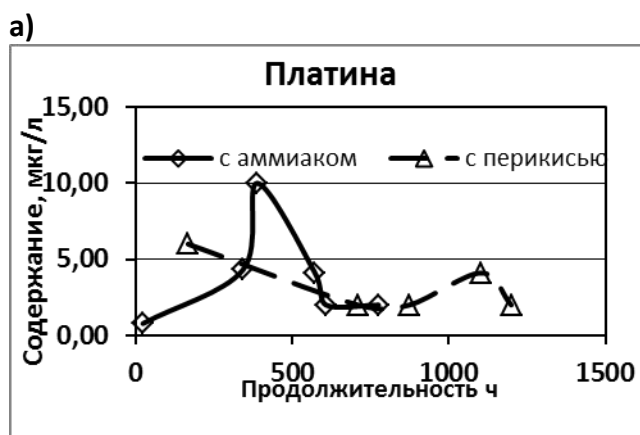


Рисунок 8. Содержание платины в обогащенном растворе гуминовой кислоты в зависимости от: а) – продолжительности процесса; б) скорости истечения раствора

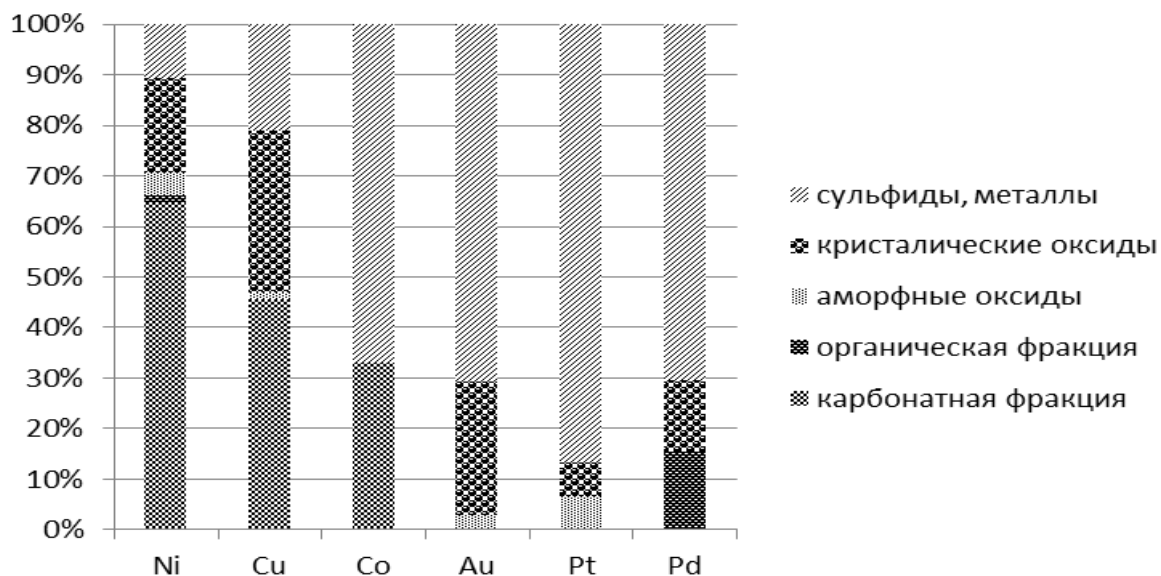


Рисунок 9. Фазовый состав цветных и благородных металлов в материале хвостов обогащения после фильтрации гуматами с модификацией 10% раствором перекиси водорода

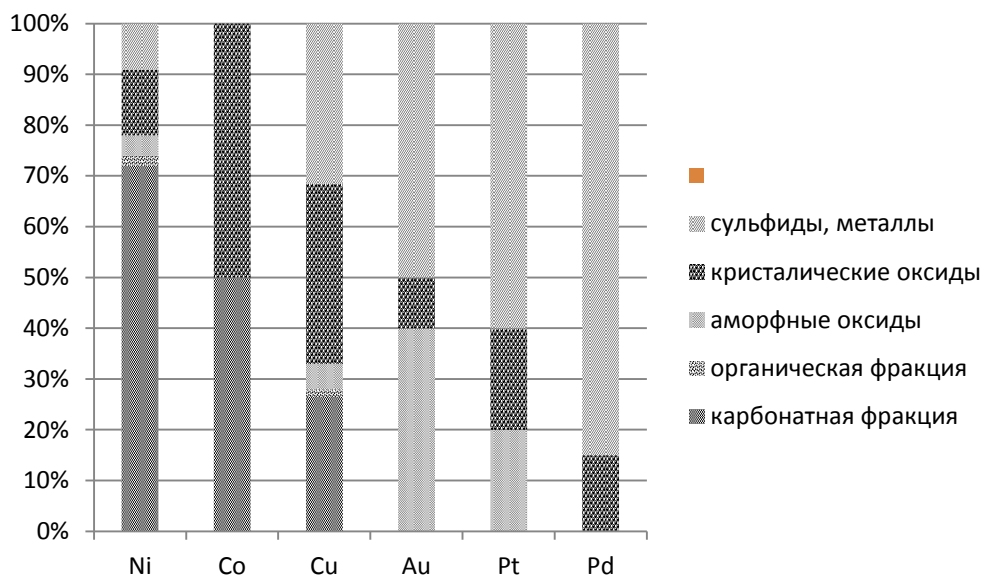


Рисунок 10. Распределение цветных и благородных металлов по минеральным фазам в материале хвостов обогащения после фильтрации гуматами с модификацией 10% раствором аммиачной воды

По данным геохимического фазового анализа установлено, что фильтрация модифицированных гуматов через массив хвостов обогащения обуславливает выщелачивание водорастворимых фракций (карбонатная и органическая) цветных и благородных металлов. В значительно большей мере и интенсивнее происходит выщелачивание раствором гуматов модифицированным аммиаком.

Этап 2. Изучение характера осаждения золота в условиях вторичного минералообразования в зоне гипергенеза.

Ответственный исполнитель: д.т.н. В.И. Бразин.

С целью исследования вторичной мобилизации благородных металлов в условиях коры выветривания были смоделированы условия профиля коры

выветривания в лабораторной колонной установке. Для моделирования процесса движения элементов в условиях месторождения в качестве элюата применяли воду с нейтральной pH и сернокислый раствор с pH 2. Исходные растворы дозированно подавались сверху, на выходе из колонны контролировался объем элюата, pH раствора, концентрация элементов. Методами геохимического анализа изучено перераспределение золота между основными минеральными формами в материале коры выветривания в нейтральных и кислых условиях (рис. 11).

Обнаружено, что относительно подвижное золото, вскрытое в обменных, карбонатных, сульфатных и органических формах, в условиях обводнения массива частично перераспределяется в профиле выветривания за счет вторичной иммобилизации и незначительно выносятся с элюатом.

В равных временных интервалах в кислых условиях процессы преобразования рудной матрицы, движение Au и основных рудных элементов идут активнее, чем в нейтральных. Показано, что происходит разложение обменных и кислоторастворимых минеральных форм, и дальнейшее их переосаждение. Мобилизованное золото сорбируется в кристаллических оксидах железа и в кеке, в трудноразрушаемых силикатных формах.

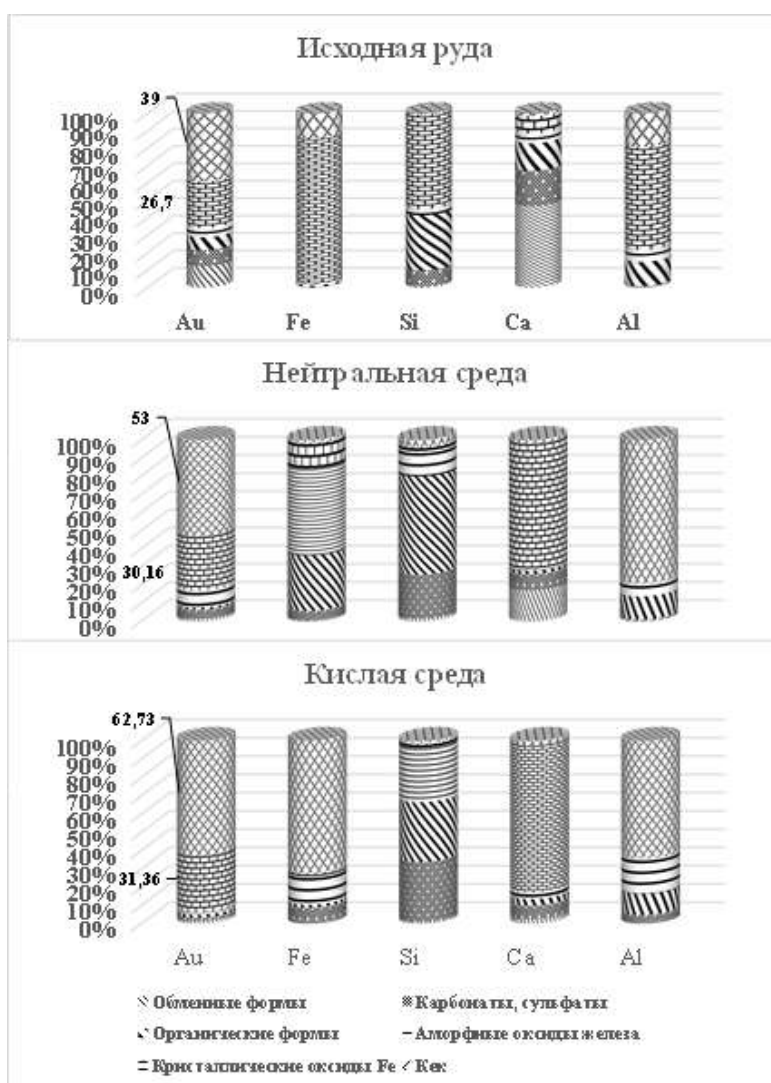
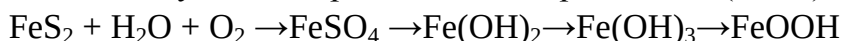


Рисунок 11. Диаграмма распределения золота и основных элементов минералов в разных условиях pH среды

Результаты перераспределения золота, алюминия и кремния по формам обнаружения в исходной руде и в различных условиях pH среды согласуются с литературными сведениями о способности глинистых минералов адсорбировать растворенные формы Au. По результатам геохимических исследований отмечено, что в условиях кислой pH среды, процесс растворения рудничной матрицы, сопровождающийся высвобождением золота, с последующей цементацией в глинистой составляющей идет интенсивнее, чем в нейтральной среде.

В смоделированных обводненных условиях профиля коры выветривания также отмечены активные процессы вторичного минералообразования. За счет окисления пирита и кислой среды элюата происходит разрушение кристаллических форм железа, с последующим образованием гидроокислов (гетит), по известной схеме:



Вторичное минералообразование зафиксировано также по данным электронно-микроскопических исследований (рис. 12-13). В условиях с нейтральной средой происходит постепенное формирование глобул гетита по микротрещинам породообразующих минералов и в межслоевом пространстве слоистых силикатов, что приводит к их дополнительному разрушению в результате расклинивания (рис. 12).

В кислой среде за счет большей концентрации ионов железа в поровых растворах процесс гидролиза протекает с высокой интенсивностью с формированием характерных игольчатых и почковидных агрегатов гетита (рис. 13). Механизм образования вторичных минералов в обоих случаях одинаков: адсорбция ионов железа в межслоевом пространстве слоистых силикатов (каолинит) с последующим гидролизом и ростом кристаллической фазы. В кислых условиях процесс протекает дальше с формированием гетита в более высокой степени кристаллизации (игольчатые кристаллы.)

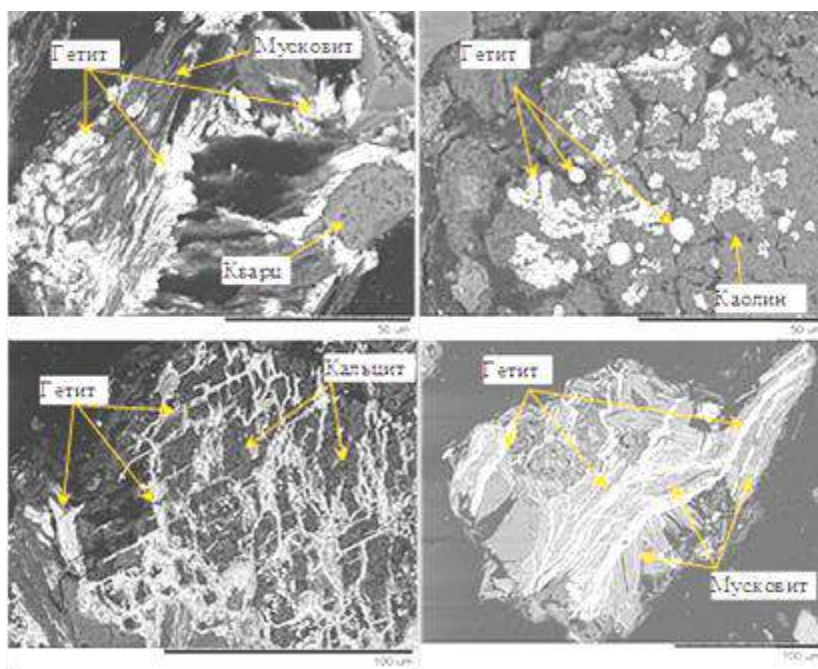


Рисунок 12. SEM изображения частиц коры выветривания с проявлениями вторичного минералообразования в нейтральной среде

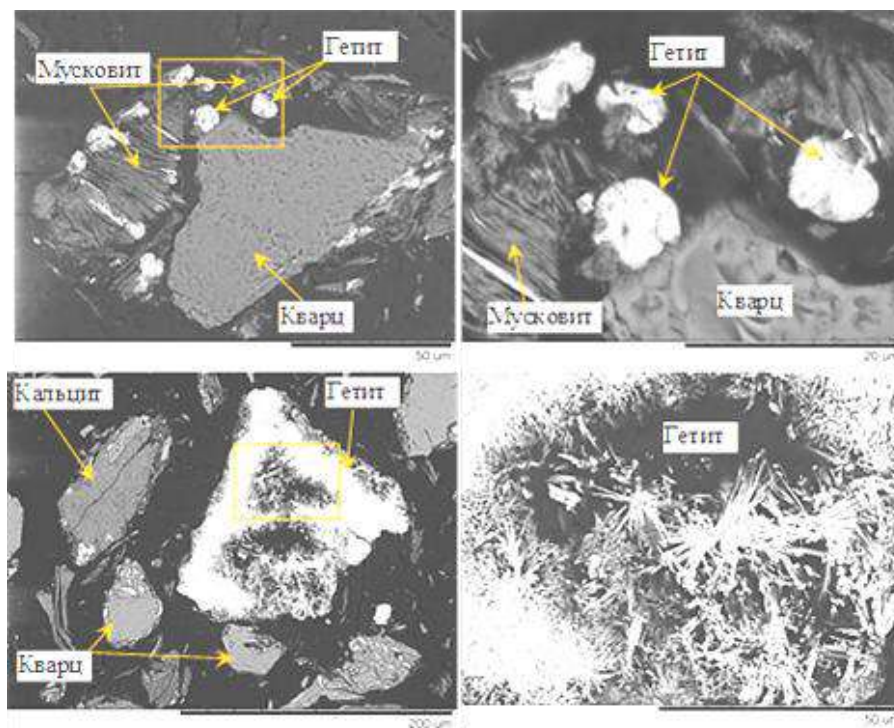


Рисунок 13. SEM изображения частиц коры выветривания с проявлениями вторичного минералообразования в кислой среде

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать обоснованные предположения о характере переосаждения золота и поведении основных минералов в условиях гипергенеза коры выветривания. В результате вторичной иммобилизации, легкоподвижные обменные, карбонатные и органические формы золота перераспределяются между кристаллическими оксидами железа и труднорастворимой силикатной составляющей кека.

Обнаружены новые минеральные формы оксидов железа, приуроченные к межслоевому пространству слоистых силикатов и микротрещинам кальцита, что позволило предложить механизм вторичного минералообразования в условиях коры выветривания.

Этап 3. Исследование зависимости смачиваемости поверхности золотосодержащего пирита при воздействии на него сернистого ароматического концентрата (САК) и его сочетаний с БКК методом измерения краевого угла смачивания. Ответственный исполнитель: к.х.н. С.М. Маркосян.

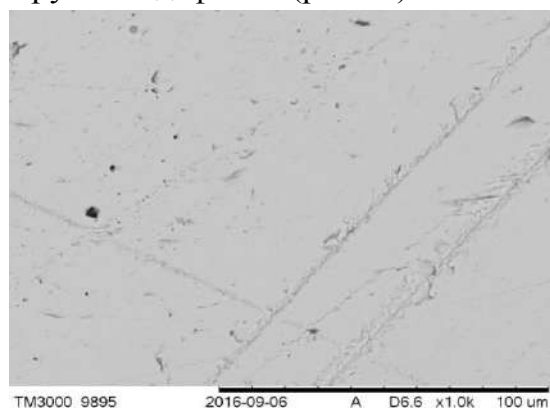
Сернисто-ароматический концентрат (САК), выделенный из высокосернистых нефтяных фракций, был впервые испытан при обогащении свинцово-цинковых руд в качестве дополнительного реагента к бутиловому ксантогенату калия (БКК). В дальнейших исследованиях было показано, что САК в композиции с БКК эффективен также при флотационном извлечении золота из хвостов гравитационного цикла. Исследованиями на монофракциях установлено, что (САК) обладает достаточно высокой собирательной способностью по отношению к золотосодержащему пириту различной крупности. Использование САК в композиции с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) при флотации фракций крупностью до 0,044 мм позволяет снизить расход сульфгидрильного собирателя без потери извлечения. Возможен прирост

извлечения при совместном использовании БКК и САК при флотации фракции крупностью $-0,044+0,02$ мм. Исследование сорбции САК и БКК поверхностью золотосодержащего пирита методом УФ-спектроскопии жидких фаз показало, что предварительная обработка минерала эмульсией САК приводит к его сорбции на поверхности, характер которой, по всей видимости, является физическим. Однако его присутствия на поверхности оказывается достаточным для снижения величины сорбции БКК. Тем самым обработка САК способствует снижению расхода БКК при флотации, что согласуется с полученными ранее результатами по флотации золотосодержащего пирита и хвостов гравитационного обогащения.

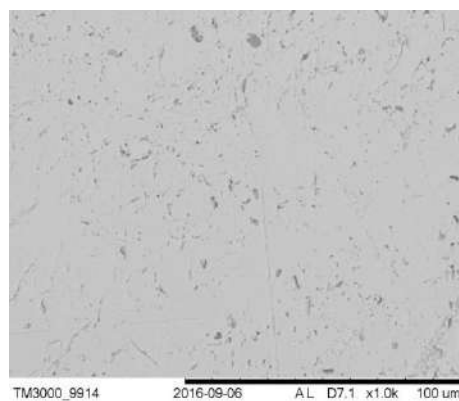
Одним из методов оценки эффективности действия реагентов, является метод измерения краевых углов. При использовании ксантогенатов и аполярных реагентов, это будет угол θ – угол наклона поверхности раздела жидкость – газ к горизонту у периметра трехфазного контакта.

Настоящий этап посвящен изучению влияния обработки поверхности золотосодержащего пирита БКК, САК, а также композиций БКК/САК на величину краевого угла.

Для изготовления аншлифов использовали пирит, отобранный из пробы руды месторождения Сухой Лог крупностью -20 мм. Для исследований подготовлены два образца (№ 1 и № 2) размером $1,5 \times 1 \times 1$ см. Тонкая доводка поверхностей до зеркального блеска осуществлялась последовательной обработкой их на стекле в водной суспензии абразивных порошков М7, М5, М3. Однако, при сканировании рабочей поверхности образцов (ТМ 3000 с рентгеноспектральным анализатором) на них обнаружены дефекты (рис.14).



Образец №1



Образец №2

Рисунок 14. Фотографии поверхности образцов пирита № 1 и №2

По данным рентгеноспектрального анализа на исходной сухой поверхности образцов пирита выявлены незначительные отклонения от стехиометрии: $Sf/Feф = 52,13/47,82 = 1,09$ и $Sф /Feф = 51,0/49,08 = 1,04$ при теоретическом соотношении 1,14. Обнаружены тонкие вкрапления халькопирита, галенита, золота (30 -200 мкм).

Очистка поверхности образцов от реагентов осуществлялась на антистатической салфетке этиловым спиртом с последующей последовательной промывкой в проточной и бидистиллированной воде ($pH = 4,8$).

Обработка поверхностей аншлифов растворами реагентов осуществлялась в условиях максимально приближенных к условиям флотации. Аншлиф закреплялся на предметном стекле в горизонтальном положении и погружался рабочей поверхностью в емкость с раствором реагента. Перемешивание проводили с помощью магнитной мешалки (150 об/мин.), в объеме 20 мл., в течении 5 минут. Краевые углы измерялись методом неподвижного пузырька и методом сидячей капли. В первом случае, образец, закрепленный на предметном стекле после кондиционирования, своей рабочей поверхностью помещался в кювету в рабочий раствор реагента. Кювета устанавливалась на регулируемой платформе в строго горизонтальной плоскости. На этой же платформе закреплялся цифровой фотоаппарат Nikon coolpix 4300. К поверхности аншлифа с помощью шприца с кривой иглой подводился воздушный пузырек, после чего производилась фотосъемка объекта. Во втором случае, образец, закрепленный на предметном стекле, устанавливался на регулируемой платформе в строго горизонтальной плоскости. На поверхность аншлифа наносилась капля бидистиллированной воды ($V=0,08$ мл), и производилась фотосъемка объекта. Измерение краевого угла смачивания осуществлялось на фотоснимке исследуемого объекта с использованием программы Autocad, а также по принципу, используемому в приборе П.А. Ребиндера. При изучении влияния каждого параметра проводилось от 3-х до 5-ти параллельных опытов. Исходная концентрация БКК – 10 мг/л. САК использовался в виде эмульсии (5 мг/л), приготовленной на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т.

Ниже представлены результаты измерений краевого угла в виде графиков по методу неподвижного пузырька (рис. 15-18) и методу сидячей капли (рис. 19-20).

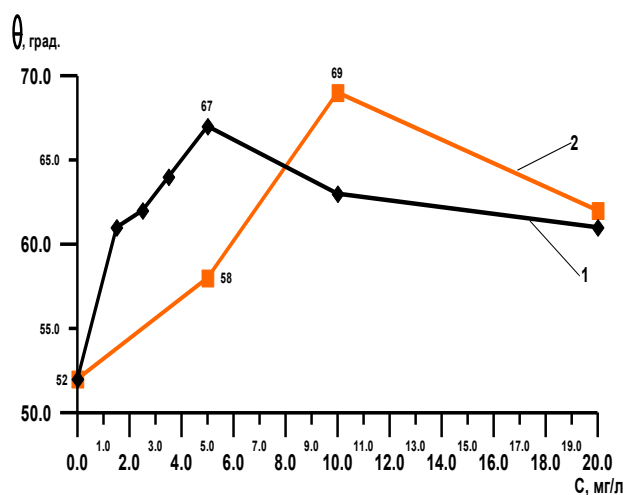


Рисунок 15. Зависимость величины краевого угла от концентрации БКК (1) и САК (2) на образце пирита № 2

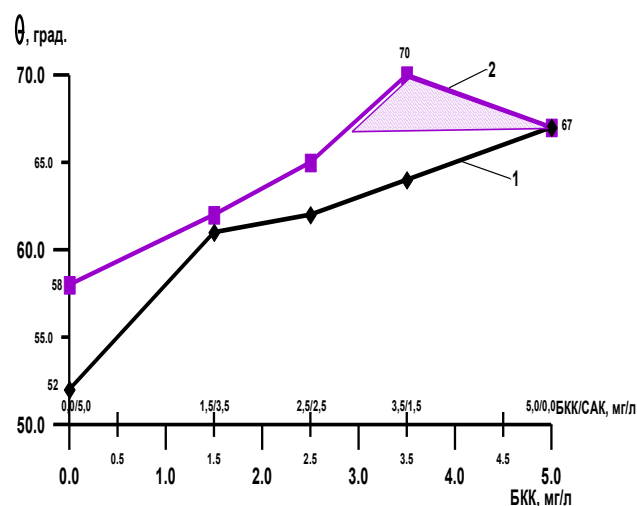


Рисунок 16. Зависимость величины краевого угла от концентрации БКК (1) и от соотношения концентраций реагентов в композиции БКК/САК (2) на образце пирита № 2

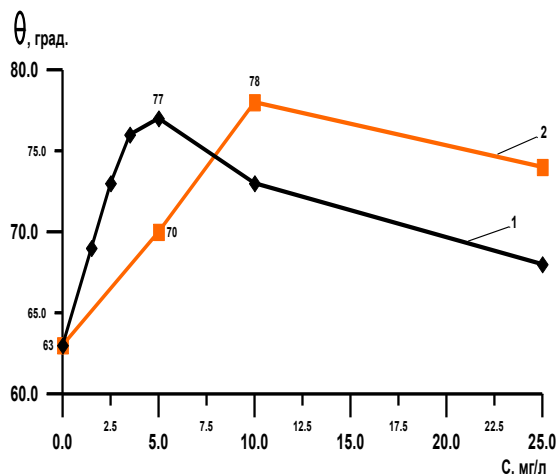


Рисунок 17. Зависимость величины краевого угла от концентрации БКК (1) и САК (2) на образце пирита № 1

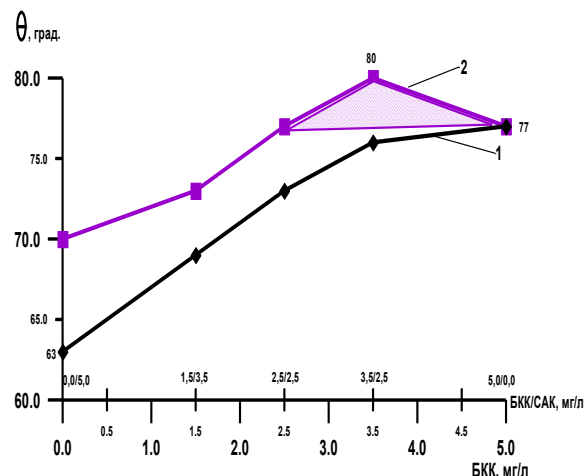


Рисунок 18. Зависимость величины краевого угла от концентрации БКК - (1) и от соотношения концентраций реагентов в композиции БКК/САК (при общем расходе собирателя 5,0 мг/л) - (2) на образце пирита № 1

На рисунках 15 и 16 показано влияние различных концентраций БКК и САК на величину краевого угла образцов № 1 и № 2, откуда следует, что образцы имеют различные по величине исходные краевые углы, что может быть связано с различными дефектами на их поверхности. При этом, характер, полученных зависимостей, для обоих образцов идентичен. Максимальный краевой угол соответствует концентрации БКК 5 мг/л и САК – 10 мг/л. $\Delta\theta$ максимальных краевых углов для обоих образцов составляет 15 град.

При использовании композиции БКК/САК (рис.16 и 17) краевой угол при соотношении концентраций в композиции 2,5/2,5 мг/л достигает значений, полученных при концентрации БКК 5 мг/л. При соотношении концентраций реагентов в композиции БКК/ САК= 3,5/1,5 мг/л отмечается прирост θ .

Измерения краевых углов по методу сидячей капли проводились только на образце № 1. Результаты измерений отражены на рисунках 19 и 20.

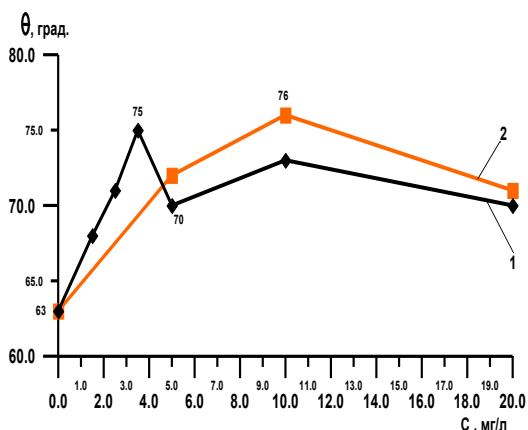


Рисунок 19. Зависимость величины краевого угла от концентрации БКК (1) и САК (2) на образце пирита № 1

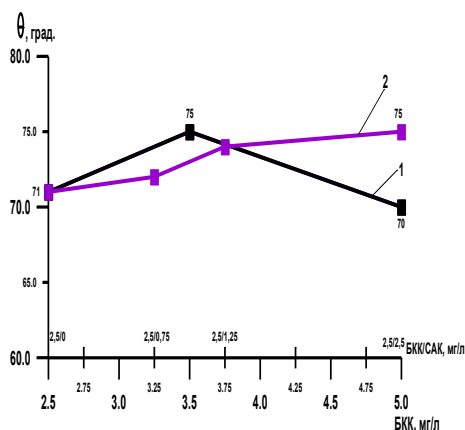


Рисунок 20. Зависимость величины краевого угла от концентрации БКК (1) и от соотношения концентраций реагентов в композиции БКК/САК (2) на образце пирита № 1

На рисунке 17 показано влияние БКК и САК при концентрациях 1,5; 2,5; 3,5; 5,0; 10,0 и 20,0 мг/л. Характер, полученных зависимостей совпадает с результатами, полученными методом сидячего пузырька. Максимальный краевой угол получен при концентрации БКК 3,5 мг/л, САК – 10 мг/л.

Для композиции БКК/САК с концентрацией 5,0 мг/л при соотношении реагентов 50/50,% полученный краевой угол соответствует максимальному краевому углу с БКК (рис. 20).

В результате выполненных исследований показано, что при обработке поверхности пирита реагентом, представленной композицией БКК/САК в соотношении 1/1, величина краевого угла равна максимальному увеличению угла при использовании одного БКК. При соотношении БКК/САК = 7/3 увеличение угла выше, чем при использовании одного БКК. Полученные данные соответствуют результатам, полученным при изучении влияния исследованных композиций на флотоактивность пирита в тех же условиях.

Этап 4. Математическое моделирование процесса дробления массива взрывом цилиндрического заряда для различных горно-геологических и горнотехнических условий проведения взрывных работ.

Ответственный исполнитель: д.т.н. А.П. Андриевский

Количество трещин зависит от предела прочности на срез и определяется следующим образом:

$$N_1 = \frac{P_2}{\tau}$$

где τ - предел прочности пород на срез, Мпа;
 P_2 - давление на контакте зона смятия – массив.

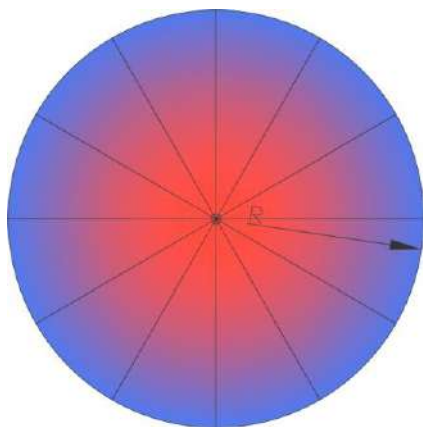


Рисунок 21 – Модель формирования трещин по предельному напряжению на разрыв

Формирование трещин при образовании воронки взрыва (зона тещин) зависит от напряжения на разрыв.

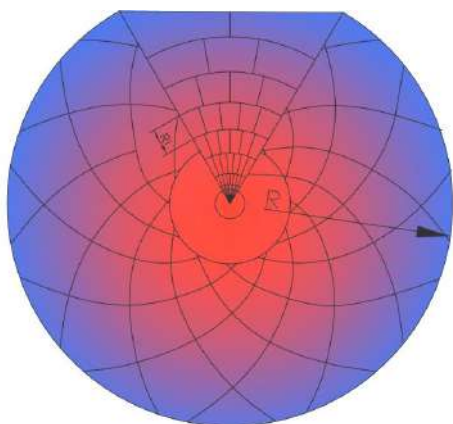


Рисунок 22 – Модель формирования трещин при отбойке на обнаженную плоскость

Количество зарождающихся трещин определяется из выражения:

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

где R - расчетный радиус зоны трещин, м;

$r_{см}$ - расчетный радиус зоны смятия, м;

$\sigma_{сж}$ - предел прочности пород на сжатие, МПа;

P_e - давление продуктов детонации, МПа;

Дальнейшие изменения количества трещин в массиве можно определить из выражения:

$$R_i = \sqrt{\frac{10 \cdot r_{см}^2 \cdot \sqrt{\frac{P_e}{\sigma_{сж}}}}{N - n}} + r_{см}^2 \quad (1)$$

где n изменяется от 1 до $(N-1)$.

Модель разрушения массива за счет изгибающего момента в массиве в виде «балки» с двумя защемленными концами.

Момент сопротивления для трапеции:

$$W_a = \frac{h^2 \cdot (b^2 + 4 \cdot a \cdot b + a^2)}{12 \cdot (2 \cdot b + a)} \quad (2)$$

$$W_b = \frac{h^2 \cdot (b^2 + 4 \cdot a \cdot b + a^2)}{12 \cdot (2 \cdot a + b)} \quad (3)$$

$$\sigma_p = \frac{M}{W_b} \quad \text{т.е.} \quad (4)$$

после преобразований:

$$\sigma_p = \frac{q \cdot l^2}{12 \cdot W_b} = \frac{q \cdot l^2 \cdot 12 \cdot (2a + b)}{12 \cdot h^2 \cdot (b^2 + 4 \cdot a \cdot b + a^2)} \quad (5)$$

С учетом сопротивления с боков (работа на срез) модель можно представить следующим образом:

$$\sigma_p = \frac{q \cdot l^2 \cdot (2a + b)}{h^2 \cdot (b^2 + 4 \cdot a \cdot b + a^2)} - 2 \cdot (R - r_{см}) \cdot l \cdot \tau \quad (6)$$

где q - равномерно распределенная нагрузка;

l - длина заземленной балки, м;

σ_p - предел прочности пород на разрыв, МПа ($\sigma_p \approx 0.1 \cdot \sigma_{сж}$);

f - коэффициент крепости пород по шкале Протоdjяконова, д.е.;

Из геометрических соображений:

$$a = 2 \cdot r_{см} \cdot \sin 0.5\alpha; \quad b = 2 \cdot R \cdot \sin 0.5\alpha; \quad h = 2 \cdot (R - r_{см}) \cdot \cos 0.5\alpha$$

где α - угол раствора образующейся при взрыве воронки.

После преобразования формулы получим размер фракции вдоль заряда:

$$l_{1,2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 + 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A} \quad (7)$$

Где $A = q \cdot (2 \cdot a + b);$

$$B = -2 \cdot (R - r_{см}) \cdot h^2 \cdot (b^2 + 4 \cdot a \cdot b + a^2) \cdot \tau;$$

$$C = -\sigma_p \cdot h^2 \cdot (b^2 + 4 \cdot a \cdot b + a^2)$$

Вторая модель разрушения за счет сдвиговых сил запишется следующим образом:

$$\tau = \frac{N}{2 \cdot S_1 + 2 \cdot S_2} \quad (8)$$

где S_1 - площадь боковая ($S_1 = l \cdot R$);

S_2 - площадь торцевая ($S_2 = \frac{a+b}{2} \cdot h$);

$$N = P_2 \cdot a \cdot l$$

или после подстановки и преобразований получим:

$$l = \frac{(a + b) \cdot h}{a \cdot P_2 - 2 \cdot \tau \cdot R} \quad (9)$$

Где P_2 - давление на контакте зона смятия - массив ($P = \frac{q \cdot D^2}{8}$; с учетом

$$P = 2 \cdot \frac{q \cdot D^2}{8} = \frac{q \cdot D^2}{4}, \quad P_2 = \frac{P \cdot r}{r_{см}}).$$

ударного действия нагрузки

Таким образом, математическим моделированием получено подтверждение характера разрушения и трещинообразования массива скважинными зарядами. Разрушение происходит преимущественно за счет напряжения на разрыв и частично на срез.

Этап 5. Изучение сорбционных свойств микросферических композитных сорбентов различного состава в процессах извлечения из водных сред катионов тяжелых металлов. Ответственный исполнитель: к.х.н. Т.А. Верецагина

Выполнено исследование по созданию микросферических композитных сорбентов различного состава, в том числе магнитных, на основе ферросфер и ценосфер летучих зол от сжигания угля для извлечения катионов тяжелых металлов (U^{4+} , Th^{4+} , Pb^{2+} и др.) из жидких токсичных отходов и их изоляции в минералоподобной форме с использованием Ce^{3+} и Nd^{3+} в качестве имитаторов U^{4+} и Th^{4+} .

В результате проведенного исследования определены условия синтеза и получены немагнитные и магнитные микросферические композитные сорбенты различного состава, включая цеолитные сорбенты двух типов - магнитный сорбент на основе ферросфер со структурой «магнитное ядро – цеолитная (NaP) оболочка», Zr-содержащий анальцим (Zr-ANA); магнитные Zr-содержащие сорбенты двух модификаций – агломераты ферросфер с мезо-/микропористым цирконосиликагелем и композиции ценосфер с мезопористым цирконофосфонатом. Сорбенты характеризуются приемлемой сорбционной емкостью в отношении катионов металлов и обеспечивают проведение процесса сорбции с коэффициентами распределения около 104 мл/г.

Введение циркония в алюмосиликатные микросферы проводили путем гидротермальной обработки фракции ценосфер -0,18+0,08 мм (SiO_2 – 67,6 мас.%; Al_2O_3 – 21,0 мас.%; Fe_2O_3 – 3,0 мас. %) в щелочной среде при 100 и 150 °C в присутствии цитратно-аммонийного комплекса циркония $Zr \cdot NH_3 \cdot C_6H_8O$. Установлено, что микросферические продукты синтеза, полученные при разной температуре, существенно различаются по морфологии, фазовому составу и содержанию циркония (Рис. 23).

На примере композиции ферросфер с цирконосиликатным связующим показано, что на величину сорбционной емкости композиции в отношении Ce^{3+} оказывает влияние соотношение Zr/Si, а функционализация поверхности фосфатными,

фосфиноксидными и аминогруппами приводит к повышению как сорбционной емкости, так и коэффициента распределения (до 105 мл/г).

Установлено, что твердофазная кристаллизация Ce^{3+} -формы сорбента на основе состава с $\text{Zr/Si}=1$ приводит к формированию минералоподобных Zr-содержащих фаз - ZrO_2 и циркона, среди которых катионы Ce^{3+} локализованы в фазе на основе диоксида циркония.

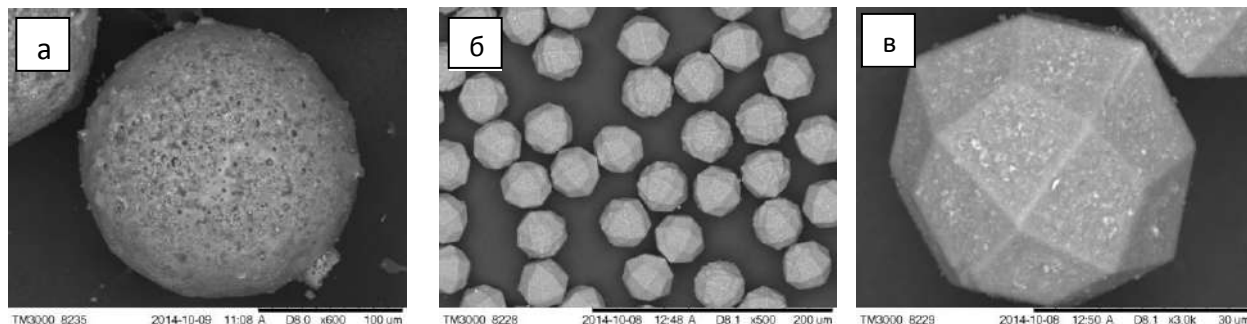


Рисунок 23. Электронно-микроскопические снимки Zr-содержащих алюмосиликатных продуктов гидротермальной обработки ценосфер, полученных при разных температурах:
а –100 °С; б, в –150 °С

ВЫВОДЫ ПО ЭТАПАМ 2016 ГОДА

1. В зоне аэрации массива при капиллярном подъеме водорастворимых соединений цветных металлов происходит осаждение в приповерхностной зоне. Использование полифункциональных органических соединений в виде гуматов, модифицированных водными растворами аммиака и перекиси водорода обуславливает перевод в раствор часть соединений цветных и благородных металлов. На испарительном барьере при восходящем капиллярном подъеме растворов проведено осаждение соединений. Экспериментально установлено отсутствие селективности зон осаждения при начальных малых (менее 0,01 мг/л) концентрациях продуктивных растворов.
2. Выполнено исследование иммобилизации золота и серебра в условиях гипергенеза. Установлено, что для Верхнеталовского золотоносного массива миграция благородных металлов осуществляется предположительно в форме хлоридных комплексов, возможно с участием коллоидной формы, представленной вторичными алюмосиликатами, карбонатами и сульфатами, стабилизированными органическим веществом. В результате вторичной иммобилизации, легкоподвижные обменные, карбонатные и органические формы золота перераспределяются между кристаллическими оксидами железа и труднорастворимой силикатной составляющей кека.
3. В ходе исследования влияния САК на изменение угла смачивания на поверхности пирита и сочетания САК с БКК установлено, что для композиции БКК/САК с концентрацией 5,0 мг/л при соотношении реагентов 1/1 полученный краевой угол соответствует максимальному краевому углу. При соотношении БКК/САК = 7/3

увеличение угла выше, чем при использовании одного БКК. Полученные данные соответствуют результатам, полученным при изучении влияния исследованных композиций на флотоактивность пирита в тех же условиях.

4. Разработана аналитическая математическая модель взрывного разрушения массива скважинными зарядами ВВ. Для рассматриваемых условий разрушение происходит преимущественно за счет напряжения на разрыв.
5. На примере композиции ферросфер с цирконосиликатным связующим показано, что на величину сорбционной емкости композиции в отношении Ce^{3+} оказывает влияние соотношение Zr/Si , а функционализация поверхности фосфатными, фосфиноксидными и аминогруппами приводит к повышению как сорбционной емкости, так и коэффициента распределения (до 105 мл/г). Установлено, что твердофазная кристаллизация Ce^{3+} -формы сорбента на основе состава с $\text{Zr/Si}=1$ приводит к формированию минералоподобных Zr-содержащих фаз - ZrO_2 и циркона, среди которых катионы Ce^{3+} локализованы в фазе на основе диоксида циркония.

Программа ФНИ, пункт 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

Программа СО РАН V.46.1. Развитие физико-химических основ новых металлургических и химико-технологических процессов с целью регулирования эффективности и экологической безопасности комплексного извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья.

Проект V.46.1. 4. Развитие физико-химических основ технологических процессов получения индивидуальных веществ и материалов методами высокоскоростной металлургии.

№ гос.рег. 01201350477

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-0506

№ ИКРБС АААА-Б17-217031350206-0

Научный руководитель проекта: д.т.н. О.Г.Парфенов

Цель работы: развитие физико-химических основ технологических процессов получения веществ и материалов методами высокоскоростной металлургии из поликомпонентного сырья, разработка научных основ йодидных способов получения сплавов на основе титана (TiAl_x , и TiSi_x), способов равномерного распределения нанокремниевых материалов в матрице полимера СВМПЭ с использованием энергии ультразвуковых колебаний, синтеза новых катализаторов для процессов окисления на основе нанокомпозитов оксидов металлов с целлюлозой. Получение данных об электрофизических свойствах композитных материалов, изменении емкости двойного слоя, среднего радиуса смоченных электролитом пор, электрохимической активности в реакции двухэлектронного восстановления кислорода и площади их поверхности от соотношения компонентов в исследованных материалах.

Объекты исследований: новые технологические процессы в металлургии и смежных с ней областях науки, включая материаловедение, в частности, новые композитные материалы с уникальными свойствами, катализаторы, полученные по новой эффективной технологии.

Проект выполнялся в течение 4 лет. В ходе выполнения проекта получены следующие результаты:

разработаны новые способы получения

- алюминия из его оксида, алюминидов и силицидов титана с высокой селективностью,
- композитных катализаторов на основе диоксида титана и целлюлозы,
- композитов на основе высокомолекулярного полиэтилена с новыми физическими свойствами,
- композитных электродов для электросинтеза пероксида водорода,

разработаны новые способы извлечения до 98% титана из упорных к обогащению и вскрытию щелочных руд, экологически чистой безотходной переработки окисленных никелевых руд.

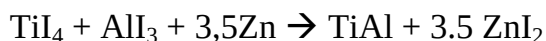
Результаты этапов 2016 года

Этап 1. Разработка научных основ новых способов извлечения титана методами высокоскоростной металлургии.

Ответственный исполнитель: А.Д.Кустов.

Использование вместо хлора других галогенов (брома, йода) открывает перспективу расширить области применения Высокоскоростной металлургии за счет различия термодинамических свойств различных галогенов и галогенидов. В результате, оказывается возможным осуществлять химические превращения с использованием, например, йода и йодидов, которые запрещены для хлора и хлоридов. Ярким примером является реакция $\text{AlHal}_3 + 1.5\text{Zn} \rightarrow \text{Al} + 1.5\text{ZnHal}_2$ которая разрешена только для йода ($\text{Hal}=\text{I}$) и запрещена для всех других применяемых на практике галогенов (F, Cl, Br). Другой яркий пример, который мы, как и первый, обнаружили в ходе исследований, это «квантованность» продуктов реакций при варьировании соотношений между исходными компонентами на примере реакции $5\text{TiHal}_4 + 3\text{SiHal}_4 + 16\text{Zn}$ (рис 1). При использовании хлора продуктом реакции будет TiSi_2 , брома и йода – Ti_5Si_3 . Это свойство можно использовать для повышения селективности продуктов реакции. Кроме того, физико-химические свойства галогенов довольно сильно различаются между собой, и это различие позволяет оптимизировать технологические режимы для минимизации энергетических и материальных затрат на синтез сплавов и соединений.

Установлено, что алюминиды титана можно получать в реакции:



В лабораторном эксперименте и расчетах установлено, что йодиды и бромиды цинка при окислении кислородом возвращают галогены, а хлориды цинка – нет. Это указывает на перспективность использования этих двух галогенидов для процесса, в котором галогены подвергаются регенерации, т.е. вращаются в цикле.

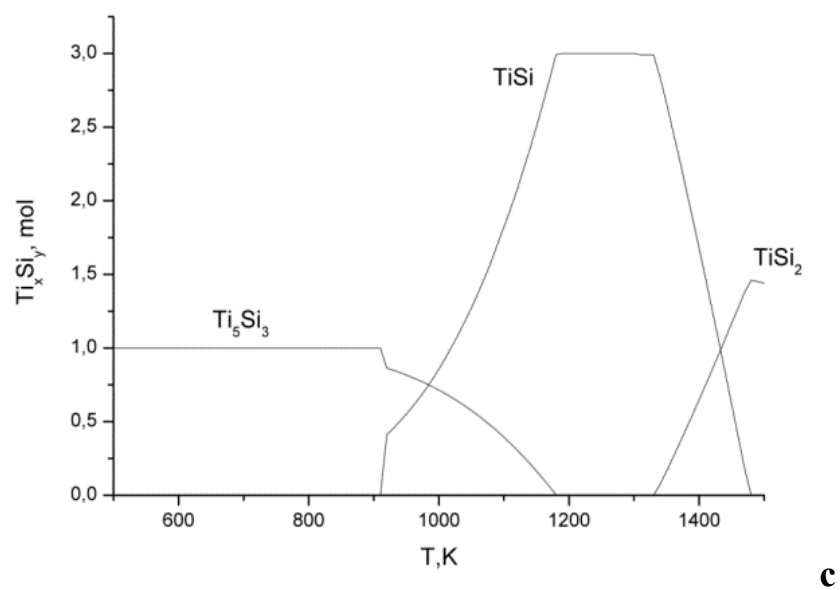
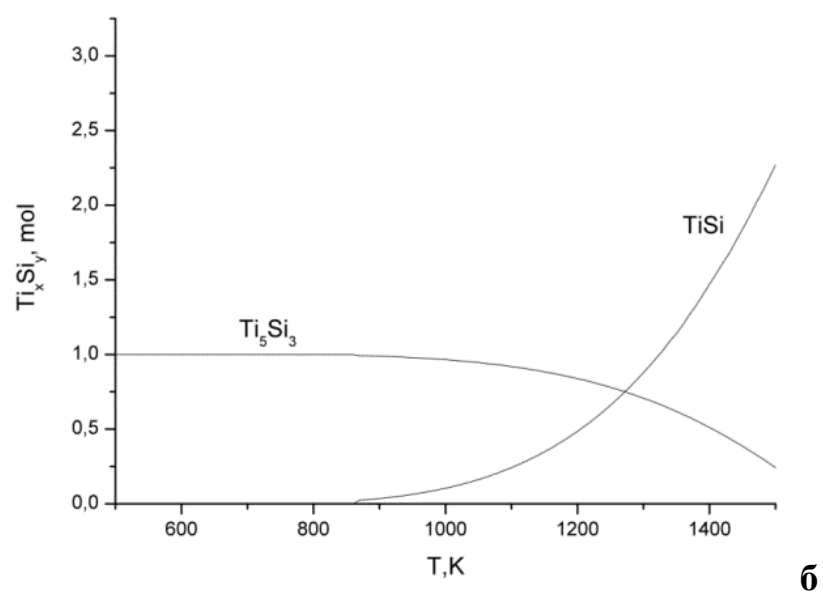
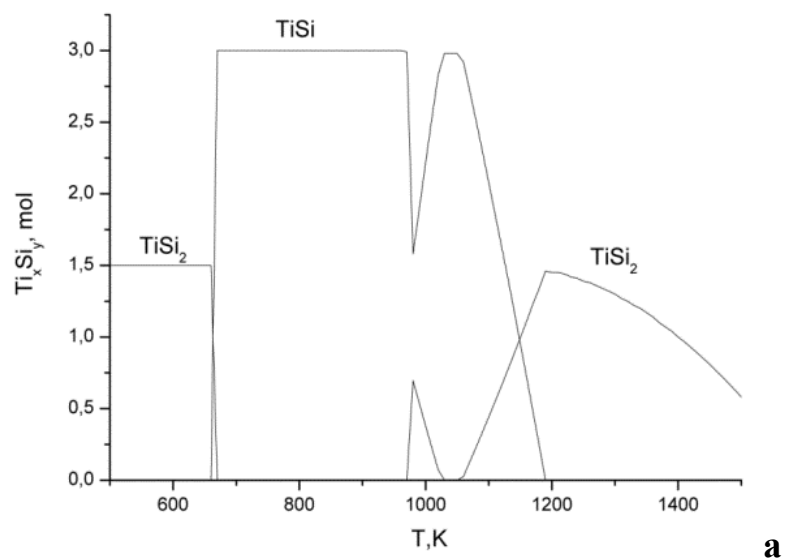


Рисунок 1. Расчетный мольный состав твердых продуктов реакции (только силициды титана) в исходной смеси ($P = 0.1\text{MPa}$): (a) $5\text{TiCl}_4 + 3\text{SiCl}_4 + 16\text{Zn}$, (b) $5\text{TiBr}_4 + 3\text{SiBr}_4 + 16\text{Zn}$, (c) $5\text{TiI}_4 + 3\text{SiI}_4 + 16\text{Zn}$

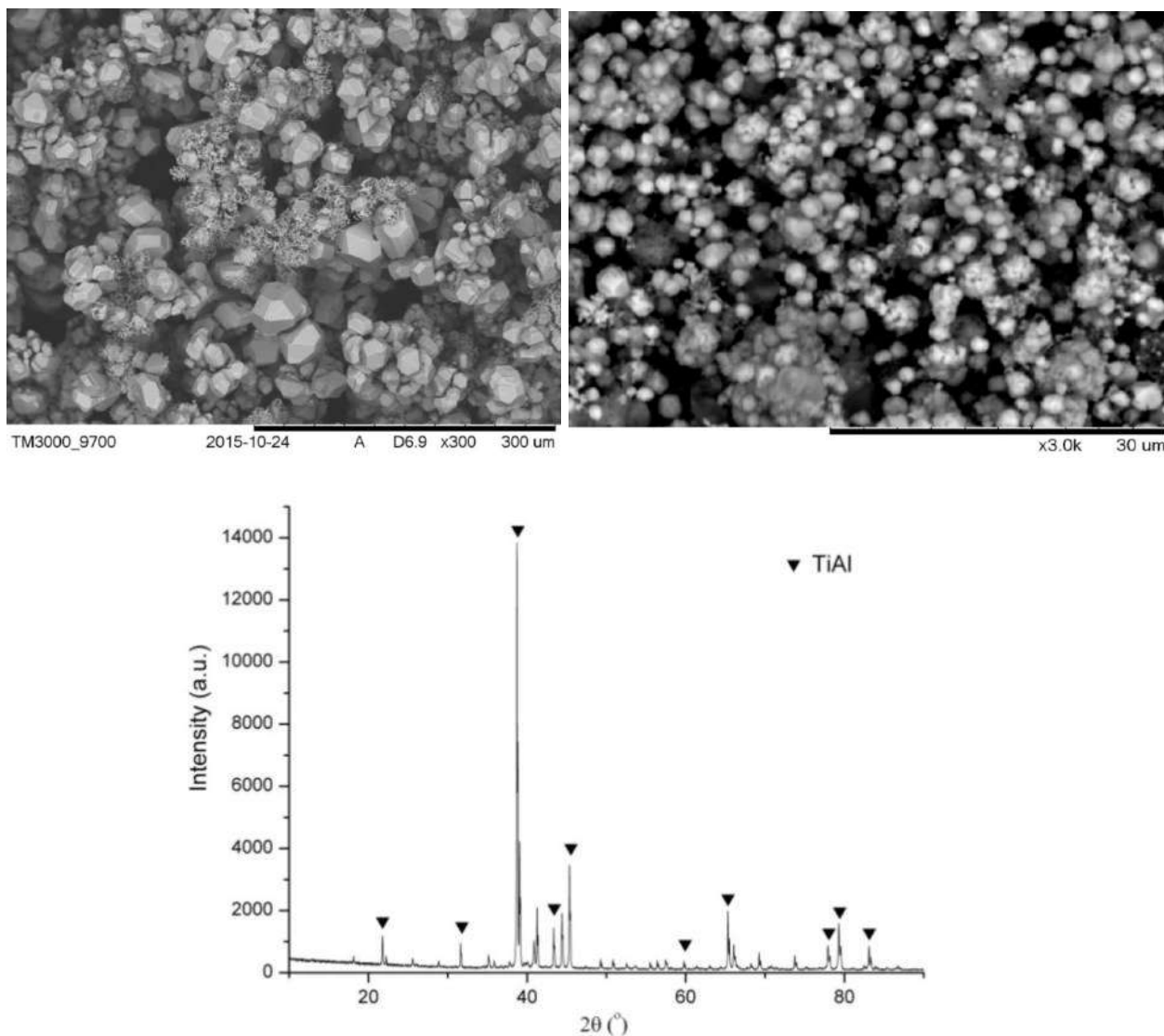


Рисунок 2. Кристаллы алюминиды титана: а – большие кристаллы; б – малые кристаллы, с – XRD-диаграмма больших кристаллов

Этап 2. Получение композитов на основе СВМПЭ и углеродных наноматериалов, и исследование их электрофизических свойств (проводимость, диэлектрическая проницаемость, стойкость к облучению).

Ответственный исполнитель: к.ф-м.н. Г.Е. Селютин

Композиты СВМПЭ/МУНТ получали:

- совместной активацией порошков СВМПЭ и МУНТ в дезинтеграторе АГО-2С;
- пропиткой порошка СВМПЭ суспензией, полученной обработкой ультразвуком с энергией 290 Вт/см^2 порошка МУНТ в ортоксилале при 110°C в течение 30 минут с последующим удалением ортоксилала;
- обработкой ультразвуком смеси суспензий МУНТ и СВМПЭ в ортоксилале при 144°C в течение 30 минут с последующим удалением растворителя.

Для проведения испытаний образцы композитов в виде таблеток получали методом горячего прессования при 180°C и давлении 10 МПа.

Для определения внутренней структуры композита были приготовлены специальные образцы, содержащие 4 вес. % МУНТ, полученные обработкой смеси раствора СВМПЭ и суспензии МУНТ в кипящем ксилале ультразвуком интенсивностью 210 (образец №4) и 260 Вт/см^2 (образец №5) длительностью 40 минут.

На снимке структуры поверхности образцов просматриваются мелкие агломераты из нанотрубок размерами порядка 10 мкм, которые относительно равномерно распределены в материале и изолированы друг от друга полиэтиленом. Видны также и более крупные агрегаты наночастиц размерами до 100 – 150 мкм, процент которых меньше в образце 5, полученном при более длительной ультразвуковой обработке.

Данные рентгеноструктурного анализа композитов приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3. Результаты рентгеноструктурного анализа

Образцы	Область когерентного рассеяния(Å)	Параметры решетки (Å)		
		a	b	c
№ 4	260	7.425	4.948	2.544
№ 5	310	7.415	4.939	2.549
СВМПЭ	200	7.422	4.953	2.543

Параметры кристаллической решетки композитов по сравнению с исходным СВМПЭ отличаются на величину менее 1%, однако область когерентного рассеяния, характеризующая размер кристаллических областей, в образцах №4 и №5, значительно увеличена по сравнению с исходным СВМПЭ и равна 260 Å и 310 Å соответственно. По-видимому, введение нанотрубок способствует дополнительному упорядочению фрагментов СВМПЭ за счет залечивания дефектов кристаллической структуры СВМПЭ, увеличивая не только существующие области кристаллизации, но, возможно, и увеличивая количество кристаллических областей на стадии формирования данного композита. Интенсивность различных рефлексов явно зависит от наличия или отсутствия текстуры в полученных материалах. Процентное увеличение областей кристаллическости композитов по сравнению с чистым СВМПЭ подтверждено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Установлено, что образцы, полученные в растворе ортосилола с использованием ультразвука, характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, низкой проводимостью, малыми диэлектрическими потерями. С увеличением содержания нанотрубок растет проводимость, потери и диэлектрическая проницаемость. Это обусловлено ростом проводящих агрегатов в диэлектрической матрице.

Проводимость композитов, полученных совместной механоактивацией порошков СВМПЭ и МУНТ, значительно выше, чем для образцов, полученных пропиткой порошка СВМПЭ суспензией нанотрубок в органическом растворителе. Это обусловлено наличием проводящих каналов из нанотрубок в матрице СВМПЭ, формируемых при механоактивации, которые частично разрушаются ультразвуковой обработкой при высокой температуре. При этом МУНТ проникают в приповерхностный слой СВМПЭ, уменьшая количество проводящих каналов и увеличивая кристалличность. При длительной ультразвуковой обработке в кипящем растворителе, МУНТ проникает в структуру СВМПЭ. Проводящие каналы исчезают при низком (1%) содержании МУНТ. Эти образцы характеризуются высокой величиной диэлектрической проницаемости и низкими потерями в СВЧ области. С увеличением содержания МУНТ при низкой проводимости растет диэлектрическая проницаемость и потери за счет роста агрегатов нанотрубок в матрице СВМПЭ. Кроме того, введение МУНТ приводит к увеличению стойкости СВМПЭ к

ультрафиолетовому облучению. Даже при 1% МУНТ стойкость к облучению растет более чем в 10 раз.

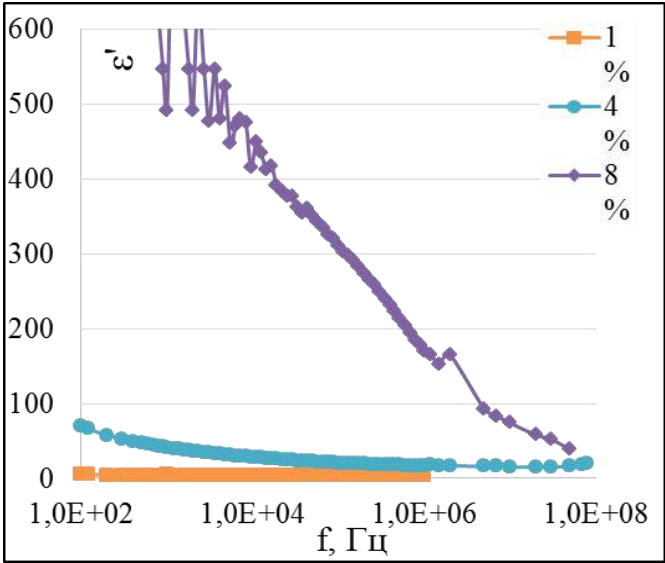


Рисунок 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости

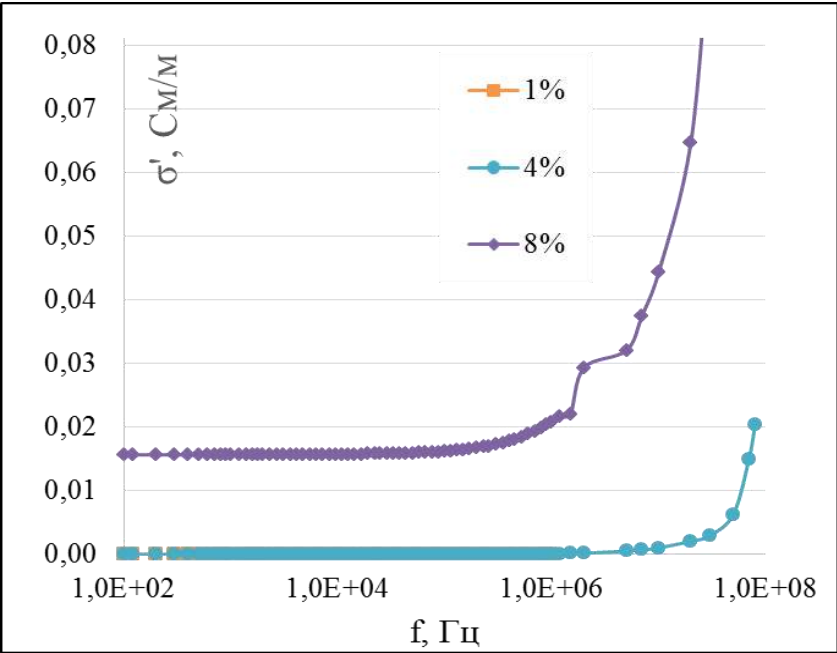


Рисунок 4. Частотная зависимость проводимости

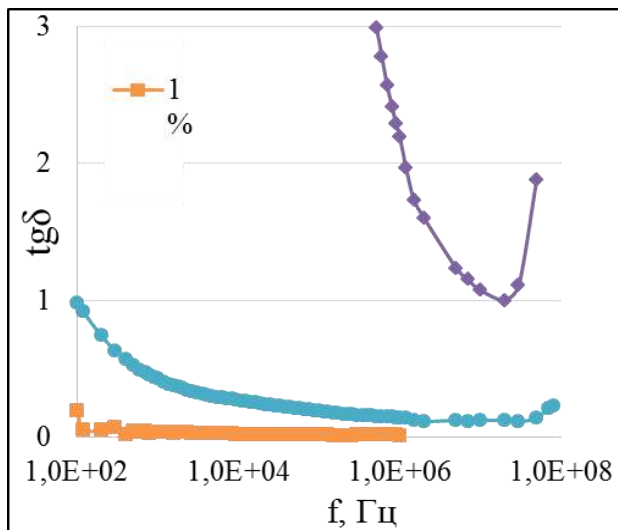


Рисунок 5. Частотная зависимость диэлектрических потерь

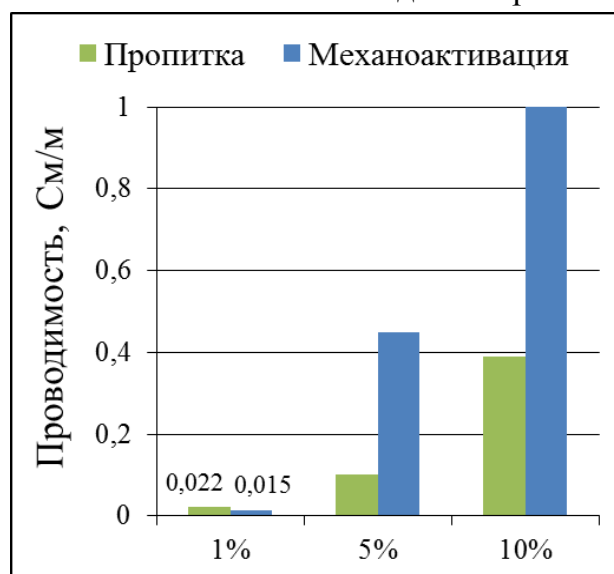


Рисунок 6. Проводимость композитов СВМПЭ, полученных методами пропитки и механоактивации, с различным содержанием нанотрубок

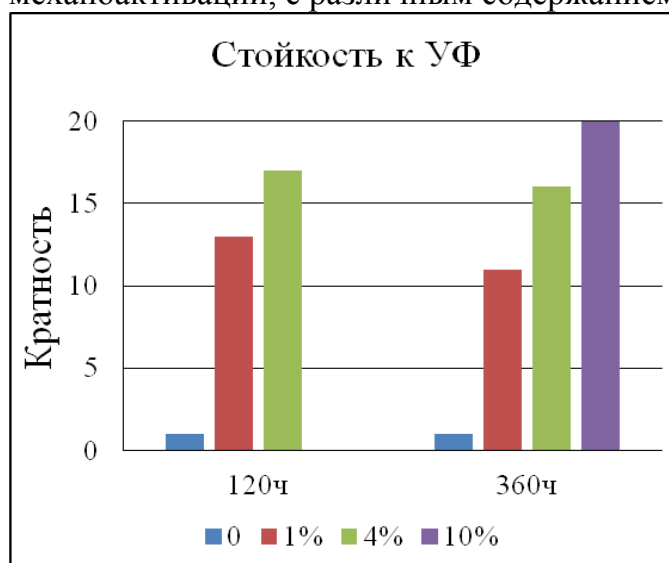


Рисунок 7. Относительное увеличение стойкости к облучению композитов СВМПЭ с различным содержанием нанотрубок при экспозиции 120 и 360 часов УФ облучения

Этап 3. Исследование влияния смеси саж на структурные и электрохимические характеристики трёхкомпонентных электропроводных углеродсодержащих композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, ацетиленовой и печных саж в водных растворах.

Ответственный исполнитель: д.х.н., проф. В.Л. Корниенко

Проведено исследование влияния смеси саж на структурные и электрохимические характеристики трёхкомпонентных электропроводных углеродсодержащих композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, ацетиленовой и печных саж в водных растворах. Исследованы газодиффузионные электроды, изготовленные из пористых трёхкомпонентных композиционных материалов, содержащих политетрафторэтилен (ПТФЭ) и ацетиленовую сажу А437Э в смеси с двумя типами печных саж П702 и П268Э, имеющих разный размер частиц: 60-100 и 19-35 нм соответственно. Установлено, что наклон поляризационных кривых в тафелевских координатах и величина коэффициента переноса практически не зависят от состава электрода. Механизм электровосстановления кислорода в исследованных условиях на всех композиционных материалах одинаков. Добавление печных саж в электродную массу с ацетиленовой сажей увеличивает электролитную пористость электродов с 5,5 до 26,7 об. %. Наибольшее увеличение объёма электролитных пор наблюдается в электродах с сажей П268Э. Средний радиус электролитных пор (21 - 14 нм), электрическая ёмкость (Ф/см^2) и площадь внутренней смоченной электролитом поверхности на единицу габаритной площади поверхности электрода ($0,95 - 3,4 \text{ м}^2/\text{см}^2$) обратно пропорциональны диаметру исходных частиц печных саж. Показано, что наиболее оптимальным композитом для электросинтеза H_2O_2 является смесь саж П702 и А437Э в соотношении 1:1 с 14 мас. % ПТФЭ. На данном материале с содержанием сажи и ПТФЭ 32 об. % и 4 об. %, соответственно, и пористостью 64 об.% при комнатной температуре, и атмосферном давлении получен щелочной водный раствор H_2O_2 с концентрацией 31 г/л за 5 часов при габаритной плотности тока 50 мА/см^2 с выходом по току 80 %. Поляризация электродов имеет значительную омическую составляющую. На материалах с сажей П268Э выход по току значительно меньше 32 % из-за высокой скорости химического разложения H_2O_2 на большой площади поверхности сажи. Усреднённая истинная плотность тока на единицу внутренней смоченной поверхности (локальная плотность тока) меньше габаритной плотности тока в 3000 – 30 000 раз, что является определяющим фактором при использовании данных материалов в качестве электрокатализатора для интенсификации электрохимических процессов в водных растворах.

Этап 4. Разработка новых процессов, катализируемых нанокompозитами «целлюлоза - оксиды металлов».

Ответственный исполнитель к.х.н. Н.В. Тарабанько

Оценены возможности использования полученных материалов в качестве катализаторов процессов фотоокисления глюкозы кислородом. В изученных условиях наблюдаются интенсивные процессы осмоления и глубокой деструкции реагента, связанные, очевидно, с радикально-цепным характером процессов.

На рис. 8 представлены кинетические зависимости оптической плотности растворов в процессе фотоокисления 0,001 М раствора метиленового синего кислородом, катализируемого образцами диоксида титана, полученного отжигом титанцеллюлозного композита и образцом сравнения, полученным гидролизом тетрахлоридом титана в водном растворе. Оба катализатора по активности весьма близки между собой. При изменении оптической плотности раствора в четыре раза скорость окисления почти не меняется, т.е. реакция имеет порядок по концентрации метиленового синего, близкий к нулю. Это указывает либо на диффузионный характер процесса (в этом случае его скорость определяется скоростью массопереноса кислорода к поверхности катализатора), либо на лимитирование скорости интенсивностью падающего на поверхность катализатора светового потока. В обоих вариантах объяснения вполне естественно совпадение скоростей окисления на обоих испытанных катализаторах.

Для дискриминации этих гипотез можно просто удалить реактор от лампы или, например, снизить концентрацию красителя в растворе и, таким образом, увеличить интенсивность проходящего через раствор к поверхности катализатора светового потока. Такие переходы от нулевого порядка по концентрации красителя к первому наблюдались ранее, например, при снижении концентрации красителя Сафранин-Т при его фотоокислении на диоксиде титана. Действительно, при удвоении расстояния от реактора до лампы скорость фотокаталитического окисления падает в 3,6 раза, что приблизительно соответствует элементарной квадратичной зависимости освещенности объекта от расстояния до точечного источника (Рис. 8).

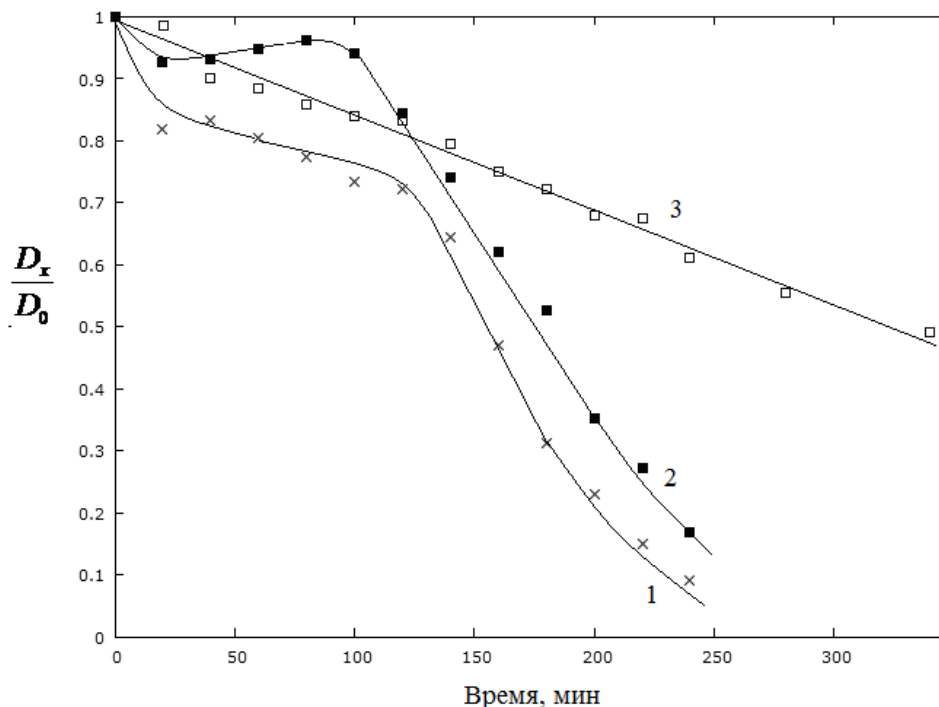


Рисунок 8. Кинетические зависимости фотокаталитического окисления метиленового синего. Загрузка катализатора 25 мг, концентрация метиленового синего 0,001 М. Период 0-60 мин - установление сорбционного равновесия, период 60-120 мин - барботаж кислорода без освещения, далее - барботаж кислорода и освещение ртутной лампой. Кривые 1 и 3 – окисление на диоксиде титана, полученном отжигом титанцеллюлозного композита, кривая 2 – на анатазе, полученном гидролизом TiCl_4 в водном растворе. Расстояние от лампы до реактора: 10 см для кривых 1 и 2, и 20 см для кривой 3.

При снижении концентрации метиленового синего от 1,0 до 0,5 моль/л кинетическая кривая переходит от линейной формы (рис. 9) к экспоненциальной функции, т.е. первому порядку по концентрации красителя, а начальная скорость окисления (интервал 120-180 мин), оцениваемая по снижению оптической плотности раствора, возрастает примерно в два раза. Здесь следует отметить, что при окислении метиленового синего оптическая плотность его раствора в видимой области, естественно, падает, но в ультрафиолетовой, в диапазоне 200-400 нм, меняется незначительно.

Можно добавить также, что увеличение концентрации метиленового синего до 0,01 М приводит к прекращению окисления и связано это, очевидно, с практически полным поглощением потока ультрафиолетового излучения раствором, а не поверхностью катализатора.

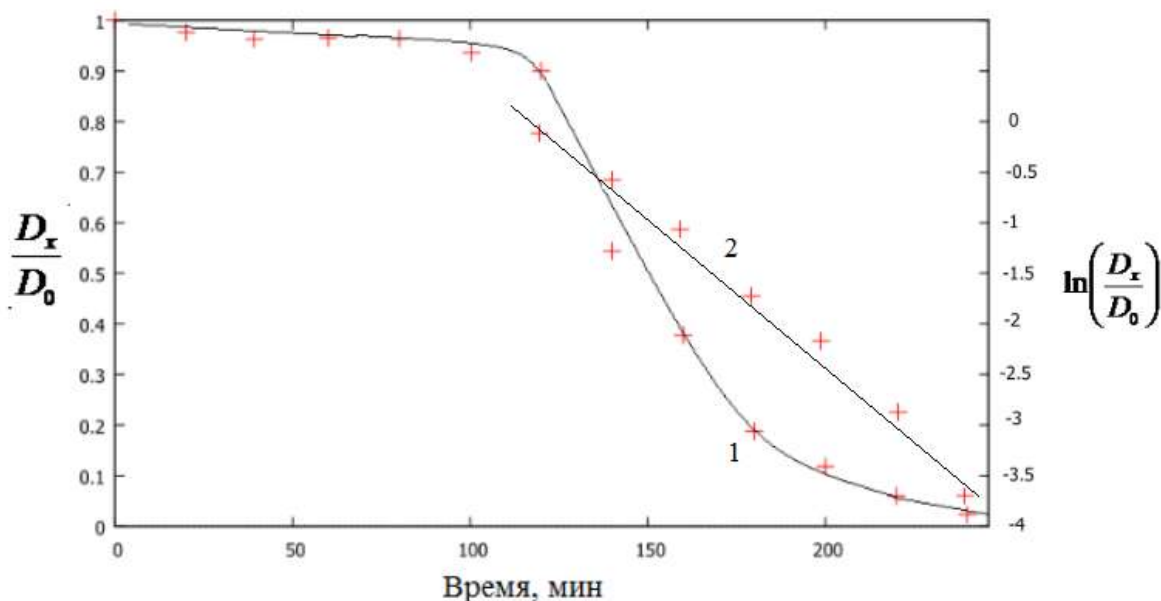


Рисунок 9. Кинетика фотокаталитического окисления метиленового синего концентрацией 0,0005М (линия 1). Загрузка катализатора - 25 мг диоксида титана, полученного отжигом титанцеллюлозного композита, расстояние от лампы до реактора 10 см. Период 0-60 мин - установление сорбционного равновесия, период 60-120 мин - барботаж кислорода без освещения, далее - барботаж кислорода и освещение ртутной лампой. Линия 2 – зависимость логарифма оптической плотности от времени, линейная анаморфоза для реакции первого порядка.

Полученные результаты показывают, что обработка целлюлозы парами тетрахлорида титана при комнатной температуре приводит к образованию тонких пленок оксихлоридов титана на поверхности волокна целлюлозы. Обработка целлюлозы в парах TiCl_4 позволяет многократно сократить его расход по сравнению с процессом нагревания целлюлозы в жидком тетрахлориде титана: выход диоксида титана в парогазовом процессе составляет 70-93 мол. % в расчете на загружаемый в реактор тетрахлорид. Последующий отжиг композитов на воздухе позволяет получать длинные (близкие по длине к исходным волокнам целлюлозы) волокна из диоксида титана (анатаз) диаметром 4-6 мкм, состоящие из пленок толщиной порядка 100 нм, сминающихся после удаления целлюлозы. Эта деформация приводит к примерно к двукратному уменьшению поперечного размера волокна TiO_2 по сравнению с диаметром исходного волокна целлюлозы. Получаемые волокна диоксида титана активны в процессе фотокаталитического окисления метиленового синего кислородом.

Разработанные относительно простые методы получения полых волокон из диоксида титана могут быть полезны для создания новых процессов получения катализаторов, неорганических волокнистых сорбентов и конструкционных материалов.

ВЫВОДЫ ПО ЭТАПАМ 2016 ГОДА

1. Впервые установлены зависимости элементного и фазового состава алюминидов и силицидов титана от типа используемых галогенов (Cl, Br, I) и металлов – восстановителей (Al, Zn). Показано, что использование йодидов вместо хлоридов металлов позволяет существенно снизить затраты на производство указанных сплавов за счет упрощенной схемы рециклинга цинка по сравнению с другими традиционными восстановителями.

2. Разработаны методики получения высокопрочных полимер-наноуглеродных композитных материалов на основе СВМПЭ и многостенных углеродных нанотруб (МУНТ). Методики включают механическое смешивание порошков в механоактиваторе, пропитку порошка СВМПЭ суспензией МУНТ в органических растворителях, а также совместную обработку ультразвуком суспензий СВМПЭ и МУНТ в высококипящих органических растворителях при температуре их кипения. Технология позволяет получать полимер-наноуглеродные материалы с любым заданным значением электропроводности, а также с высокой диэлектрической проницаемостью и малыми потерями в СВЧ диапазоне. Эти материалы в десятки раз более стойки к солнечной радиации, по сравнению с обычным СВМПЭ, и обладают высокими демпфирующими свойствами. Разработанные материалы могут быть использованы для демпфирующих прокладок и уплотнений во взрывоопасных помещениях, для изготовления защитных экранов техники СВЧ.

3. Установлено влияние состава смеси саж на структурные и электрохимические характеристики трехкомпонентных углеродсодержащих материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), ацетиленовой (А437Э) и печных (П702, П268Э) саж. Добавление печных саж увеличивает электролитную пористость смеси, средний диаметр гидрофильных пор и снижает площадь их поверхности. На примере электросинтеза пероксида водорода при использовании этих материалов в газодиффузионных электродах показано, что механизм электровосстановления кислорода одинаков для всех типов исследованных смесей.

4. Разработаны простые методы получения полых волокон диоксида титана. Обработка целлюлозы парами тетрахлорида титана при комнатной температуре приводит к образованию тонких пленок оксихлоридов титана на поверхности волокон. Последующий отжиг композитов на воздухе позволяет получать близкие по длине к исходным волокна из диоксида титана (анатаз) диаметром 4-6 мкм и толщиной ~ 100 нм, сминающихся после удаления целлюлозы. Получаемые волокна диоксида титана активны в процессе фотокаталитического окисления метиленового синего кислородом. Разработанные методы получения полых волокон диоксида титана могут быть полезны для разработки новых процессов получения катализаторов, неорганических волокнистых сорбентов и конструкционных материалов.

Программа ФНИ, пункт 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.

Программа СО РАН V.46.4. Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы.

Проект V.46.4.2. Создание фундаментальных основ интегрированных процессов глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы в востребованные химические продукты и функциональные материалы с новыми свойствами.

№ гос.рег. 01201350476

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-0503

№ ИКРБС АААА-Б17-217031470063-2

Научный руководитель проекта: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Цель работы: создание физико-химических основ «зеленых» методов глубокой переработки возобновляемого природного биоресурса – лигноцеллюлозной биомассы в биологически активные, пищевые и другие ценные химические продукты, востребованные в медицине, фармацевтической, пищевой, химической промышленности.

Проект выполнялся в течение четырех лет с 2013 по 2016 год. В целом по проекту получены следующие результаты:

– Установлены кинетические закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты в присутствии растворенного катализатора H_2SO_4 , а также древесины осины и березы в присутствии растворенного (H_2SO_4) и твердого (TiO_2) катализаторов. Экспериментальными и расчетными методами проведена оптимизация условий получения целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. Впервые изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 в интервале температур 70–100 °С. Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса;

– Разработан экологически безопасный метод получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из древесины осины, березы и пихты выходом около 50 % мас. и содержанием остаточного лигнина около 1 % мас;

– Показана возможность использования в процессах гидролиза сахарозы и гемицеллюлоз древесины березы и арабиногалактана древесины лиственницы твердых кислотных катализаторов. Максимальную активность в реакции гидролиза сахарозы при 80 °С и в гидролизе гемицеллюлоз березы при 150 °С проявил катализатор сульфатированный ZrO_2 . Установлено, что сухая мехобработка

микрористаллической целлюлозы в активаторе АГО–2 способствует ее аморфизации и увеличению реакционной способности и полноте протекания в реакции каталитического гидролиза, повышая степень конверсии целлюлозы и выход глюкозы. В водной среде при температуре гидролиза 150 °С, продолжительности 12 ч степень конверсии МКЦ в присутствии твердых катализаторов снижалась в ряду: SBA–15 (80,1 % мас.) > Nafion (21,5 % мас.) > Сибунит (16–19 % мас.) > без катализатора (4,2 % мас.). Максимальный выход глюкозы составил 42% мас. в присутствии SBA–15;

- Разработаны новые экологически безопасные способы сульфатирования арабиногалактана (АГ) и МКЦ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины. Преимущество предложенных способов заключается в том, что они позволяют исключить использование таких агрессивных реагентов, как серный ангидрид, серная и хлорсульфоновая кислоты и повысить выход получаемых продуктов. Сульфаты АГ и МКЦ получены в виде аммонийной, натриевой и калиевой солей;

- Разработаны новые более экологически безопасные, чем известные, способы синтеза дисульфата бетулина и сульфата бетулиновой кислоты, основанные на сульфатировании тритерпеноидов хлорсульфоновой кислотой в N,N-диметилформамиде и 1,4-диоксане и сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде N,N-диметилформамида и 1,4-диоксана;

- Изучены закономерности процессов термopевращения механоактивированной древесины осины и органосольвентных лигнинов, выделенных из древесины осины (ацетонлигнин и этаноллигнин), в среде сверхкритических алифатических спиртов (этанола и бутанола) в присутствии твердых катализаторов. В процессе термической конверсии этаноллигнина в сверхкритическом этаноле в присутствии высококремнеземных цеолитных катализаторов максимальные конверсия и выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов получены в присутствии цеолитного катализатора с силикатным модулем 30. Использование биметаллических катализаторов NiCu/SiO₂ в процессе термopевращения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола способствует значительному увеличению относительного содержания сложных эфиров и существенному уменьшению относительного содержания фенолов в образующихся жидких продуктах.

Результаты этапов 2016 года

Этап 1. Изучение кинетики окислительного каталитического фракционирования древесины пихты в присутствии катализатора H_2SO_4 .

Изучена кинетика пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 в интервале температур 70 – 100 °С (рисунок 1). Установлено, что процесс окислительной делигнификации древесины пихты описывается уравнением первого порядка. Наблюдается линейная зависимость логарифма концентрации остаточного лигнина от времени проведения процесса (рисунок 2) [1].

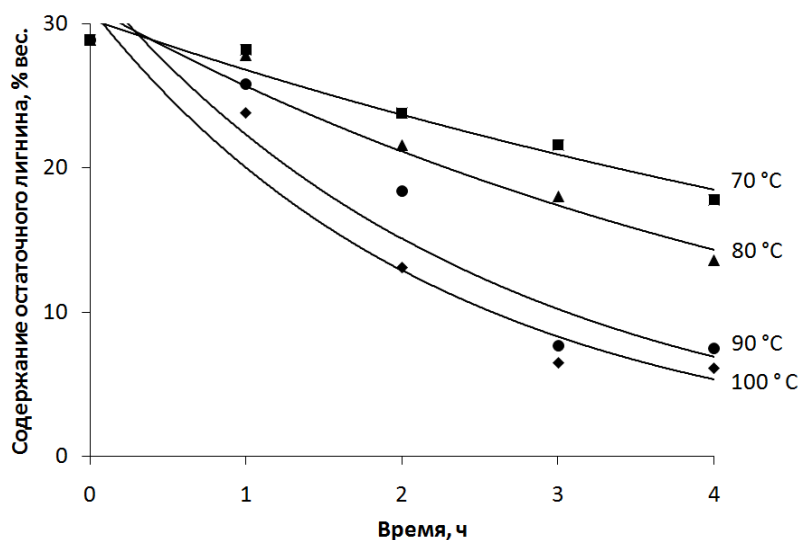


Рисунок 1 – Динамика изменения содержания лигнина в целлюлозном продукте в процессе делигнификации древесины пихты (CH_3COOH 30 % мас., H_2O_2 4 % мас., H_2SO_4 2 % мас., ГМ 10)

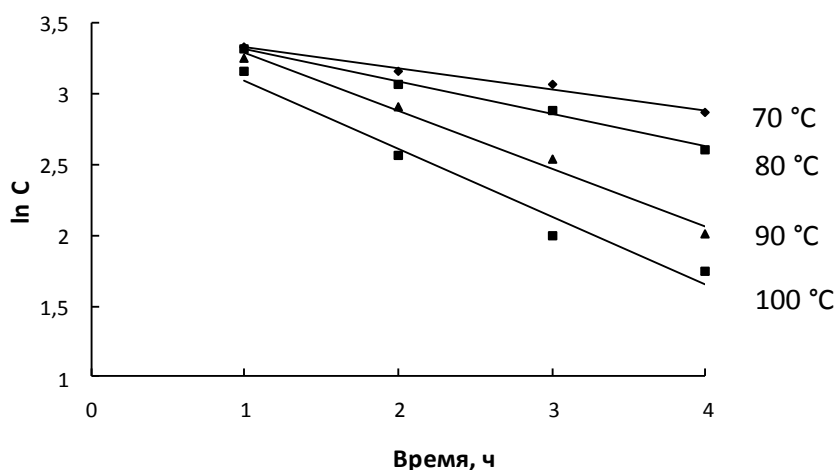


Рисунок 2 – Зависимость логарифма содержания лигнина в целлюлозном продукте от продолжительности процесса делигнификации древесины пихты

Константа скорости процесса делигнификации древесины осины варьируется от $0,13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (70 °С) до $1,10 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (100 °С), а значение энергии активации составляет 82 кДж/моль (таблица 1).

Таблица 1 – Константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии катализатора H_2SO_4

Температура, °С	$k \times 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
70	0,13	82
80	0,35	
90	0,80	
100	1,10	

Изучено влияние начальной концентрации уксусной кислоты, пероксида водорода, а также гидромодуля (ГМ) процесса на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных при делигнификации древесины пихты в среде « CH_3COOH – пероксид водорода – вода – катализатор H_2SO_4 » (рисунок 3, таблица 2).

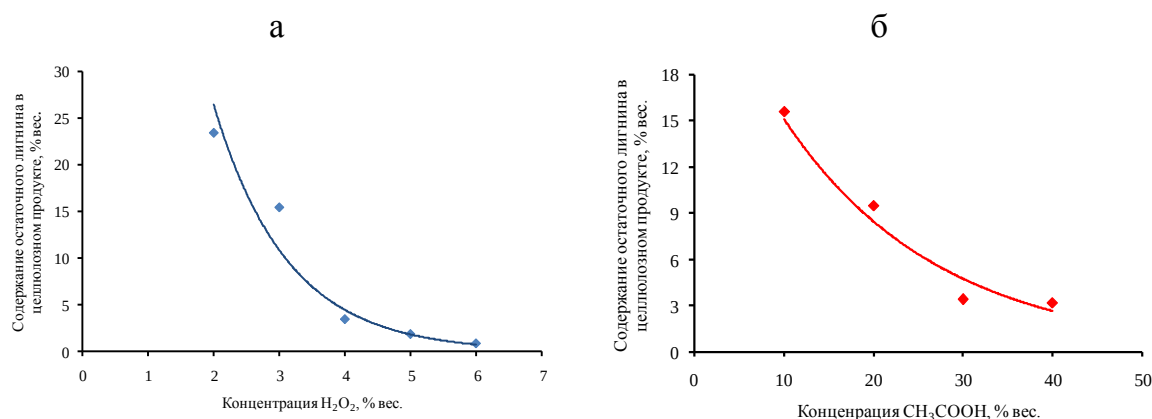


Рисунок 3 – Влияние концентрации пероксида водорода (а) и уксусной кислоты (б) в делигнифицирующем растворе на содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте (ГМ = 10; $T = 100\text{ °C}$; $\tau = 4\text{ ч}$)

Таблица 2. Выход и состав целлюлозных продуктов из древесины пихты (CH_3COOH 30 % мас., H_2O_2 4 % мас., гидромодуль 10, H_2SO_4 2 % мас., $\tau = 4\text{ ч}$)

ГМ	Выход целлюлозного продукта, % мас.*	Состав целлюлозного продукта, % мас.**		
		Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
5	70,6	74,9	17,0	7,8
10	49,1	91,1	3,4	5,2
15	49,6	92,3	1,3	6,1

* на абс. сух. древесину, ** на абс. сух. продукт

Для оценки влияния режимных параметров процесса делигнификации древесины пихты на выход и состав целлюлозного продукта проведена

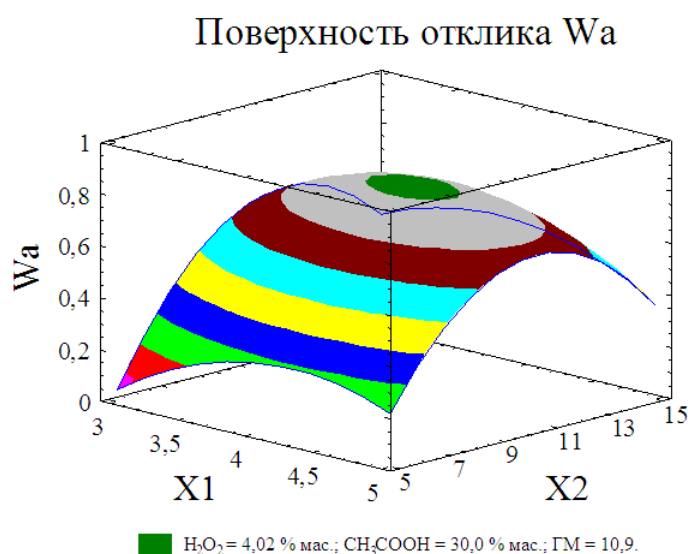
математическая обработка и анализ полученных результатов методами Statgraphics [2].

В результате математической обработки результатов с отсеиванием незначимых эффектов получено линейное уравнение регрессии, адекватно описывающее данную модель с доверительной вероятностью 95 %:

$$W_a = -3,995 + 1,348 X_1 + 0,385 X_2 - 0,151 X_1^2,$$

где W_a – обобщенный параметр оптимизации, X_1 – концентрация H_2O_2 , X_2 – гидромодуль процесса.

Обобщенный параметр оптимизации процесса окислительной делигнификации древесины пихты, рассчитанный с помощью программы Statgraphics, составляет $W_a = 0,89$. Ему соответствуют следующие рассчитанные оптимальные параметры: гидромодуль процесса 10,9 и начальная концентрация пероксида водорода 4,02 % мас. (рисунок 4).



X_1 – концентрации H_2O_2 , X_2 - гидромодуль

Рисунок 4. Поверхность отклика зависимости остаточного содержания лигнина в целлюлозе от переменных факторов X_1 и X_2 процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4

Этап 2. Исследование состава и строения твердых и растворимых продуктов каталитического окислительного фракционирования древесины пихты в присутствии катализатора H_2SO_4

С использованием физико-химических методов проведен анализ твердых и растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины пихты в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 .

Данные о химическом составе целлюлозного продукта полученного из древесины пихты, в оптимальных условиях процесса делигнификации, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Выход, химический состав и степень полимеризации (СП) целлюлозы пихты. (H₂O₂ – 4 % мас.; CH₃COOH – 30 % мас.; 100°C; 4 ч; ГМ=10)

	Выход*, % мас.	Состав целлюлозного продукта**, % мас.			СП***
		Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	
Целлюлозный продукт древесины пихты	49,1	91,1	3,4	5,2	485

* от абсолютно сухой древесины, ** от абсолютно сухого целлюлозного продукта, *** степень полимеризации

Методом твердофазной ЯМР спектроскопией на ядрах ¹³C изучены образцы целлюлозного продукта древесины пихты и коммерческой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) Vivapur 101 (рисунок 5).

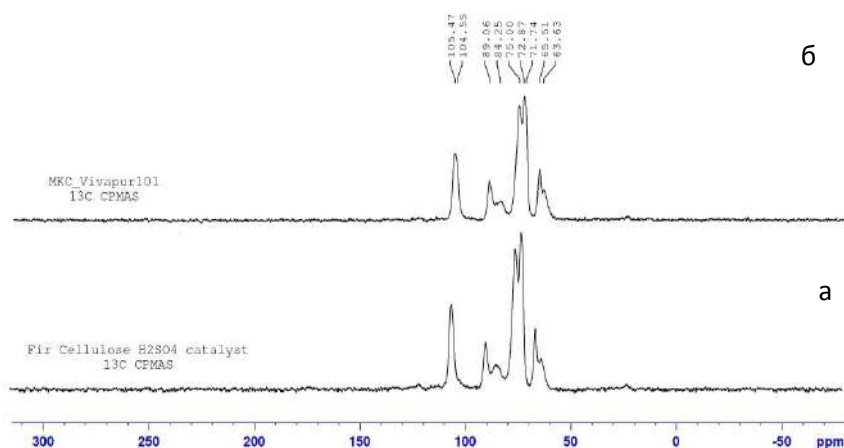


Рисунок 5. Спектры твердофазного ¹³C ЯМР образцов целлюлозного продукта пихты (а) и коммерческой МКЦ Vivapur 101 (б)

ЯМР спектры целлюлозного продукта аналогичны и имеют резонансные линии, которые указывают на наличие в исследуемых образцах кристаллических и аморфных форм целлюлозы (таблица 4) [11].

Таблица 4. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹³C целлюлозного продукта пихты и МКЦ Vivapur 101

ХС ¹³ C (м.д.)	Отнесение сигнала
104.5	C-1 в кристаллической форме целлюлозы
89.1	C-4 в кристаллической форме целлюлозы
84.2	C-4 в аморфной форме целлюлозы
71.7 – 75.1	C-2/C-3/C-5 целлюлозы
65.7	C-6 в кристаллической форме целлюлозы
63.4	C-6 в аморфной форме целлюлозы

Изучен элементный состав растворимых продуктов пероксидной деполимеризации лигнина и полисахаридов древесины пихты, выделенных осаждением водой и этанолом соответственно (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристики лигнина и олигосахаридов, содержащиеся в щелоке процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии серонокислотного катализатора

Образец	Элементный состав, % мас.			Атомные соотношения		A^{daf} , % мас.	$\Delta T_{\text{пл}}$, °C
	C	H	O	H/C	O/C		
Уксуснокислотный лигнин	58,4	4,9	36,1	1,01	0,46	0,6	98 - 130
Олигосахариды	49,3	5,6	44,2	1,36	0,67	0,9	-

В ИК-спектре лигнина (рисунок 6) присутствуют полосы поглощения соответствующие скелетным колебаниям ароматического кольца (1595, 1509, 1422 см^{-1}) [3]. Наличие интенсивной полосы поглощения при 1740 см^{-1} , принадлежащей C=O валентным колебаниям в несопряженных кетонах, карбонильных и сложноэфирных группах в спектре лигнина, свидетельствует о высокой окисленности выделенного лигнина, что согласуется с данными элементного анализа.

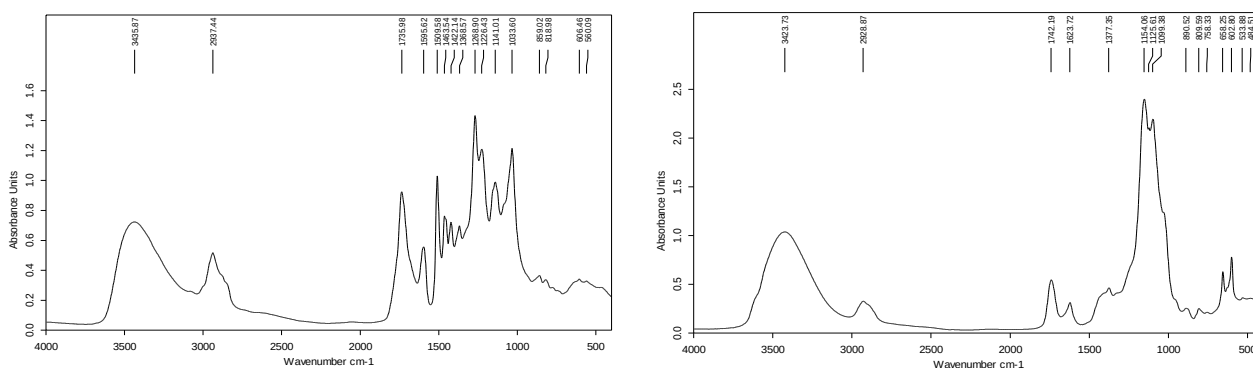


Рисунок 6 – ИК спектры лигнина (а) и олигосахаридов (б), выделенных из щелоков после пероксидной делигнификации древесины пихты в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4

Методом ГХ изучен состав сахаров, образующихся при гидролизе 2 % HCl олигосахаров, выделенных этанолом из щелоков пероксидной делигнификации древесины пихты. Полученные результаты приведены на рисунке 7 и в таблице 6.

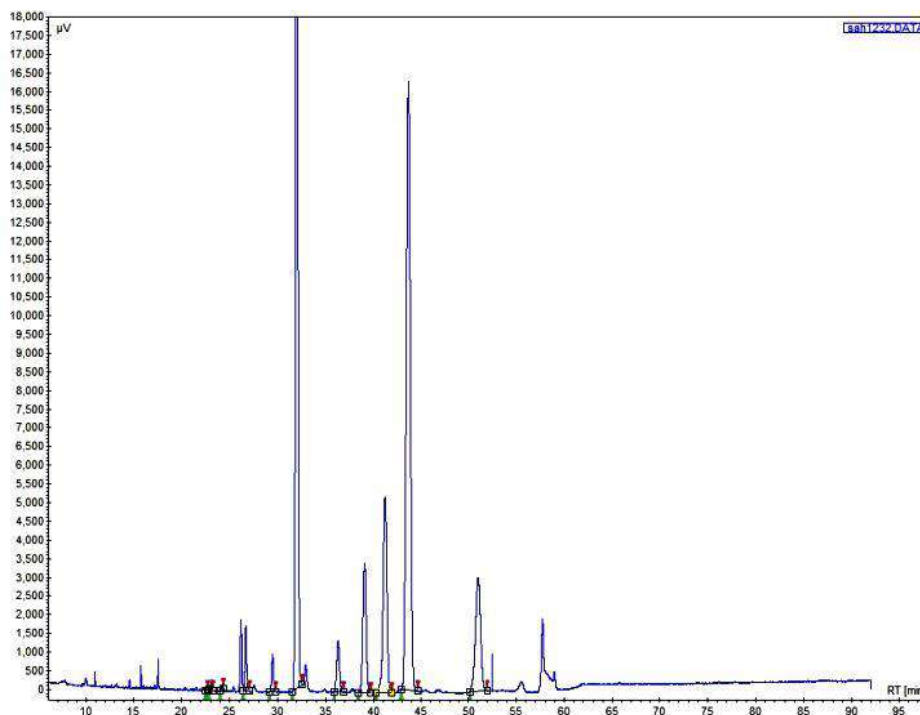


Рисунок 7 – Хроматограмма гидролизата олигосахаридов, выделенных этанолом из щелоков пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии катализатора H_2SO_4

Таблица 6 – Содержание сахаров в гидролизатах олигосахаридов, выделенных из щелоков пероксидной делигнификации древесины пихты

Сахара	Время удерживания, мин	Содержание, % отн.
Арабиноза	22.58; 22.94; 24.17	0,18
Ксилоза	26,19; 26.70; 27.52	4,19
Манноза	31.99; 41.22	71,40
Глюкоза	39.07; 51.0	24,23

Согласно полученным данным, основным продуктом гидролиза олигосахаридов является манноза (71,40 % отн.) и глюкоза (24,23 % отн.), а ксилозы и арабинозы содержатся лишь в небольших количествах (4,19 и 0,18 отн % соответственно).

Этап 3. Изучение гидролиза арабиногалактана древесины лиственницы в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов.

Гидролиз арабиногалактана [4-6] используется для получения растворов моносахаров. Мономеры D–галактоза и L–арабиноза востребованы как специальные сахара в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности [7]. В медицине галактозу используют как контрастно-диагностическое средство для улучшения изображения при проведении ультразвуковых исследований [8]. Арабинозу используют в качестве полупродукта в синтезе витамина B_2 .

Поиск экологически безопасных способов химической переработки растительных полимеров стимулирует применение твердых кислотных катализаторов вместо токсичных и коррозионно–активных минеральных кислот. Преимущество

использования твердых кислотных катализаторов вместо растворов минеральных кислот также заключается в том, что не требуется выделение катализатора из реакционной среды [9].

В качестве исходного сырья использовали арабиногалактан древесины лиственницы сибирской производства ООО «Химия древесины» (Иркутск, Россия) – препарат «Фибролар С». Элементный состав арабиногалактана, % мас.: С – 44,4; Н – 6,7; О – 48,9.

В качестве катализаторов гидролиза АГ использовали серную кислоту «хч» ГОСТ 4204–77, соляную кислоту «хч» ГОСТ 3118–77, макропористую ионообменную смолу Amberlyst® 15 dry (Acros organics), модифицированные SBA–15 и Сибунит®–4.

Модифицирование углеродного мезопористого материала Сибунит®–4 проводили обработкой сначала водным раствором азотной кислоты (35 об.% HNO₃), а затем концентрированной серной кислотой. Метод двустадийного синтеза мезопористого

SBA–15 включал модифицирование поверхности SBA-15 прививкой 3–меркаптопропилтриметоксисилана с последующим окислением мерканто-групп до –SO₃H 30%-ным пероксидом водорода.

Характеристики катализаторов приведены в таблице 7).

Таблица 7 – Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	S _{вст} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	<d> _{пор} , нм	C _{кисл. групп} , ммоль·г ⁻¹
Исходный Сибунит–4®	379	0,63	6,6	0,039
Кислотномодифицированный Сибунит	267	0,36	5,3	0,482
Исходный SBA-15	550	0,82	5,9	–
Кислотномодифицированный SBA-15	417	0,59	5,6	0,705

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC». Количественное содержание микропримесей фурфурола и 5–ГМФ в гидролизатах определяли методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа "Милюхром А-02".

Проведено сравнение в реакции гидролиза арабиногалактана до арабинозы и галактозы каталитических свойств соляной и серной кислот. Установлено, что полный гидролиз арабиногалактана происходит в присутствии 0,1 М H₂SO₄ при температуре 100°C за 360 минут. Полученный гидролизат содержит 4,15 г/л галактозы и 0,59 г/л арабинозы (рисунок 8). При гидролизе АГ 0,1М HCl при 100°C суммарный выход галактозы и арабинозы не превышает 2,2 г/л (рисунок 9).

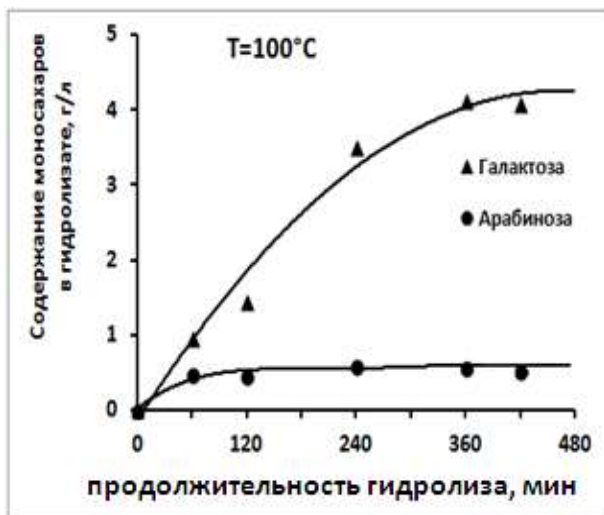


Рисунок 8 – Влияние продолжительности гидролиза арабиногалактана в присутствии 0,1M H_2SO_4 на содержание арабинозы и галактозы в гидролизате

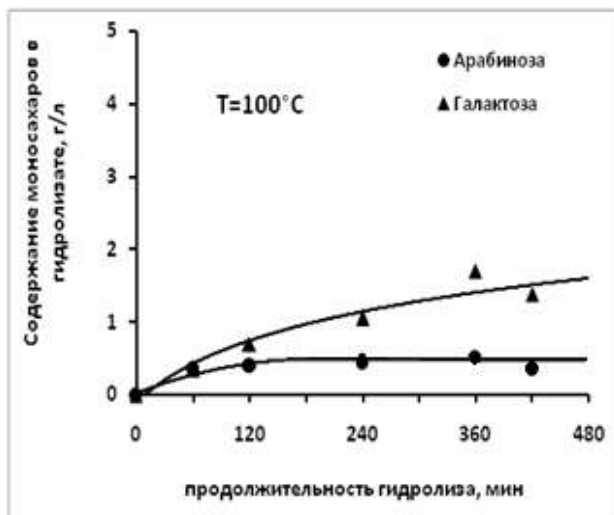


Рисунок 9 – Влияние продолжительности гидролиза арабиногалактана в присутствии 0,1M HCl на содержание арабинозы и галактозы в гидролизате

Установлено, что мольное отношение галактоза:арабиноза в гидролизате, полученном с использованием 0,1 M H_2SO_4 при 100 °C возрастает с увеличением продолжительности реакции и достигает 6:1 через 360 мин. Этот факт указывает на то, что вначале гидролизу подвергаются связи между арабинозными и галактозными структурными фрагментами АГ. С увеличением продолжительности реакции начинает гидролизироваться основная цепь макромолекулы АГ, состоящая преимущественно из звеньев галактозы [10].

В гидролизатах АГ, полученных с использованием твердых катализаторов при 100°C в течение 360 минут, содержание арабинозы (0,53 ммоль/л) в 2 раза больше, чем галактозы (0,28 ммоль/л). Типичная хроматограмма гидролизата арабиногалактана представлена на рисунке 10. Она содержит пики всех таутомеров C_5 и C_6 моносахаров.

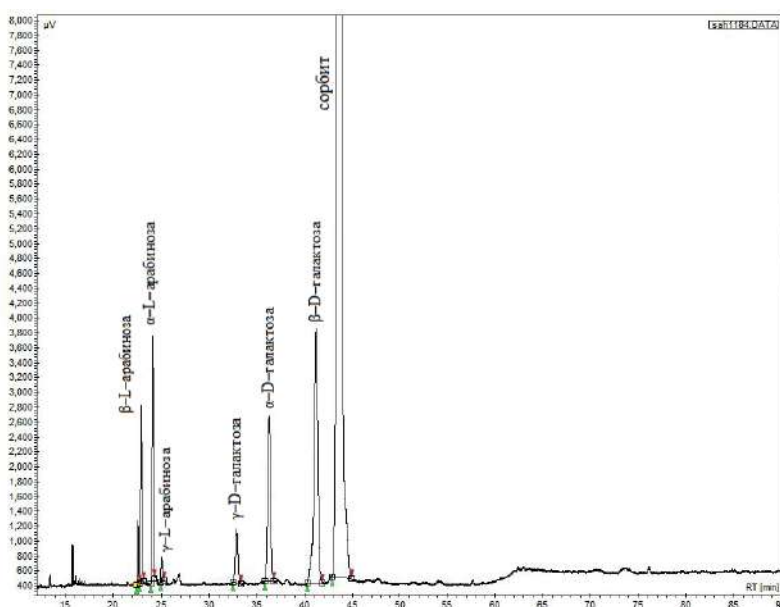


Рисунок 10 – Типичная хроматограмма гидролизата арабиногалактана (сорбит – внутренний стандарт)

В гидролизатах арабиногалактана, полученных при 130°C в присутствии твердых кислотных катализаторов, содержание арабинозы и галактозы выше на порядок по сравнению с гидролизатами, полученными при 100°C за то же время. Установлено, что в начальный период реакции гидролиза АГ при 130°C в основном образуются моносахара. При продолжительности реакции 240–360 минут наряду с увеличением содержания моносахаров, в гидролизатах появляются продукты конверсии арабинозы и галактозы в фурановые соединения, а именно – 5-ГМФ и фурфурол в количестве 0,001–0,008 г/л соответственно (таблица 8). При этом цвет прозрачных неокрашенных гидролизатов изменяется на светло-желтый.

Таблица 8 – Влияние условий гидролиза арабиногалактана в присутствии твердых кислотных катализаторов на состав гидролизатов. Исходная концентрация АГ – 5 г/л, масса катализатора 0,075 г, температура гидролиза 130 °С

Катализатор гидролиза	Продолжительность гидролиза, мин	Состав гидролизатов, г/л			
		арабиноза	галактоза	5-ГМФ	фурфурол
Amberlyst®15 dry	60	0,131	0,071	н.о.	н.о.
	120	0,163	0,152	н.о.	н.о.
	240	0,407	0,853	0,004	0,005
	360	0,402	1,162	0,008	0,008
Кислотномодифицированный Сибунит-4®	60	0,053	0,034	н.о.	н.о.
	120	0,112	0,108	н.о.	н.о.
	240	0,278	0,590	н.о.	0,005
	360	0,379	0,997	н.о.	0,006
Кислотномодифицированный SBA-15	60	0,061	0,043	н.о.	н.о.
	120	0,151	0,128	н.о.	н.о.
	240	0,281	0,312	0,001	0,002
	360	0,405	0,620	0,002	0,003

н.о. – не обнаружено

Из данных, представленных в таблице 8, следует, что при 130 °С из арабиногалактана в присутствии Amberlyst®15 dry получено 1,16 г/л галактозы и 0,407 г/л арабинозы, что составляет 27,1 % мас. от галактозы и 57,0 % мас. от арабинозы, содержащихся в исходном арабиногалактане. Это максимальные концентрации моносахаров в гидролизатах, полученных при 130 °С с твердыми кислотными катализаторами.

Рассчитанные значения констант скорости образования моносахаров из арабиногалактана в присутствии твердых кислотных катализаторов при температуре гидролиза 130 °С приведены в таблице 9. Из представленных данных следует, что образование арабинозы при гидролизе полисахарида в присутствии Amberlyst®15 dry

происходит примерно в 3 раза быстрее, чем в присутствии кислотномодифицированных катализаторов Сибунит-4[®] и SBA-15.

Таблица 9 – Константы скорости образования моносахаров при гидролизе арабиногалактана при 130 °С на твердых кислотных катализаторах

Катализатор гидролиза	$k \cdot 10^{-5}, \text{с}^{-1}$	
	арабиноза	галактоза
Amberlyst [®] 15 dry	13,5	4,1
Кислотномодифицированный Сибунит-4 [®]	4,6	2,7
Кислотномодифицированный SBA-15	4,5	3,1

Константа скорости образования галактозы при гидролизе основной цепи макромолекулы АГ в присутствии Amberlyst[®] 15 dry также выше констант скоростей образования галактозы в присутствии SBA-15 и Сибунита-4[®] (таблица 9).

Этап 4. Изучение состава и строения продуктов сульфатирования полисахаридов и тритерпенов.

Сульфаты целлюлозы (СЦ) применяют в различных отраслях промышленности в качестве загустителей, сорбентов, ионообменных материалов и др. [11] Данные о физиологической активности таких эфиров целлюлозы [12] расширяют области применения СЦ в биохимических исследованиях и медицине [13].

Широко используемые в реакциях сульфатирования H_2SO_4 , SO_3 и хлорсульфоновая кислота (ClSO_3H) представляют собой достаточно агрессивные реагенты, использование которых требует специального оборудования, что вызывает затруднения. В отличие от перечисленных выше реагентов, сульфаминовая кислота ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) представляет собой стабильное, негигроскопичное кристаллическое вещество. По своей силе, как кислота, она сравнима с H_2SO_4 . Сульфаминовую кислоту получают в промышленных масштабах при взаимодействии мочевины с олеумом.

В продолжение выполненных в 2013–2016 гг. работ по сульфатированию полисахаридов, проведено изучение состава и строения сульфатов МКЦ, полученных традиционными и новыми способами сульфатирования с использованием ClSO_3H и $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

Установлено, что реакция сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане начинается в двухфазной системе, а в процессе сульфатирования переходит в однофазную систему – образуется прозрачный раствор. Известно [14], что комплекс SO_3 – диоксан неустойчив и при повышении температуры выше 30 °С начинает разлагаться. Поэтому сульфатирование МКЦ проводили при температуре 20–40 °С. Сульфаты МКЦ выделяли в виде натриевой соли.

Данные о содержании серы и средняя молекулярная масса образцов сульфатированной МКЦ в зависимости от температуры и продолжительности реакции приведены на рисунке 11.

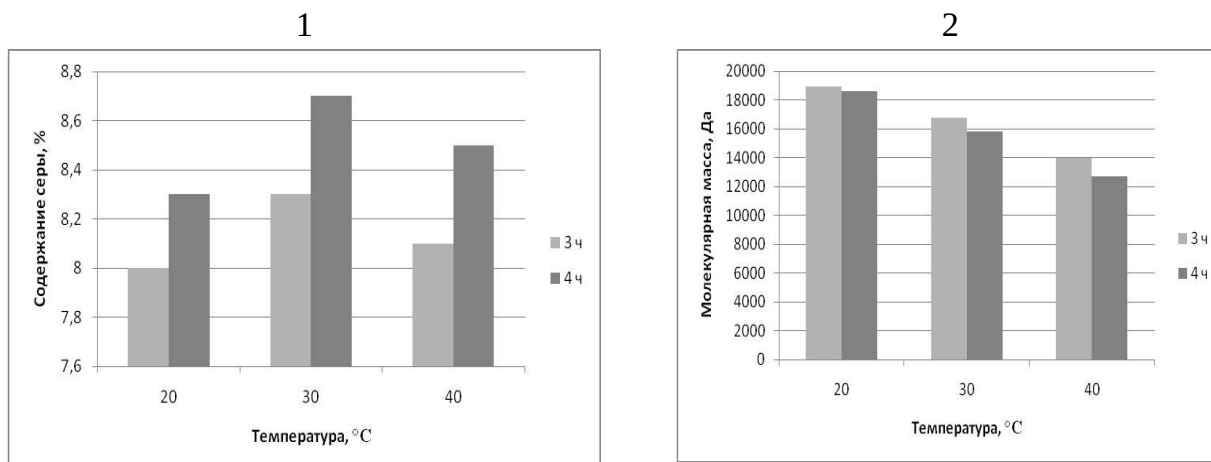


Рисунок 11 – Влияние условий сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане на содержание серы (1) и молекулярную массу (2) получаемых сульфатов МКЦ

Как видно из данных приведенных на рисунке 11, средняя молекулярная масса сульфатированной МКЦ составляет 12700–18900 Да, что соответствует степени полимеризации 60–90. Высокая степень сульфатирования МКЦ достигается при проведении процесса при температуре 20 °C, увеличение температуры приводит к уменьшению молекулярной массы, что свидетельствует о процессах деструкции полимера.

Реакцию сульфатирования МКЦ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины проводили в кипящем растворителе при интенсивном перемешивании. Выделение сульфатов МКЦ проводили в виде аммонийной, натриевой или калиевой солей.

Установлено, что реакция сульфатирования МКЦ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА или диглиме протекает в гетерогенной среде. Данные о выходе сульфатов МКЦ, содержании в них серы и степень замещения (CS_3) в зависимости от продолжительности реакции приведены на рисунке 12.

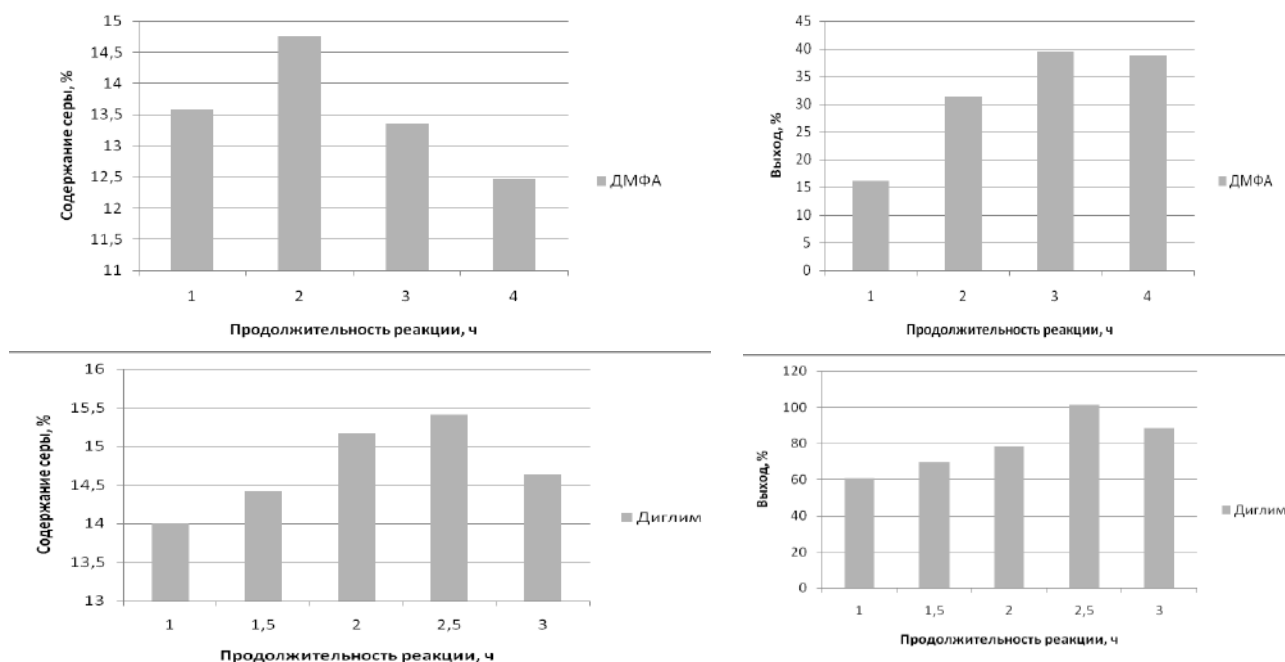


Рисунок 12 – Влияние продолжительности сульфатирования МКЦ сульфаминовой кислотой в ДМФА и диглиме на выход и содержание серы в получаемых сульфатах МКЦ

Как следует из полученных данных, при сульфатировании МКЦ в ДМФА в течение 2–3 часов максимальный выход сульфатов МКЦ составляет 31,5–39,5 %, а содержание серы в полученных образцах достигает 13,6–14,8 %, что соответствует степени замещения 1,2–1,4. (рисунок 12). Увеличение продолжительности нагревания более 3 ч приводит к потемнению и разложению реакционной массы и уменьшению выхода сульфата МКЦ. Сульфатирование МКЦ в диглиме в течение 2,0–2,5 ч позволяет получить сульфаты МКЦ с выходом до 101,2 % и содержанием серы до 15,4 %, что соответствует степени замещения 1,53 (рисунок 12).

Было установлено, что при одинаковой продолжительности реакции несмотря на более высокую $T_{\text{кип}}$ диглима – 161 °С, по сравнению с ДМФА $T_{\text{кип}}$ – 152 °С, МКЦ в диглиме менее подвержена разложению и сульфатирование МКЦ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в нем протекает наиболее гладко. Проведение реакции в диглиме позволяет увеличить выход сульфата МКЦ в 2,5 раза по сравнению с ДМФА.

В ИК-спектрах натриевых солей сульфатированных образцов МКЦ полученных сульфатированием ClSO_3H в 1,4-диоксане и сульфатированием $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в ДМФА и диглиме (таблица 10) присутствуют полосы поглощения в области 796–806 см^{-1} (C–O–S) и 1235–1244 см^{-1} (O=S=O), которые подтверждают введение сульфатной группы в структуру целлюлозы. Интенсивность полосы поглощения в области 3400–3500 см^{-1} относящейся к колебаниям OH групп снижается при сульфатировании образцов МКЦ за счет их замещения на сульфатные группы [15].

Таблица 10 – Отнесение полос в ИК спектрах сульфатированных образцов МКЦ.

№	Образец	Частота, см^{-1}	Колебания
1	МКЦ сульфатированная ClSO_3H в 1,4-диоксане	806	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$
		1244	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$
2	МКЦ сульфатированная $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в ДМФА	805	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$
		1238	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$
3	МКЦ сульфатированная $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в диглиме	796	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$
		1235	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$

Появление новых полос поглощения наблюдается и в КР-спектрах натриевых солей сульфатированных образцов МКЦ, полученных разработанными нами способами (таблица 11).

Таблица 11 – Отнесение полос в спектрах КР сульфатированных образцов МКЦ

№	Образец	Частота колебаний групп, см^{-1}				
		$\delta(\text{SO}_3)$	$\delta(\text{O}=\text{S}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$	$\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$
1	МКЦ сульфатированная ClSO_3H в 1,4-диоксане	419	589	843	1074	1274
2	МКЦ сульфатированная $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в ДМФА	417	588	840	1073	1269
3	МКЦ сульфатированная $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в диглиме	415	585	839	1072	1265

Полоса поглощения в области $415\text{--}419\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям SO_3 групп $\delta(\text{SO}_3)$, а полоса при $585\text{--}589\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к деформационным колебаниям $\delta(\text{O}=\text{S}=\text{O})$. Эти полосы встречаются в виде триплетов. Полоса поглощения в области $839\text{--}843\text{ см}^{-1}$ присуща $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{S})$. Полоса поглощения в диапазоне $1072\text{--}1074\text{ см}^{-1}$ доминирует в спектре и присуща симметричным валентным колебаниям $\nu_s(\text{O}=\text{S}=\text{O})$. Другой пик при $1265\text{--}1274\text{ см}^{-1}$ является сигналом ассиметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{S}=\text{O})$ [16].

Методом ^{13}C ЯМР [15, 17] установлено, что химические сдвиги атомов углерода в элементарном звене МКЦ для атомов углерода $\text{C}1\text{--}\text{C}6$ наблюдаются соответственно при 102, 74, 73, 79, 77, 60 м.д. У сульфатированных производных МКЦ сигналы атомов углерода сдвигаются в область слабых полей.

Изучение ^{13}C ЯМР спектров сульфатированных образцов МКЦ, показало, что сигнал атома $\text{C}6$ полностью сдвинулся к 66,12 м.д. (таблица 12). Это означает, что в этих образцах все гидроксильные группы МКЦ при $\text{C}6$ замещены на сульфатные группы.

Таблица 12 – Значения химсдвигов атомов углерода в спектрах ^{13}C ЯМР сульфатированных образцов МКЦ

№	Образец	Химсдвиг, м.д.					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
	МКЦ (литературные данные)	102,0	74,1	73,8	79,5	77,4	60,1
1	МКЦ сульфатированная ClSO_3H в 1,4-диоксане	100,2	74,4	72,5	78,5	77,4	–
		–	–	–	–	–	65,9
2	МКЦ сульфатированная $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в ДМФА	100,3	74,5	72,8	78,9	77,5	–
		–	81,3	–	–	–	66,0
3	МКЦ сульфатированная $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в диглиме	100,6	74,6	72,8	78,7	77,6	–
		–	80,9	–	–	–	66,2

Появление сигнала атома углерода C2 в области 80–82 м.д. указывает на то, что гидроксильные группы при C2 сульфатированы частично.

Изучено влияние основных факторов сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане. В исследование в качестве независимых переменных включили два фактора: температуру и продолжительность реакции. Результат процесса характеризовали двумя выходными параметрами: массовой долей серы в продукте и средней молекулярной массой продукта.

Для математической обработки и оптимизации процесса сульфатирования МКЦ использовали результаты опытов, приведенные в таблице 13.

Таблица 13 – Влияние условий сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой в диоксане на характеристики получаемых сульфатов МКЦ

№ образца МКЦ	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Характеристики	
			содержание серы, % мас.	средняя молекулярная масса, $\text{Да} \times 10^{-3}$
-	X_1 (Т)	X_2 (Прод)	Y_1 (S)	Y_2 (ММ)
1	20	3	$8,0 \pm 0,3$	18,9
2	30	3	$8,3 \pm 0,3$	16,8
3	40	3	$8,1 \pm 0,2$	14,0
4	20	4	$8,3 \pm 0,3$	18,6
5	30	4	$8,7 \pm 0,2$	15,0
6	40	4	$8,5 \pm 0,3$	12,7

Математическая обработка экспериментальных результатов выполнена с использованием пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment) [18].

Математическая модель использована для графического отображения зависимости выходного параметра содержания серы (S) от переменных факторов температуры (Т) и продолжительности (Прод) в виде поверхности отклика (рисунок 13).

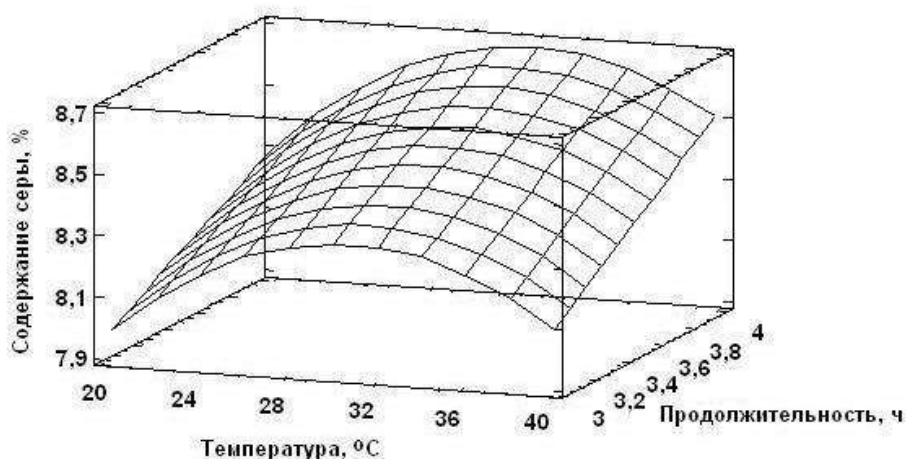


Рисунок 13 – Поверхность отклика зависимости содержания серы в сульфатах МКЦ от продолжительности и температуры сульфатирования

Зависимость молекулярной массы продукта от переменных факторов Т и Прод изображена на рисунке 14. Поверхность отклика представляет собой «почти плоскую» поверхность с сильным уклоном в сторону увеличения температуры и очень слабым уклоном в сторону увеличения продолжительности процесса, что согласуется с результатами дисперсионного анализа. Такой характер поверхности отклика указывает на довольно интенсивное протекание процесса деполимеризации МКЦ в ходе сульфатирования.

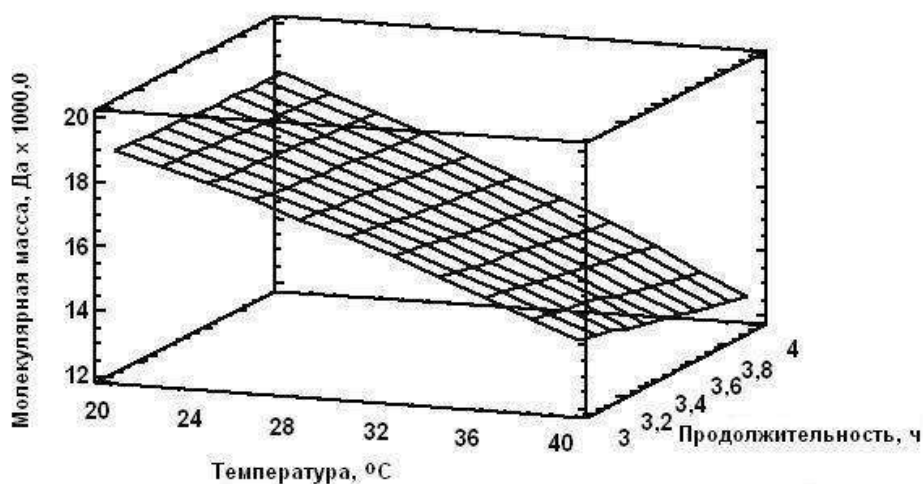


Рисунок 14 – Поверхность отклика зависимости молекулярной массы сульфатов МКЦ от продолжительности и температуры сульфатирования

Задача оптимизации процесса заключалась в поиске условий, обеспечивающих получение продукта с максимально достижимой степенью сульфатирования и с молекулярной массой не менее 17000 Да. Установлено, что оптимальными параметрами процесса сульфатирования МКЦ хлорсульфоновой кислотой является температура 25 ± 1 °C и продолжительность 4 ч.

Впервые предложено сульфатировать бетулиновую кислоту сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА или 1,4-диоксане. Каталитическое действие мочевины при сульфатировании сульфаминовой кислотой объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего высокой реакционной способностью к сульфатированию [19].

Этерификация бетулиновой кислоты сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде N,N-диметилформамида или 1,4-диоксана приводит к образованию аммонийной соли 3-сульфата бетулиновой кислоты. Обработывая аммонийную соль 3-сульфата бетулиновой кислоты 10 % H_2SO_4 получают кислую форму 3-сульфата бетулиновой кислоты, а при действии 3-5 % раствором KOH или NaOH выделяют, соответственно, 3-сульфат бетулиновой кислоты в виде калиевой или натриевой солей (рисунок 15).

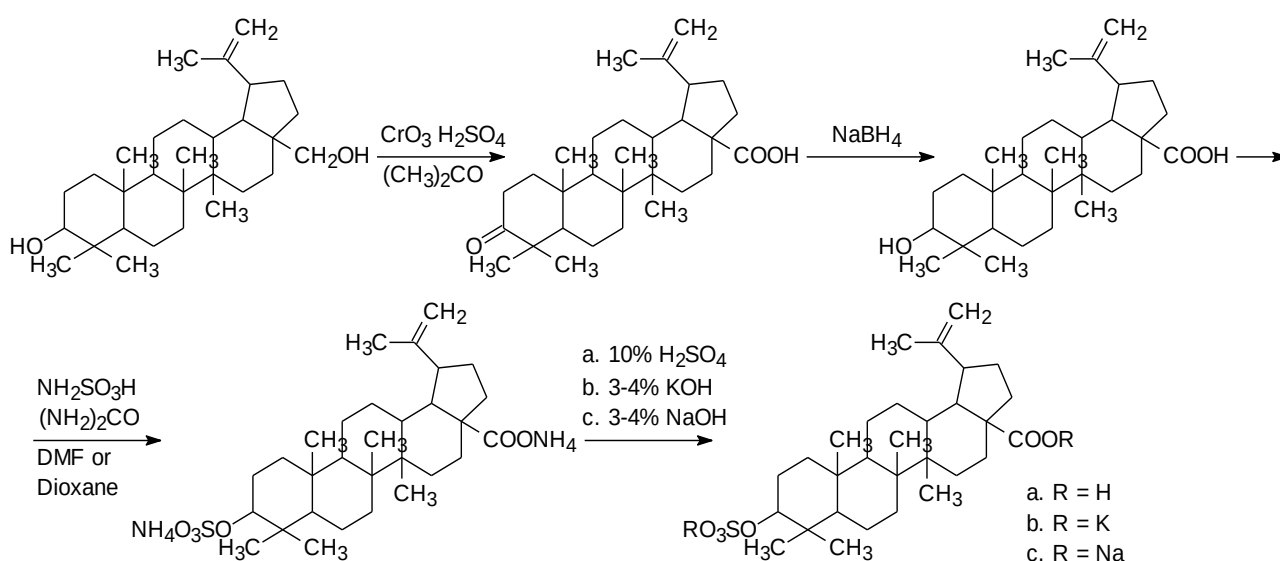


Рисунок 15 – Схема синтеза 3-сульфата бетулиновой кислоты из бетулина

Установлено, что кислая форма 3-сульфата бетулиновой кислоты на воздухе постепенно гидролизуется, а её натриевая и калиевая соли являются стабильными веществами.

Строение 3-сульфата бетулиновой кислоты подтверждено методом ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. В ИК-спектре (рисунок 16) 3-сульфата бетулиновой кислоты, в отличие от бетулиновой кислоты, присутствует полоса поглощения в области 838 см^{-1} (SO) и интенсивная полоса в области 1221 см^{-1} (SO_2), которые подтверждают наличие сульфатной группы в молекуле бетулиновой кислоты.

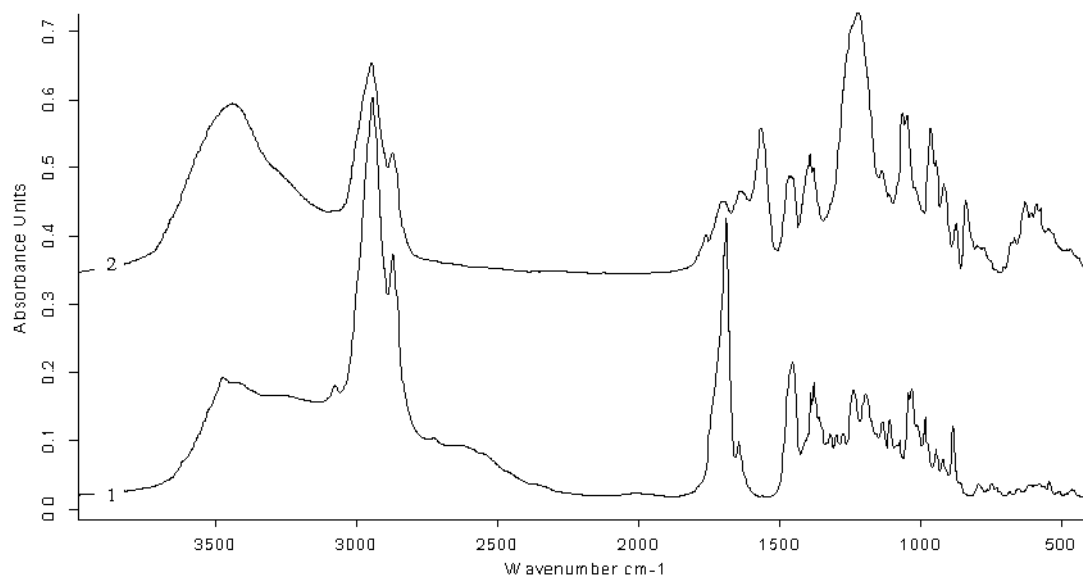


Рисунок 16 – ИК-спектры бетулиновой кислоты (1) и натриевой соли 3-сульфата бетулиновой кислоты (2)

В литературе [20] описаны ЯМР ^{13}C спектры природных α и β стереоизомеров бетулиновой кислоты и 3-сульфатов бетулиновой кислоты, выделенных из листьев *Schefflera octophylla*. Используемая для сульфатирования бетулиновая кислота представлена одним β -стереоизомером, что подтверждено полным совпадением спектров ЯМР ^{13}C с известными данными [30]. Сопоставление ЯМР ^{13}C спектров бетулиновой кислоты (рисунок 17) и 3-сульфата бетулиновой кислоты (рисунок 18), а также данных приведенных в литературе показало, что химический сдвиг у вторичного атома углерода C-3, связанного с гидроксильной группой у бетулиновой кислоты наблюдается при 78–79 м.д., а после замещения гидроксильной группы на сульфатную группу, смещается в слабое поле до 86–87 м.д.

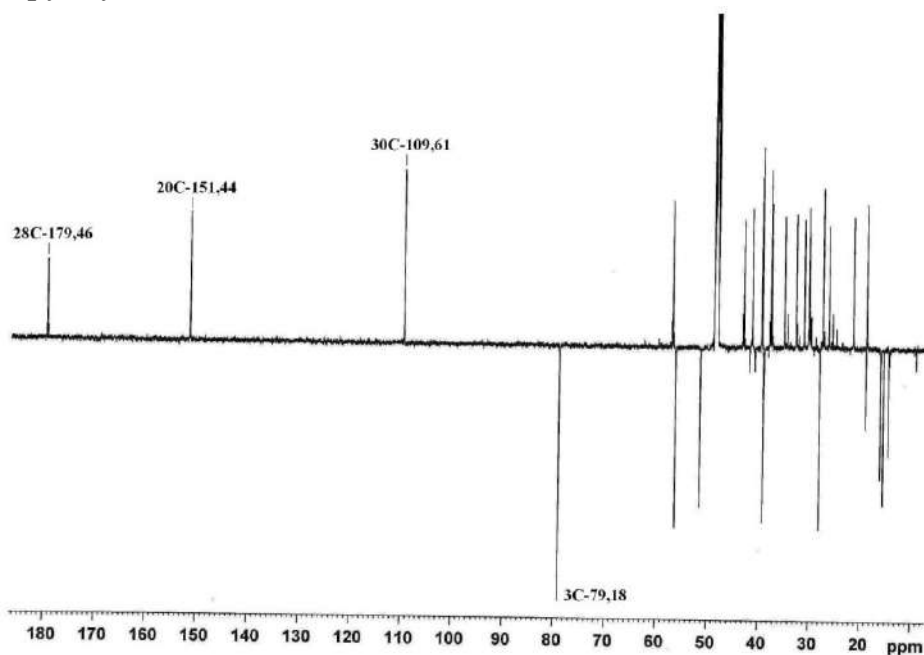


Рисунок 17 – ЯМР ^{13}C спектр бетулиновой кислоты

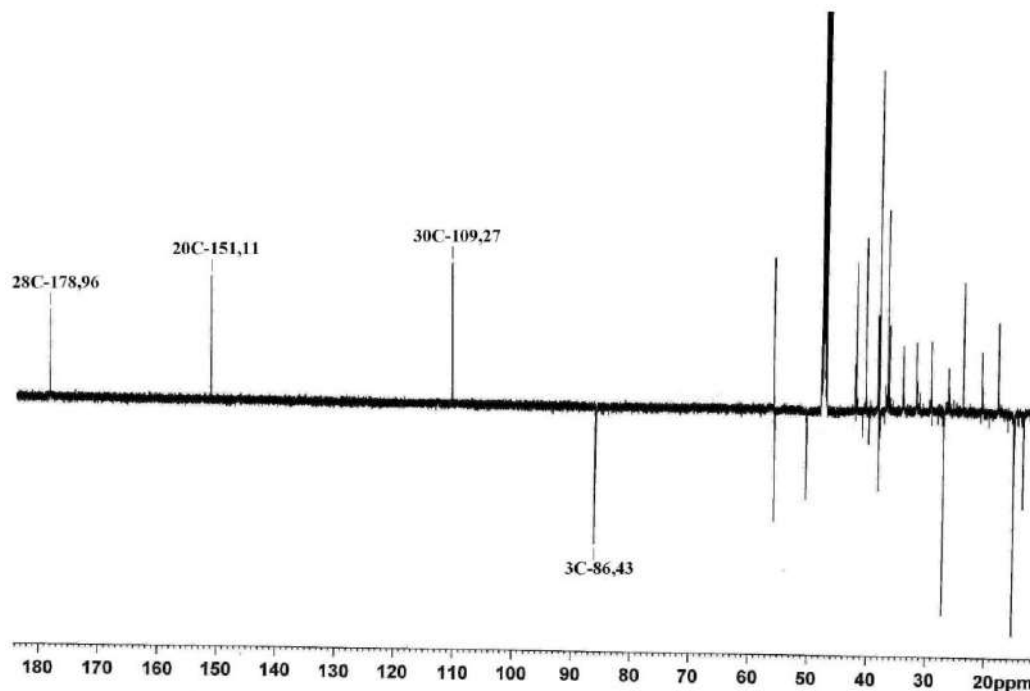


Рисунок 18 – ЯМР ^{13}C спектр 3-сульфата бетулиновой кислоты

В ЯМР ^{13}C спектре 3-сульфата бетулиновой кислоты, полученной сульфатированием сульфаминовой кислотой отсутствует сигнал атома углерода С-3 в области 78–79 м.д. и появляется сигнал в области 86,4 м.д., что подтверждает полное замещение гидроксильной группы бетулиновой кислоты на сульфатную группу.

Показано, что этерификация бетулиновой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ в присутствии мочевины в среде 1,4-диоксана или ДМФА гладко протекает при температуре 60–75°C за 2.5–3.5 часа.

Этап 5. Исследование термокаталитической конверсии лигнина древесины осины в восстановительной и окислительной среде

5.1 Изучение ступенчатого окисления молекулярным кислородом нативных лигнинов лиственной и хвойной древесины в ароматические альдегиды

Проведено сопоставление процессов ступенчатого окисления нативных лигнинов древесины осины и сосны в ароматические альдегиды, ванилин и сиреневый альдегид. Неоднородность лигнинов общеизвестна, и ее влияние на образование ароматических альдегидов отмечено в [21]. Этой неоднородностью можно объяснить бимодальный характер кривых накопления ванилина в известных процессах окисления лигнинов [22,23]. Поскольку нисходящий участок зависимости концентрации ванилина от времени обусловлен окислением последнего, то подавление процесса дальнейшего окисления образовавшегося ванилина позволит повысить выходы ароматических альдегидов [24-29]. С этой целью процесс окисления нативных лигнинов осиновой и сосновой древесины проведен в две-три последовательные ступени с определением выхода ванилина после каждой из них. В каждой последующей ступени в реактор загружали твердый продукт предыдущей

стадии (лигноцеллюлозный остаток и оксид меди) и добавляли необходимые реагенты, щелочь и кислород. Кроме ароматических альдегидов, на каждой ступени определяли лигнин Класона в твердом остатке окисления. Такой подход позволил оценить не только выход, но и селективность образования ванилина, т.е. отношение количеств образовавшегося в процессе ванилина и израсходованного лигнина. Эксперименты и оценки такого рода в литературе ранее не проводились.

В таблице 14 представлены результаты ступенчатого окисления сосновой древесины. Суммарный выход ванилина, полученного на трех ступенях, составляет 19 % в расчете на исходный лигнин древесины, что совпадает с лучшими результатами, полученными нами ранее (18,6 % [30]).

Таблица 14 – Ступенчатое окисление древесины. 27 г древесины (7.7 г лигнина, 28.7 %), 160 °С, 4 атм O₂, 20 г пятигидратного сульфата меди. Продолжительность окисления: 3 мин (первая ступень), 5 мин (вторая и третья ступени), конечный pH – 12.2 – 12.7

	Загрузка ЛЦМ/Л, г	Выход ЛЦМ,	Содержание лигнина в продукте, г	Расход лигнина, г	Выход В. (аналит.), г	Выход В., % от исходного лигнина	Селективность, % от окислившегося лигнина		
							В	АВ	ВК
1	26,8/7,7	19,15	5,19	2,51	0,89	11,5	35.4	4.5	2.1
2	17,05/4,62	14,35	3,26	1,36	0,51	6,61	37.4	6.1	1.03
3	8,75/1,99	7,2	1,40	0,59	0,072	0,94	12.2	2.05	0.85
Суммарные величины				4,46	1,47	19,05			

ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал, Л – лигнин, В – ванилин, АВ – ацетованиллон, ВК – ванилиновая кислота.

Основная часть ванилина (1.40 г, т.е. 95 %) получена в первых двух ступенях окисления, в которых окислено 3,87 г (50.3 % от исходного) лигнина. Отношение этих двух величин дает значение селективности окисления лигнина в ванилин 36.1 масс. %, что почти вдвое превышает рассчитанное выше значение выхода (19.05 %). Если просуммировать селективности по сумме трех продуктов, ванилина, ацетованиллона и ванилиновой кислоты, то значение этой величины превышает 44 мас. % в расчете на прореагировавший лигнин. Эти значения селективности превышают выходы ванилина в известных процессах нитробензольного окисления нативных лигнинов хвойных пород древесины.

Селективность окисления лигнина, оставшегося после двух первых ступеней окисления, на третьей ступени втрое ниже, чем на первых двух. Это означает, что лигнин, остающийся в древесине после первых двух ступеней окисления, значительно более конденсирован по сравнению с окислившимся на первых ступенях. Следует отметить, что этот сильноконденсированный лигнин практически не окисляется на первых ступенях, т.е. практически неактивен в процессах окисления в водно-щелочной среде.

Рассмотренное выше различие селективности окисления и выхода ароматических альдегидов для древесины осины проявляется менее отчетливо на сосновой древесине. Селективность окисления в ванилин и сиреневый альдегид на первой и второй ступенях окисления древесины осины (доля окислившегося лигнина 50 и 43 % мас. от исходного, соответственно) составила 23 и 32 % соответственно. Эти величины не превышают известных ранее выходов ароматических альдегидов в одноступенчатых процессах каталитического окисления осиновой древесины кислородом.

Обнаруженное нами впервые различие поведения нативных лигнинов хвойных и лиственных пород древесины в процессах ступенчатого окисления можно объяснить известными различиями их строения. Лигнины хвойных пород более конденсированы и более склонны к конденсации по сравнению с лиственными лигнинами, так как имеют свободное пятое положение в ароматическом ядре гваяцилпропановой структуры, по которому хвойные лигнины могут конденсироваться в структуры, которые не дают ванилина при окислении. По этой причине при окислении нативных хвойных лигнинов кинетически проявляются две фракции лигнина – неконденсированная, дающая ванилин, и конденсированная, окисление которой идет медленнее и не дает ванилина.

Лигнины лиственные пород по пятому положению конденсироваться не могут, так как оно занято вторым метоксилом, и по этой причине они более однородны и дают почти вдвое больше ароматических альдегидов по сравнению с хвойными лигнинами. Такая однородность лиственных лигнинов проявляется в форме значительно меньшей зависимости селективности окисления от его глубины. Максимальное значение селективности (32 %, вторая ступень) превышает общий выход ароматических альдегидов в расчете на исходный лигнин (21,6 %) только в полтора раза (таблица 15).

Таблица 15 – Ступенчатое окисление древесины осины. 10 г древесины (20,27 % лигнина, 53,5 % целлюлозы), 160 °С, 4 атм О₂, 8 г натриевой щелочи, 10 г пентаводного сульфата меди, 300 мл воды. Продолжительность окисления: 3 мин (первая ступень), 5 мин (вторая ступень), конечный pH – 12.2 – 12.7

	Загрузка ЛЦМ/Л, г	Выход ЛЦМ, г	Содержание лигнина в продукте, г	Расход лигнина, г	Выход В+СА (аналит.), г	Выход В+СА, % от исходного лигнина	Селективность, % от окислившегося лигнина		
							В	СА	АС
1	10,0/2,03	5,93	1,01	1,02	0,24	11,8	8,2	15,2	0,20
2	4,3/0,74	0,95	0,12	0,62	0,2	9,8	11,3	20,9	0,28
Total value				1,64	0,44	21,6	26,8		

ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал, Л – лигнин, В – ванилин, СА – сиреневый альдегид, АС – ацетосирингон.

5.2 Изучение состава и строения продуктов термокаталитической деполимеризации этанолигнина древесины осины в сверхкритическом этаноле

Целью данного этапа работы являлось изучение состава жидких и газообразных продуктов термохимических превращений в сверхкритическом этаноле этанолигнина, выделенного из древесины осины, в присутствии цеолитных катализаторов с различным силикатным модулем.

Для получения этанолигнина [31] использовали древесину осины обыкновенной (*Populus tremula*), содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3 – целлюлозы; 20,4 – лигнина; 24,1 – гемицеллюлоз; 3,6 – водорастворимых веществ; 5,2 – экстрактивных веществ; 0,5 – золы.

Для испытания в качестве катализаторов были выбраны цеолиты, синтезированные в лабораторных условиях в Институте химии нефти СО РАН (НВКЦ-30, НВКЦ-60, НВКЦ-100), имеющие различный силикатный модуль. Характеристики катализаторов приведены в таблицах 16 и 17.

Таблица 16 – Текстурные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Тип катализатора	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$
НВКЦ-30	Высококремнеземный цеолит в Н-форме с силикатным модулем 30	339	0,14
НВКЦ-60	Высококремнеземный цеолит в Н-форме с силикатным модулем 60	276	0,10
НВКЦ-100	Высококремнеземный цеолит в Н-форме с силикатным модулем 100	352	0,14

Таблица 17 – Кислотные свойства цеолитных катализаторов по данным термопрограммируемой десорбции аммиака

Катализатор	$T_{\text{макс. формы}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация (мкмоль/г)		
	T_{I}	T_{II}	C_1	C_2	C_{Σ}
НВКЦ-30	185	435	546	311	857
НВКЦ-60	185	420	361	210	471
НВКЦ-100	180	410	273	187	460

$T_{\text{I}}, T_{\text{II}}$ – температура максимумов пиков десорбции NH_3 для форм I и II

Газообразные продукты анализировали с помощью хроматографа «Кристалл-2000», снабженного детектором по теплопроводности. Аликвотную часть образующихся жидких продуктов анализировали методом ГЖХ–МС с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad [32].

Предварительно было установлено, что оптимальной температурой процесса, обеспечивающей максимальный выход бензолрастворимых продуктов, является 300°C .

Использование цеолитных катализаторов приводит к увеличению степени конверсии лигнина и суммарного выхода жидких продуктов. Максимальная степень конверсии 86 % мас. и выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов 51 % мас. (рисунок 19) получены в присутствии катализатора НВКЦ-30 с силикатным модулем 30, имеющим наиболее высокую концентрацию высокотемпературных кислотных центров.

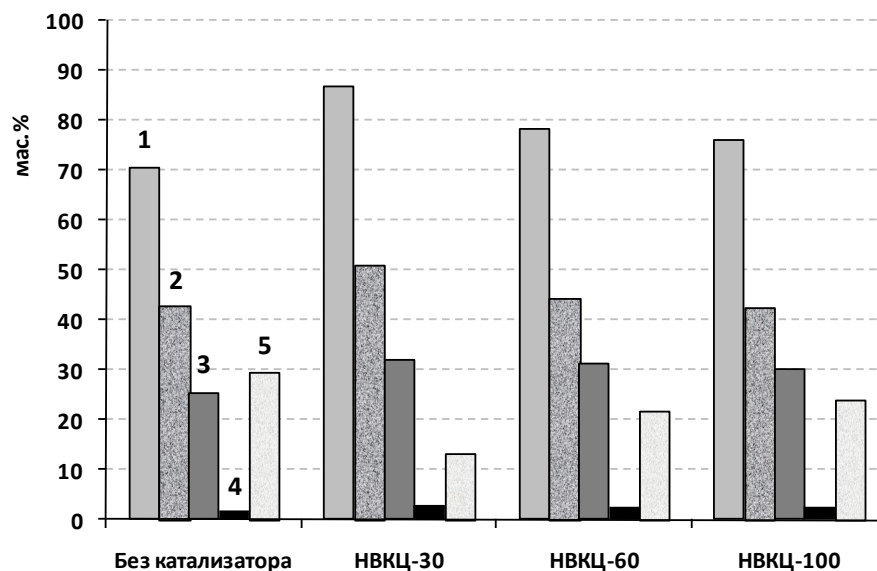


Рисунок 19 – Влияние цеолитных катализаторов на конверсию (1) и выход бензолрастворимых (2), этанолрастворимых (3), газообразных (4) и твердых (5) продуктов термического превращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле

Газообразные продукты превращения этаноллигнина в отсутствие катализаторов в основном представлены диоксидом углерода и метаном (таблица 18). Использование катализаторов приводит к существенному увеличению выхода оксидов углерода и снижению выхода метана. Кроме того, в составе газов обнаружены этилен, этан и пропан, выход которых изменялся в интервале 0,1 – 0,3 % мас.

Таблица 18 – Влияние катализатора на выход газообразных продуктов термопревращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле при 300 °С

Катализатор	Выход газообразных продуктов, % мас.			
	CO	CO ₂	CH ₄	Остальные углеводородные газы
Без катализатора	< 0,1	0,3	0,8	< 0,1
НВКЦ-30	0,7	1,7	0,2	3,1
НВКЦ-60	0,7	1,7	0,2	3,0
НВКЦ-100	0,7	1,5	0,2	2,5

По данным ГХ-МС бензолрастворимая фракция жидких продуктов термопревращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле включает в свой

состав более 70 индивидуальных веществ, относящихся к различным классам органических соединений. В таблице 19 приведены вещества, относительное содержание которых в продуктах превышает 1 %.

Таблица 19 – Состав бензолрастворимой фракции жидких продуктов термопревращения этанолигнина в сверхкритическом этаноле при 300 °С

Время выхода, мин.	Содержание, %*		Соединение
	Без катализатора	НВКЦ-30	
13,74	2,1	2,5	фенол
17,98	2,3	2,2	2-метоксифенол (гваякол)
21,57	4,5	4,7	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол)
24,19	2,6	2,8	2-метокси-4-этилфенол (4-этилгваякол)
26,25	10,7	8,6	2,6-диметоксифенол (сирингол)
26,68	4,3	4,1	2-метокси-4-пропилфенол (4-пропил-гваякол)
28,79	17,4	19,2	1,2,4-триметоксибензол
30,76	9,0	8,9	5-трет-бутилпирогаллол
32,76	17,4	21,3	(3,5-диметокси-4-гидроксифенил) ацетальдегид (гомосиреневый альдегид)
34,43	3,7	4,2	диметиловый эфир декандиовой кислоты
35,49	1,1	0,5	3,5-диметокси- 4-гидроксиацетофенон (ацетосирингон)
36,30	0,9	0,8	сирингилацетон
37,63	0,9	0,6	этилдифенил ацетат
40,90	4,8	6,5	этиловый эфир гексадекановой кислоты(этилпальмитат)
46,39	4,3	4,3	этиловый эфир 9-октадеценовой кислоты
47,55	2,6	3,9	этиловый эфир октадекановой кислоты
55,32	2,8	1,6	метиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты

* % от суммы площадей всех пиков

Наиболее высокое содержание установлено для сиреневого альдегида 17,4–21,3 % и 1,2,4-триметоксибензола 17,4–19,2 % (таблица 19). Кроме того, повышенное содержание определено для 2,6-диметоксифенола (сирингола), 5-трет-бутилпирогаллола, 2-метокси-4-метилфенола (4-метилгваякола), 2-метокси-4-пропилфенола (4-пропилгваякола), диметилового эфира декандиовой кислоты, этилового эфира гексадекановой кислоты, этилового эфира 9-октадеценовой кислоты (этилолеата) (таблицы 19 и 20).

В присутствии катализатора не происходит существенного изменения группового состава продуктов (таблица 21) .

Таблица 20 – Структура соединений, содержащихся в наиболее высокой концентрации в бензолрастворимой фракции жидких продуктов термопревращения этанолигнина в сверхкритическом этаноле при 300°С

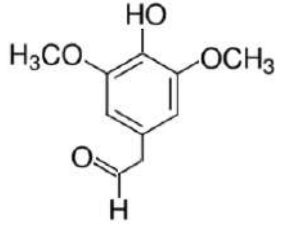
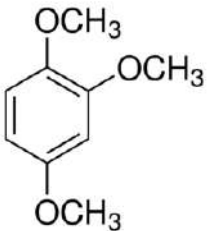
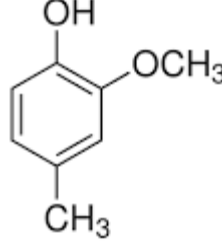
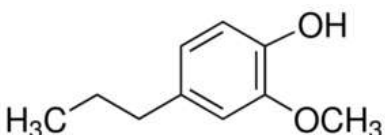
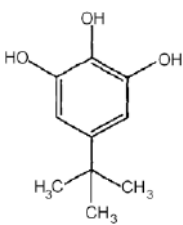
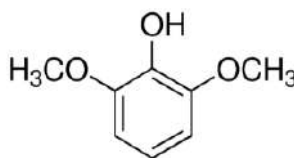
		
3,5-диметокси-4-гидроксифенил ацетальдегид (гомосиреневый альдегид)	1,2,4-триметокси-бензол	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол)
		
2-метокси-4-пропилфенол (4-пропилгваякол)	5-трет-бутилпирогаллол	2,6-диметоксифенол (сирингол)
$C_{12}H_{22}O_4$	$C_{20}H_{38}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$
диметиловый эфир декандиовой кислоты	этиловый эфир 9-октадеценовой кислоты	этиловый эфир гексадекановой кислоты (этилпальмитат)

Таблица 21 – Групповой состав бензолрастворимых продуктов деполимеризации этанолигнина в сверхкритическом этаноле в присутствии цеолитного катализатора

Соединения	Содержание, %*	
	б/кт	НВКЦ-30
Фенолы,	55,9	57,0
в т.ч. метоксифенолы	44,7	48,1
Сложные эфиры кислот	18,5	21,5
Производные бензола,	17,8	19,2
в т.ч. метоксибензолы	17,4	19,2

ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТ ЗА 2013-2016 ГГ.

Установлены кинетические закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины пихты в среде разбавленной уксусной кислоты в присутствии растворенного катализатора H_2SO_4 , а также древесины осины и березы в присутствии растворенного (H_2SO_4) и твердого (TiO_2) катализаторов. Экспериментальными и расчетными методами проведена оптимизация условий получения целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. Получены уравнения регрессии, связывающие зависимость основных параметров процесса делигнификации древесины (концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты; гидромодуля) с выходными параметрами (выходом целлюлозного продукта, содержанием в нем целлюлозы и гемицеллюлоз).

Разработан экологически безопасный метод получения чистой целлюлозы из древесины осины, березы и пихты выходом около 50 % мас. и содержанием остаточного лигнина около 1 % мас. Методами ИК, РФА, РЭМ и твердотельным ЯМР на ядрах ^{13}C установлено, что целлюлоза, полученная из различных пород древесины с использованием разработанного метода, по своему составу и структуре аналогична коммерческой микрокристаллической целлюлозе.

Впервые изучена кинетика пероксидной делигнификации древесины пихты в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 в интервале температур 70–100 °С. Константа скорости делигнификации древесины пихты варьируется в изученном температурном интервале от 0,13 до $1,10 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Энергия активации составляет 82 кДж/моль. Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 . В оптимальных условиях процесса делигнификации: температура 100 °С, концентрация пероксида водорода 4,02 % мас., концентрация уксусной кислоты 30 % мас., ГМ 10,9, продолжительность 4 ч получен целлюлозный продукт с выходом 49 % мас. и содержанием целлюлозы – 91 % мас., который по своей структуре соответствует промышленной микрокристаллической целлюлозе. С выходом 8,6 % мас. выделен растворимый лигнин с высокой концентрацией кислородсодержащих функциональных групп.

Показана возможность использования в процессах гидролиза сахарозы и гемицеллюлоз древесины березы и арабиногалактана древесины лиственницы твердых кислотных катализаторов на основе ZrO_2 , SBA-15, Amberlite® IR 120, Amberlist® 15 dry и КУ-2-8. Максимальную активность в реакции гидролиза сахарозы при 80 °С и в гидролизе гемицеллюлоз березы при 150 °С проявил катализатор сульфатированный ZrO_2 . Однако все изученные твердые кислотные катализаторы по своей активности уступали растворенному катализатору 2 % H_2SO_4 . В частности, аналогичный выход ксилозы (около 72 % мас.) достигнут при гидролизе гемицеллюлоз древесины осины в присутствии сернокислотного катализатора при 100 °С, а в присутствии сульфатированного ZrO_2 – при 150 °С.

В ряду твердых кислотных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность в гидролизе арабиногалактана при температуре 130 °С проявляет Amberlist® 15 dry. Однако его активность существенно ниже активности

растворенного сернокислотного катализатора, в присутствии которого достигается полная конверсия арабиногалактана в арабинозу и глюкозу при температуре 100 °С.

Установлено, что сухая мехобработка микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в активаторе АГО–2 способствует ее аморфизации и увеличению реакционной способности в реакции каталитического гидролиза, повышая степень конверсии целлюлозы и выход глюкозы. В водной среде при температуре гидролиза 150 °С, продолжительности 12 ч степень конверсии целлюлозы в присутствии твердых катализаторов снижалась в ряду: SBA–15 (80,1 % мас.) > Nafion (21,5 % вес.) > Сибунит (16–19 % мас.) > без катализатора (8,2 % мас.). Максимальный выход глюкозы составил 42% мас. в присутствии SBA–15. Использование растворенного катализатора H₂SO₄ (концентрации от 1,5 до 2,5 % мас.) позволяет сократить до 1,5–2 ч продолжительность гидролиза активированной МКЦ при температуре 150°С и достичь конверсии целлюлозы 90 % мас. и выхода глюкозы 65 % мас.

Впервые предложено сульфатировать микрокристаллическую целлюлозу, полученную из древесины осины, хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане. Установлено, что сульфатирование МКЦ начинается в гетерогенной среде, а заканчивается в гомогенной среде, что обеспечивает однородность сульфатирования, а пониженная температура процесса снижает деструкцию получаемого продукта.

Показана возможность интенсификации процесса сульфатирования арабиногалактана (АГ) комплексом серного ангидрида и пиридина путем использования предварительной механоактивации, которая позволяет снизить продолжительность и температуру процесса сульфатирования и повысить выход получаемого сульфата АГ.

Разработаны новые экологически безопасные способы сульфатирования АГ и МКЦ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины. Преимущество предложенных способов заключается в том, что они позволяют исключить использование таких агрессивных реагентов, как серный ангидрид, серная и хлорсульфоновая кислоты и повысить выход получаемых продуктов. Сульфаты АГ и МКЦ получены в виде аммонийной, натриевой и калиевой солей.

Разработаны новые экологически безопасные способы синтеза дисульфата бетулина и сульфата бетулиновой кислоты. Один из способов заключается в сульфатировании тритерпеноидов хлорсульфоновой кислотой в N,N-диметилформамиде и 1,4-диоксане. Второй – в сульфатировании сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде N,N-диметилформамида и 1,4-диоксана. Строение полученных сульфатов тритерпеноидов подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии, а состав – элементным анализом.

Впервые получена зависимость селективности процесса аэробного окисления нативных лигнинов осиновой и сосновой древесины по ванилину и сиреневому альдегиду от глубины конверсии лигнина. Показано, что лигнин хвойных пород более неоднороден по сравнению с лиственными лигнинами. Максимальное значение селективности каталитического окисления кислородом хвойного лигнина по ванилину и его производным достигает 44 % мас. и превышает выходы ванилина в процессе нитробензольного окисления. Полученные результаты открывают

возможности снижения расхода щелочи и кислорода в процессах переработки лигнинов в ванилин.

Изучено термопревращение механоактивированной древесины осины и органосольвентных лигнинов, выделенных из древесины осины (ацетонлигнин и этаноллигнин), в среде сверхкритических алифатических спиртов (этанола и бутанола) в присутствии твердых катализаторов. Установлено, что в присутствии высококремнеземных цеолитов и сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3$ сверхкритический этанол с высоким выходом превращается в 1,1-диэтоксиэтан, который является перспективной присадкой к моторным топливам. Цеолиты в H-форме значительно увеличивают содержание фурфурола и этилового эфира левулиновой кислоты в жидких продуктах термической конверсии механоактивированной древесины осины в сверхкритическом этаноле. В процессе термической конверсии этаноллигнина в сверхкритическом этаноле в присутствии высококремнеземных цеолитных катализаторов максимальные конверсия и выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов получены в присутствии катализатора с силикатным модулем 30. Использование биметаллических катализаторов $NiCu/SiO_2$ в процессе термопревращения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола приводит к значительному увеличению относительного содержания сложных эфиров и существенному уменьшению относительного содержания фенолов в образующихся жидких продуктах.

Использованная литература

1. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide at mild conditions with TiO_2 catalyst // Reaction Kinetic Mechanism and Catalysis. DOI:10.1007/s11144-016-1100-z.
2. Пен П.З Планирование эксперимента в Statgraphics. Красноярск, 2003.- 248 с.
3. Wikberg H, Maunu S.L. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR // Carbohydrate Polymers.- 2004.- Vol. 58.- P. 461-466.
4. Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FTIR spectroscopy // Holzforschung.- 1991.- Vol.- 45.- P. 21-27.
5. Kusema B. T., Xu Ch., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Yu. Kinetics of acid hydrolysis of arabinogalactans // Int. Journal of Chem. Reactor Engineering. - 2010. - V. 8. - P. 1-16.
6. Kusema B. T., Hilmann G., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Yu. Selective hydrolysis of arabinogalactan into arabinose and galactose over heterogeneous catalysts // Catal Lett. – 2011. – vol. 141. – P. 408–412.
7. Murzin D.Yu., Murzina E.V., Tokarev A., Shcherban N.D., Wärnå J., Salmi T. Arabinogalactan hydrolysis and hydrolytic hydrogenation using functionalized carbon materials. //Catalysis Today. – 2015. – Vol. 257. – P. 169–176.
8. Stephen A.M., Phillips G.O., Williams P.A. Food polysaccharides and their applications. – CRC. Taylor and Francis Group. – 2006. Boca Raton, London, NW, 734 p.
9. Lanzer P., Lipton M. Diagnostics of vascular diseases. Principles and Technology. – Springer. – 1997, 361 p.
10. Faba L., Kusema B. T., Murzina E. V., Tokarev A., Kumar N., Smeds A., Diaz E., Ordóñez S., Mäki-Arvela P., Willför S., Salmi T., Murzin D. Yu. Hemicellulose hydrolysis and hydrolytic hydrogenation over proton- and metal modified beta zeolites // Microporous and mesoporous materials. – 2014. – vol. 189. – P. 189–199.
11. Spiridon I., Popa V. I. “Hemicelluloses: Structure and Properties”. In book Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, edited by Severian Dumitriu. –Marcel Dekker, Inc. – 2005, 1204 p.
12. Lin N., Huang J., Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review // Nanoscale.- 2012.- Vol. 4.- N 11.- P. 3274–3294.

13. Groth T., Wagenknecht W. Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose // *Biomaterials*.- 2001.- Vol. 22.- N 20.- P. 2719–2729.
14. Zhang Q., Lin D., Yao S. Review on biomedical and bioengineering applications of cellulose sulfate // *Carbohydr. Polym.*- 2015.- Vol.- 132.- P. 311–322.
15. Джилберт Э.Е. Сульфатирование органических соединений. М.: Химия.- 1969, 416 с.
16. Wang Z.M., Li L., Zheng B.S., Normakhamatov N., Guo S.Y. Preparation and anticoagulation activity of sodium cellulose sulfate // *Int. J. Biol. Macromol.*- 2007.- Vol. 41.- N 4.- P. 376–382.
17. Zhang K., Brendler E., Fischer S. FT Raman investigation of sodium cellulose sulfate // *Cellulose*.- 2010.- Vol. 17.- N 2.- P. 427–435.
18. Wang Z.M., Li L., Xiao K.-J., Wu J.-Y. Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity // *Bioresour. Technol.*- 2009.- Vol. 100.- N 4.- P. 1687–1690.
19. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск: СибГТУ, 2014. 293 с.
20. Волков В.А., Сучков В.В. Сульфатированные неионогенные поверхностно-активные вещества. М.: НИИТЭХИМ.- 1976, 65 с.
21. Kitajima J., Shindo M., Tanaka Y. Two new triterpenoid sulfates from the leaves of *Schefflera octophylla* // *Chem. Pharm. Bull.*- 1990.- Vol. 38.- № 3.- P. 714-716.
22. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления в ванилин и сиреневый альдегид // *Изв. РАН, сер. хим.*- 1995.- Вып. 2.- С. 375-379.
23. Taraban'ko V.E., Fomova N.A., Kuznetsov B.N., Kudryashev A.V., Ivanchenko N.M. On the mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen // *React. Kinet. Catal. Lett.*- 1995.- Vol. 55.- N 1.- P. 161-170.
24. Zakzeski, J.; Bruijninx, P.C.A.; Jongerius, A.L.; Weckhuysen, B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // *Chem. Rev.*- 2010, Vol. 110.- N 6.- P. 3552-3599.
25. Heitner, C.; Dimmel, D.; Schmidt, J. A., Eds. Lignins and lignans: advances in chemistry. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2010, 14.
26. Klinke H.B.; Ahring, B.K.; Schmidt, A.S.; Thomsen, A.B. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw // *Bioresour. Technol.*- 2002.- Vol. 82.- N 1.- P. 15-26.
27. Pinto, P.C.R.; Oliveira, C.; Costa, C.A.; Gaspar, A.; Faria, T.; Ataíde, J.; Rodrigues, A.E. Kraft delignification of energy crops in view of pulp production and lignin valorization // *Ind. Crop. Prod.*- 2015.- Vol. 71.- P. 153–162.
28. Ikeda, T.; Magara, K. Chemical properties of softwood soda-anthraquinone lignin // *J. Wood Chem. Technol.*- 2015.- Vol. 35.- N 3.- P. 167-177.
29. Wu G.; Heitz M. Chornet E. Improved Alkaline Oxidation Process for the Production of Aldehydes (Vanillin and Syringaldehyde) from Steam-Explosion Hardwood Lignin // *Ind. Eng. Chem. Res.*- 1994.- Vol. 33.- P. 718–723.
30. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N.V., Chelbina Yu.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis // *Journal of Wood Chemistry and Technology*.- DOI 10.1080/02773813.2016.1235583.
31. Arato C., Kendall Pye E., Gjennestad G. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals in Applied Biochemistry and Biotechnology. Humana Press Inc. 2005.- V. 121–124.
32. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н., Восьмериков А.В., Таран О.П., Агабеков В.Е. Термическая конверсия щелочного лигнина древесины осины в этаноле в присутствии кислотных цеолитных катализаторов // *Ж. Сибирского федерального университета. Химия*.- 2013.- Т. 6.- № 3.- С. 241-250.

Программа ФНИ, пункт V.46. 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.

Программа СО РАН V.46.4. Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы.

Проект V.46.4.3 Развитие физико-химических основ биотехнологической и термохимической конверсии твердого органического сырья в связующие и гуминовые вещества, наноструктурированные углеродные материалы.

№ гос.рег. 01201350478

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2014-0504

№ ИКРБС АААА-Б17-217031470061-8

Научные руководители проекта: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов, д.х.н. Н.В. Чесноков

Цель работы: установление закономерностей, связывающих изменение химического состава и структурной организации природного твердого органического сырья при его биотехнологической и химической модификации на выход, состав и свойства продуктов его последующих химических и термохимических превращений и разработка на этой основе более эффективных, чем известные, методов получения связующих и гуминовых веществ, нанопористых углеродных материалов.

Проект выполнялся в течение 4 лет с 2013 по 2016 год. В целом по проекту получены следующие основные результаты:

- Разработан способ совместной аэробной биопереработки бурого угля и опилок древесины осины и березы бактериями штамма грамотрицательных гетеротрофных микроорганизмов *Acinetobacter Calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Показано, что введение опилок осины приводит к увеличению на 50–80 отн. % содержания в продуктах биопереработки гуминовых кислот;

- Установлено, что аэробная биотехнологическая переработка этаноллигнина пихты обеспечивает высокий выход гуминовых веществ, достигающий 75 масс. %. Максимальная интенсивность деструкции этаноллигнина достигается при использовании смешанной бактериальной культуры, состоящей из бактерий рода *Pseudomonas*, *Bacillus subtilis* и штамма *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833;

- Разработан способ получения связующих веществ из продуктов аэробной биотехнологической переработки бурых углей, древесных отходов и их смеси штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Использование биосвязующих позволяет получать топливные брикеты с прочностью на сжатие и истирание в 1,5 раз выше установленных нормативов для угольных брикетов. Разработан способ получения экологически безопасных связующих для древесных

плитных материалов, основанный на использовании растворимых продуктов каталитической пероксидной делигнификации различных пород древесины;

– Показано, что комплексная переработка сапропелей, включающая предварительную экстракцию активных компонентов этанолом и последующую карбонизацию-активацию водяным паром твердого остатка может являться основой создания безотходного производства для получения биологически активных веществ и органоминеральных сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов и воздуха от паров низкомолекулярных углеводородов;

– Установлено, что термохимическая активация гидроксидом калия биомодифицированного бурого угля, лигнинов пихты и соломы пшеницы, луба и бересты коры березы позволяет получать пористые углеродные материалы с удельную поверхность до 3000 м²/г, объемом пор до 1,9 см³/г и сорбционной емкостью по бензолу 1,4 г/г. Полученные нанопористые углеродные материалы по своей адсорбционной способности превосходят зарубежные и отечественные промышленные углеродные сорбенты в несколько раз;

– Предложены способы получения биodeградируемых модифицированных альфа-ангеликактоном полимеров на основе полиэтилентерефталата и полиэтиленфурандикарбоксилата. Впервые получен полисопряженный олигомерный продукт кротоновой конденсации фурандиальдегида и ацетона, который можно использовать для создания органических полупроводниковых материалов;

– Разработаны новые методы получения органоминеральных биокomпозитных удобрений пролонгированного действия, содержащих азот, калий и фосфаты, основанные на пропитке пористых подложек из древесных отходов водными растворами солей. Разработаны условия получения, обеспечивающие максимальную устойчивость удобрений к вымыванию активных компонентов водой. В результате вегетационных тестов, проведенных с использованием биокomпозитных удобрений на основе коры березы, установлено их ростостимулирующее действие.

Результаты этапов 2016 года

Этап 1. Изучение аэробной биотехнологической переработки древесных отходов в гуминовые вещества

В качестве исходного сырья для проведения аэробной биотехнологической переработки древесных отходов в гуминовые вещества использовали этаноллигнин пихты [1]. Образцы лигнина из опилок пихты были получены автоклавным методом в 60 %-м растворе этанола при интенсивности нагрева до 200°C со скоростью 8°C/мин и выдержки при заданной температуре 180 минут.

Для проведения экспериментов по получению гуминовых (гуминоподобных) веществ из пихтового лигнина предварительно проводили подбор и выделение смешанных культур микроорганизмов в состав которых включили как виды дереворазрушающих грибов, так и штаммы бактерий [2–4]. Эксперименты проводили в ферментерах объемом 2 л, с постоянным перемешиванием и аэрацией воздухом. Температуру ферментации поддерживали на уровне 28-29 °C. Продолжительность процесса аэробной биопереработки образцов № 1-5 составляла 8 суток, а образцов № 6, 7 и 8 составляла 1, 2 и 2,5 суток соответственно (таблица 1) [5, 6].

Таблица 1 – Элементный состав продуктов аэробной биотехнологической переработки этаноллигнина пихты в гуминовые вещества

№, п/п	Образцы микроорганизмов	C ^{dat} , мас. %	H ^{dat} , мас. %	O ^{dat} , мас. %	Скорость конверсии ЭЛ, г/ч×10 ⁻³	Выход ГВ, % на daf
1	<i>Penicillium u Aspergillus</i>	70,8	3,8	25,4	3,9	80,3
2	<i>Pseudomonas u Agrobacterium</i>	67,1	6,1	26,8	6,6	67,9
3	<i>Pseudomonas, Agrobacterium u грибы Penicillium</i>	64,9	5,7	29,4	4,9	76,2
4	<i>Pseudomonas</i>	57,3	6,1	36,5	8,9	62,6
5	<i>Pseudomonas u Actinomicetus</i>	51,8	5,8	42,6	8,4	61,6
6	<i>Pseudomonas, Bacillus subtilis u</i>	58,8	6,2	35,0	67,5	59,2
7	<i>штамм Acinetobacter</i>	61,2	5,9	32,8	30,0	68,5
8	<i>calcoaceticus BKПМ В-4833</i>	64,7	6,2	29,1	27,1	67,3

Изучение образцов, полученных в процессе аэробной биотехнологической переработки этаноллигнина пихты, показало высокую плотность микроорганизмов, а также образование мелкодисперсной фракции этаноллигнина. Данный факт может свидетельствовать о том, что в процессе аэробной биопереработки этаноллигнина пихты в результате жизнедеятельности микроорганизмов происходит его деструкция с одновременным ростом количества белковой массы.

Выполненный элементный анализ продуктов аэробной биотехнологической переработки этаноллигнина пихты (ЭЛ) при вариации образцов микроорганизмов показал (см. таблица 1), что наибольшее содержание углерода характерно для продуктов, обработанных смешанной бактериальной культуры относящейся к родам *Penicillium u Aspergillus*. Проведение процесса биопереработки ЭЛ в аэробном режиме в течение 8 суток сопровождается ростом содержания углерода в полученных

продуктах до 70,81 масс.%, а содержания ГВ до 80,3 отн.%. Применение смеси микроорганизмов для биотехнологической переработки ЭЛ в целом дает аддитивный эффект по содержанию углерода и выходу гуминовых веществ.

Представленные на рисунке 1 микрофотографии начального и конечного периода аэробной биотехнологической переработки образца этаноллигнина пихты смешанной бактериальной культурой относящейся к родам *Pseudomonas* и *Agrobacterium* наглядно иллюстрируют процесс деструкции ЭЛ.

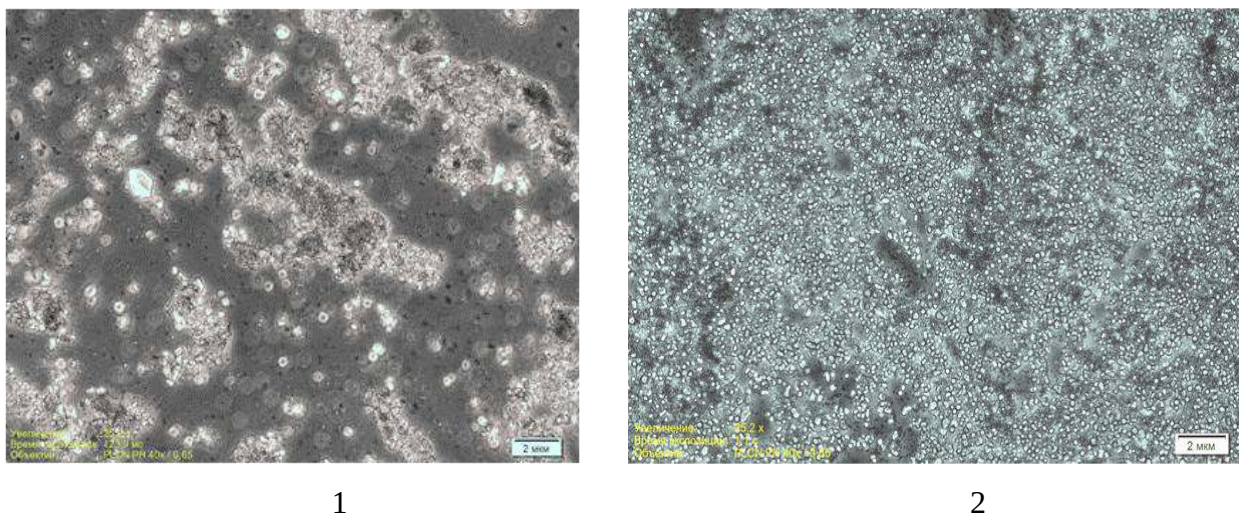


Рисунок 1 – Образец пихтового этаноллигнина №6: 1 – начальный период обработки бактериальной культурой, 2 – после биообработки смешанной культурой бактерий в течение 24 часов

При проведении процесса аэробной биопереработки образцов этаноллигнина №6–8 в качестве инокулята была использована смешанная культура состоящая из бактерий рода *Pseudomonas*, *Bacillus subtilis* и штамма *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Продолжительность процесса биопереработки образцов №6, 7 и 8 в аэробном режиме была снижена и составляла 1, 2 и 2,5 суток соответственно.

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что увеличение продолжительности процесса аэробной биопереработки ЭЛ смешанной культурой бактерий от 1 до 2,5 суток приводит к повышению содержания углерода в получаемых продуктах от 58,8 до 64,7 масс.% с одновременным снижением содержания кислорода от 35,0 до 29,1 масс.%. При этом выход гуминовых веществ характеризовался существенным увеличением при увеличении продолжительности процесса биопереработки от 1 до 2 суток. В дальнейшем роста выхода гуминовых веществ не происходит. Максимальную интенсивность деструкции этаноллигнина пихты в гуминовые вещества ($8,9 \cdot 10^{-3}$ г/ч) при проведении процесса аэробной биотехнологической переработки смешанными культурами микроорганизмов в течение 8 суток проявляют бактерии рода *Pseudomonas*. Однако высокая скорость деструкции этаноллигнина сопровождается низким выходом гуминовых веществ – 62,6 отн.%.

Проведение процесса биопереработки этаноллигнина смешанной культурой состоящей из бактерий рода *Pseudomonas*, *Bacillus subtilis* и штамма *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-483 показало, что скорость деструкции лигнина возросла в 7,5

раза и составила $67,5 \cdot 10^{-3}$ г/ч при продолжительности процесса 24 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса биопереработки до 60 ч приводит к снижению интенсивности конверсии этаноллигнина до $27,1 \cdot 10^{-3}$ г/ч.

Анализ ИК-спектров исходного и подвергнутого аэробной биотехнологической переработке различными микроорганизмами этаноллигнина, показал, что они имеют схожую спектральную картину (рисунок 2) [7, 8].

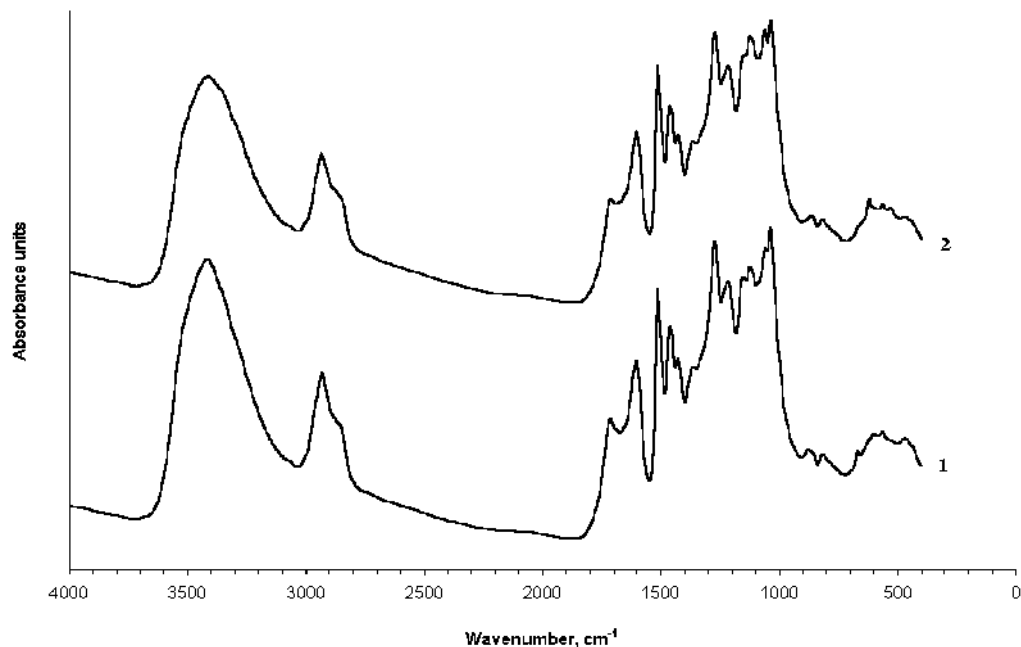


Рисунок 2 – ИК-спектры исходного (1) и подвергнутого аэробной биотехнологической переработке смешанной культурой бактерий (2) этаноллигнина пихты

Широкая интенсивная полоса поглощения (п.п.) с максимумом 3414 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связанной воды, а также различными типами гидроксильных групп, связанных водородными связями. Наличие в спектрах полосы поглощения (п.п.) средней интенсивности с максимумом 2931 см^{-1} отвечает С–Н-валентным колебаниям в боковых метильных и метиленовых группах, по-видимому, входящих в состав гуминоподобных веществ. П.п. высокой и средней интенсивности в области $1800\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания групп с кратными связями: С=О, С=C, $\text{C}_{\text{ar}}\text{--C}_{\text{ar}}$; здесь же располагаются п.п., обусловленные деформационными колебаниями С–Н-связи. П.п. с максимумом 1712 см^{-1} отвечает С=О-валентным колебаниям в насыщенных кетонных, карбонильных и сложноэфирных группах. К скелетным колебаниям ароматического кольца относятся п.п. с максимумами $1602, 1511, 1462, 1453, 1426 \text{ см}^{-1}$. В составе лигнина присутствуют все три типа мооядерных арилпропановых структур: гидроксифенил-, гваяцил- и сирингилпропановых. Наличие ароматических структур п-кумарового типа проявляется п.п. средней интенсивности при 1602 см^{-1} . П.п. при 1034 и 1269 см^{-1} указывают на наличие ароматических фрагментов G-типа, а при 1122 см^{-1} – S-типа. В области $1150\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ проявляются п.п. валентных колебаний С–О-связей, характерных для первичных (1034 см^{-1}), вторичных ($1022, 1056 \text{ см}^{-1}$) и третичных

(1150 cm^{-1}) гидроксильных групп. В области 900-750 cm^{-1} проявляются внеплоскостные деформационные колебания С–Н-связей ароматического кольца различной степени и характера замещения. В гваяцильных соединениях проявляются две полосы, характеризующие колебания одного или двух атомов водорода – п.п. с максимумами 877 и 814 cm^{-1} .

Этап 2. Исследование связующих свойств продуктов биотехнологической и каталитической переработки древесных отходов

Разработан способ получения плитных материалов из древесных опилок на основе связующего, полученного в виде растворимых лигнинсодержащих продуктов каталитического фракционирования древесины березы [9]. Процесс делигнификации древесины березы проводили при температуре 100°C, продолжительности 4 ч и жидкостном гидромодуле 10 при атмосферном давлении. В составе реакционной смеси начальная концентрация пероксида водорода составляла 4 масс.%, а содержание уксусной кислоты – 25 масс.%. В качестве катализатора использовали диоксид титана в количестве 1% от навески исходной древесины.

Установлено, что для ИК – спектров растворимых продуктов делигнификации древесины березы характерно наличие широкой полосы поглощения с максимумами в области 3460-3100 cm^{-1} , свидетельствующей о присутствии алифатических и фенольных гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи (рисунок 3).

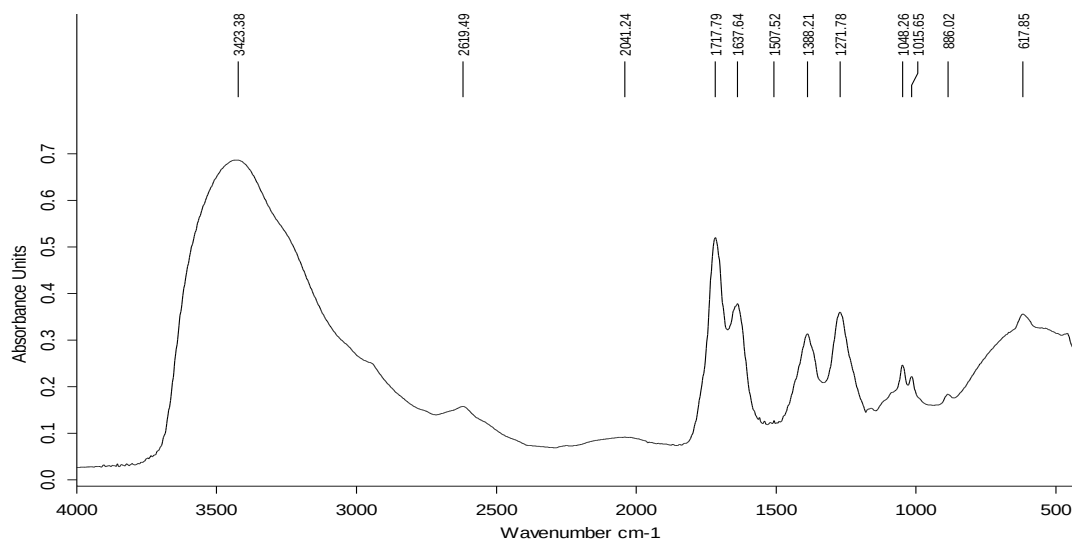


Рисунок 3 – ИК – спектр растворимых продуктов каталитической делигнификации древесины березы

Наличие интенсивной полосы при 1720 (ν C=O) и полосы при 1225 cm^{-1} (σ C-O) указывает на присутствия в составе исследуемых образцов сложных эфиров карбоновых кислот. В области 1070-1000 cm^{-1} проявляются валентные колебания С-О связей, характерные для первичных и вторичных спиртовых гидроксильных групп. В области 900 – 750 cm^{-1} наблюдаются деформационные колебания С – Н связей ароматического кольца различной степени и характера замещения.

Таким образом, что лигнинсодержащие растворы имеют высокое содержание реакционноспособных кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет использовать их в качестве связующих при производстве плитных материалов.

Изучено влияние термообработки на вязкость растворимых продуктов делигнификации древесины березы (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние температуры обработки на вязкость растворимых продуктов делигнификации древесины березы

Температура термообработки, °С	Показатель вязкости, МПа/с
Без термообработки	2,1
120	9,4
140	25,7
160	67,3

Наличие в растворимых продуктах делигнификации древесины березы фрагментов лигнина с низкой молекулярной массой содержащего различные реакционноспособные кислородсодержащие функциональные группы, а также присутствие сахаров из гемицеллюлоз способствует протеканию реакций конденсации с образованием высокомолекулярных полимеров, что и приводит к возрастанию вязкости растворов [10].

Изучено влияние содержания лигнинсодержащего связующего, термообработанного при 165 °С, на плотность и прочность на сжатие получаемых плитных материалов (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-механические характеристики плитных материалов, полученных при прессовании опилок сосны с лигнинсодержащим связующим из древесины березы

Концентрация связующего в пресс-массе, мас. %	Характеристики плитных материалов	
	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
10	0,81	3,2
30	1,02	12,8
40	1,09	20,6
45	1,12	25,5

Установлено, что при содержании связующего в пресс-массе 10-30 % мас. плитные материалы имеют неудовлетворительные показатели по прочности на сжатие (3,2 и 12,8 МПа соответственно), что ниже требуемых по ГОСТ показателей для древесных плитных композиционных материалов (не менее 18 МПа). При повышении содержания связующего в пресс-массе до 40-45 мас. % прочность плитных материалов существенно возрастает. Максимальную прочность на сжатие (25,5 МПа) имеют образцы, полученные с использованием 45 мас. % связующего.

Показано, что для повышения водостойкости плитных материалов возможно использование методов модифицирования пресс-массы из растворимых продуктов делигнификации березы сосновых опилок 0,5 %-ным водным раствором серной кислоты, взятой в количестве 5-8 мас. %. Определено, что модифицирующая обработка повышает водостойкость древесных плитных материалов за счет снижения показателя их водопоглощения практически в 3 раза.

Разработан способ получения топливных брикетов из бурого угля с использованием биосвязующего, полученного методом совместной аэробной биотехнологической переработки бурого угля и опилок древесины осины штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833 [11, 12].

Показано, что аэробная биопереработка смеси бурого угля и опилок осины способствует повышению выхода гуминовых кислот в получаемых продуктах (таблица 4). Так при увеличении содержания опилок осины в смеси с бурым углем выход гуминовых кислот возрастает с 24,77 мас. % (для продуктов, полученных из исходного бурого угля) до 30,82-37,62 мас. % (для продуктов, полученных из смеси из бурого угля и опилок осины).

Таблица 4 – Характеристика продуктов совместной аэробной биотехнологической переработки бурого угля и опилок осины бактериями штамма *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833

Образец	A ^d , %	V ^{daf} , %	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	Выход ГК, мас. % ГОСТ 9517-94	Рост выхода ГК, отн. %
Уголь	4,9	44,13	71,64	5,44	24,77	100
Опилки	0,31	92,19	52,86	6,33	2,68	0,11
Биомодифицированные бурые угли с различным содержанием опилок (мас. %)						
0	5,76	50,41	71,81	4,85	30,82	124
5	4,93	55,95	70,46	5,15	37,44	151
10	4,05	52,05	69,24	5,25	37,62	152
15	3,87	52,95	68,00	5,42	36,46	147
20	3,20	54,63	66,90	5,70	30,34	122

Анализ полученных результатов показывает, что при биотехнологической переработке смесей бурого угля и опилок древесины осины происходит существенное увеличение (по сравнению с исходным углем) количества гидроксильных групп, связанных водородными связями, а также количества –CH₃ и –CH₂ групп в боковых цепях, по-видимому, за счет разрушения ароматических фрагментов. Это вполне согласуется и с данными по увеличению выхода как суммарных, так и свободных гуминовых кислот в биомодифицированных образцах.

Установлено, что брикетирование бурого угля при удельном давлении прессования 120 МПа и содержании биосвязующего в шихте для прессования в количестве 20 масс. %, позволяет получать топливные брикеты с прочностью на сжатие выше установленного ГОСТ 7299-84 норматива (7–9 МПа) и прочности на истирание 77 %. Прочностные характеристики брикетов зависят от содержания гуминовых кислот в брикетируемой шихте. Максимальную прочность имеют

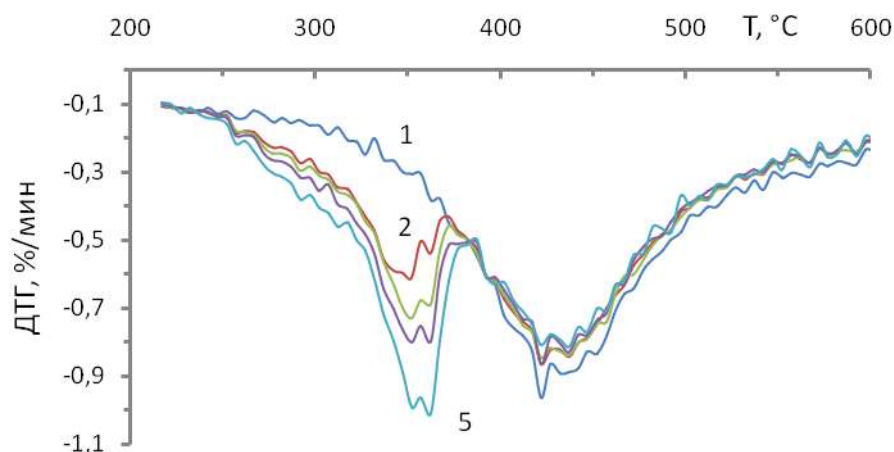
брикеты, полученные из шихты №6 с наиболее высоким содержанием гуминовых кислот (таблица 5) [13, 14].

Таблица 5 – Характеристики топливных брикетов, полученных из бурого угля с использованием в качестве связующих продуктов совместной биопереработки бурого угля и опилок осины. Давление прессования 120 МПа. Соотношение уголь:связующее 80:20.

№, п/п	Состав шихты, мас. %	V_{daf} , %	Содержание ГК в шихте, мас. %	Прочность брикетов ГОСТ 7299-84		Теплота сгорания, Q^r , МДж/кг
				сжатие, МПа	истирание, %	
1	Бурый уголь 100%	44,13	24,77	3,8	0	18,2
2	Опилки осины 100%	62,19	2,68	пластич.	58,6	15,8
3	Уголь +опилки	56,96	21,81	12,2	78,3	17,4
4	Уголь+Биоуголь	50,41	28,82	11,7	81,2	18,3
5	Уголь + БС5	50,95	37,44	13,8	88,1	18,1
6	Уголь + БС10	52,05	37,62	14,4	92,1	18,2
7	Уголь + БС15	52,95	36,46	14,3	88,2	17,9
8	Уголь + БС20	54,63	30,34	14,1	86,7	18,0

Показано, что процессы, происходящие в результате аэробного воздействия штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833 на смесь бурого угля и опилок осины оказывают существенное влияние на термические свойства получаемых продуктов.

Методом синхронного термического анализа показано, что основные процессы термической деструкции продуктов совместной биотехнологической переработки бурого угля и опилок осины включают 2 температурных интервала: 250–370 и 370–580°C (рисунок 4).



1 – БМУ, 2 – БМУО5, 3 – БМУО20

Рисунок 4 – Кривые ДТА продуктов совместной биотехнологической переработки бурого угля и опилок осины

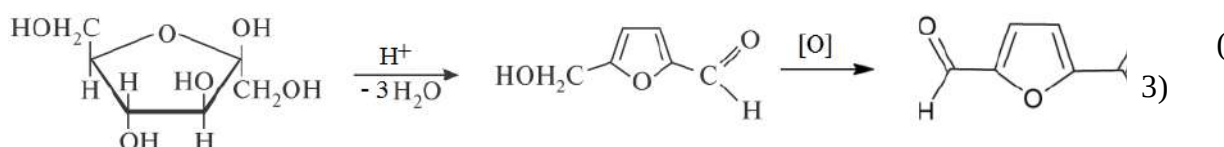
В интервале температур 250–370 °C для биомодифицированных смесей опилок и бурых углей наблюдается увеличение интенсивности потери массы по сравнению с

исходным биомодифицированным углем, причем заметна корреляция между количеством введенных опилок в смеси и скоростью разложения образцов. Процесс термического разложения продуктов совместной биопереработки бурого угля и опилок осины в температурном интервале 300-600 °С протекает в две стадии, в отличие от исходного биомодифицированного угля. В интервале температур от 220 до 780°С происходят наиболее значительные потери массы исследуемых образцов биомодифицированного бурого угля. Минимальная потеря массы в данном температурном интервале наблюдается в случае исходного биомодифицированного угля (43,14 мас. %), а максимальная – у образца биомодифицированного бурого угля в присутствии 20 % опилок (49,89 мас.%).

В процессе термолиза исследуемых образцов до температуры 900°С выход коксового остатка биомодифицированных углей в присутствии древесины ниже, по сравнению с исходным биомодифицированным углем.

Этап 3. Разработка методов синтеза и изучение свойств новых биodeградируемых полимеров фурандиальдегида, получаемого из углеводов

2,5-фурандиальдегид (ФДА) – бифункциональное фурановое производное, получаемое окислением 5-гидроксиметилфурфурола, а последний получают кислотнo-каталитической конверсией углеводов:



Так же как и 2,5-фурандикарбоновая кислота, ФДА может использоваться в различных областях, таких как: синтез полимерных материалов, циклических и полимерных оснований Шиффа, медицинских препаратов, противогрибковых агентов, органических проводников и т.д. [15, 16].

Известны способы получения ФДА окислением 5-ГМФ с использованием стехиометрических окислителей, таких как: NaOCl [15], BaMnO₄ [17], хлорхромат пиридина [18], полимеры 2-йодоксибензойной кислоты [19]. Для синтеза 2,5-фурандиальдегида активно разрабатываются гетерогенно-каталитические процессы, например, окисление 5-ГМФ с использованием кобальт-церий-рутениевых катализаторов [20]. Окисление 5-ГМФ в ФДА с высокими выходами протекает на рутениевых катализаторах [18]. Показано, что на таких катализаторах возможно и прямое окисление фруктозы в фурандиальдегид [18]. В [19] окисление 5-ГМФ проводили в уксусной кислоте в присутствии ацетатов кобальта и марганца; выходы ФДА достигали 82 – 87 %.

Хотя фурандиальдегид активно используется для синтеза полисопряженных полимерных оснований Шиффа, процесс взаимодействия ФДА с карбонильными соединениями практически не исследован [21, 22].

Цель данного этапа работ заключалась в изучении процесса взаимодействия фурандиальдегида с ацетоном – кротоновой конденсации этих соединений, приводящей к образованию полисопряженного полимера.

Манганат (VI) бария синтезировали взаимодействием перманганата калия, хлорида бария, гидроксида и йодида калия в водной среде. Смесь нагревали до кипения, охлаждали, фильтровали и промывали осадок на фильтре водой до почти бесцветных промывных вод. Осадок сушили при 105 °С в течение 5 часов.

Фурандиальдегид нарабатывали, используя молярное отношение бария манганат-ГМФ 10:1. (2,5 г 5-ГМФ, 50 г бария манганата в 500 мл хлороформа). Окисление проводили в течение суток при комнатной температуре. Средний выход сырого продукта 1 г, после очистки получали 0,5 г ФДА.

Изучено влияние трех катализаторов основной природы на процессы взаимодействия фурандиальдегида и ацетона. Триоктиламин в ДМСО малорастворим (около 1 ммоль/л). В его присутствии реакционная масса не претерпевает никаких изменений по данным ЯМР- и УФ-спектроскопии в течение суток. Аналогично неизменна смесь ФДА и ацетона в присутствии малорастворимого в этой системе гексаметилентетрамина (уротропин, около 30 ммоль/л) при 70 °С в течение часа.

На рисунке 5 представлен спектр раствора исходных реагентов без катализатора. Он состоит из сигналов карбонильных протонов (9,81 м.д.), фурановых (7,66 м.д.), ацетона 2,08 м.д., а также растворителей ДМСО и воды.

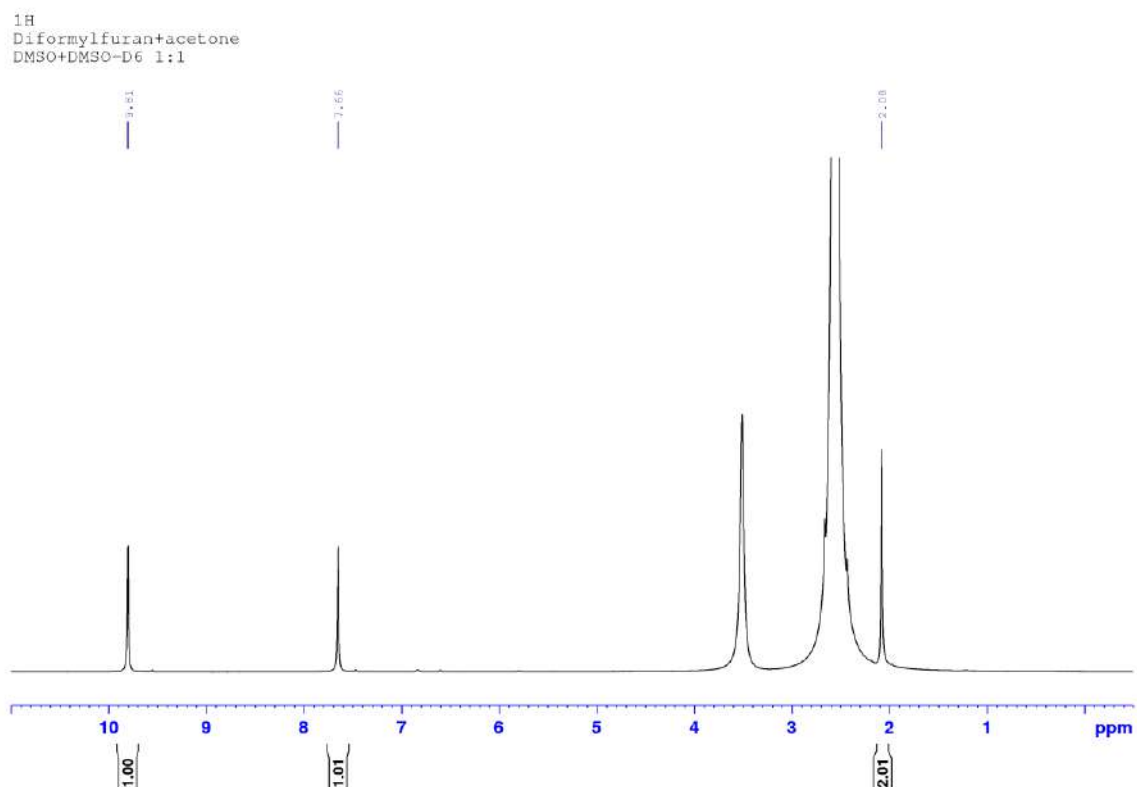
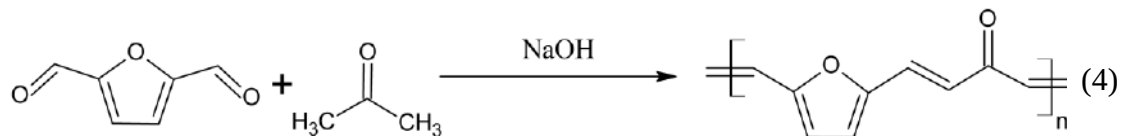


Рисунок 5 – ¹H ЯМР спектр исходных реагентов. Состав смеси: 0,5 мл ДМСО, 0,5 мл D-ДМСО, 40 мг диформилфуран (0,32 моль/л), ~ 18 мкл ацетон (0,24 моль/л).

Внесение щёлочи приводит к мгновенному почернению раствора и исчезновению сигнала ацетона в спектре. В отсутствие фурандиальдегида ацетон в щелочном ДМСО достаточно стабилен. На рисунке 6 представлен спектр раствора реакционной массы после внесения щелочи. Размытые пики в области 9,4, 7,4 и 6,5 м.д. могут соответствовать сигналам карбонильных, фурановых и винильных протонов растворимых низкомолекулярных олигомеров – продуктов кротоновой конденсации (4), поли(фуран-2,5-диил-АЛТ-[1,4-пентадиен-3-он-1,5-диилов]):



В верхней части рисунка 6 представлен расчетный спектр такого тримера, вполне соответствующий полученному спектру ЯМР.

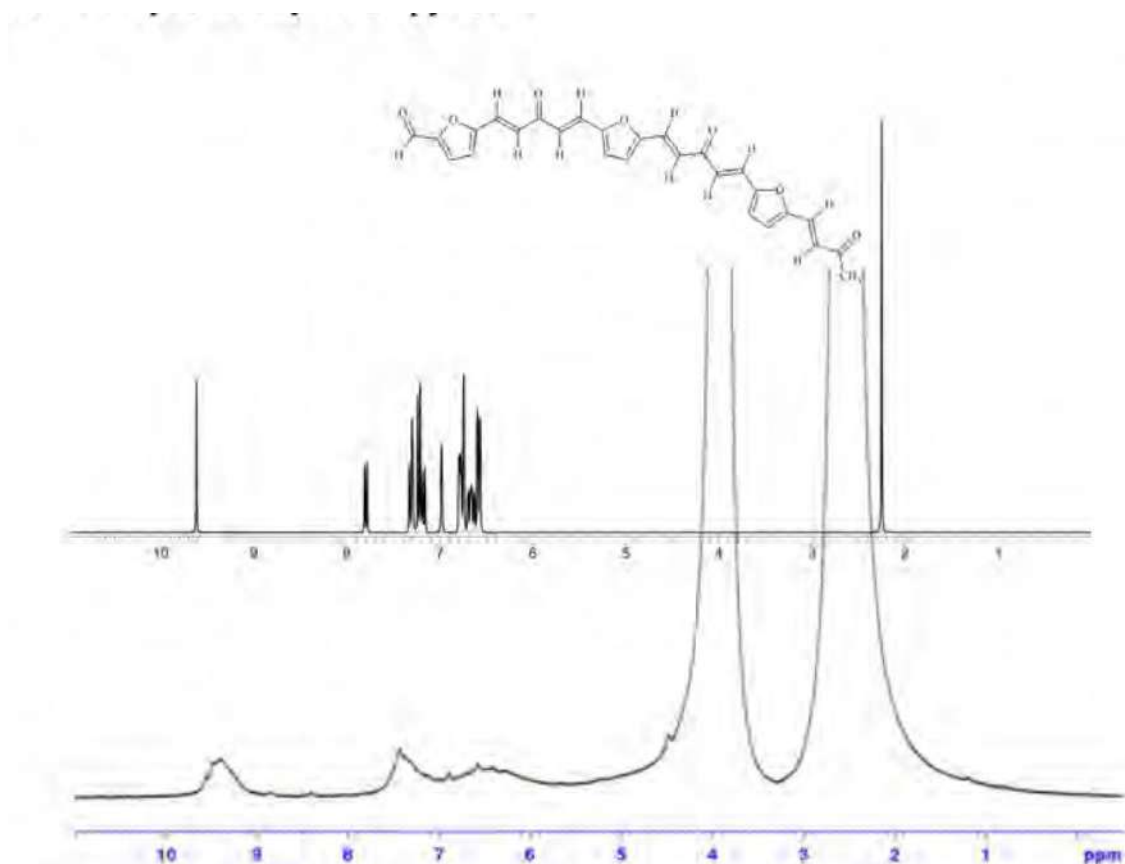


Рисунок 6 – ^1H ЯМР спектр стехиометрической смеси ФДА и ацетона (1:1 моль/моль) после добавления 0,11 моль/л NaOH. Вверху – расчетный спектр тримера.

Добавление еще 0,05 моль/л щелочи приводит к затвердеванию системы в течение нескольких минут. После удаления диметилсульфоксида получен твердый порошок полимера, малорастворимого в горячем ДМСО. Получен невязкий чёрный раствор, в ПМР спектре которого отсутствуют сигналы в области 6-10 м.д., несмотря на до черноты интенсивную окраску. Это указывает на очень высокие значения коэффициента молярного погашения полученного полимера в видимой области.

Фурановые полисопряженные полимеры практически нерастворимы в обычных растворителях; с этой точки зрения неудивительно отсутствие сигналов полимера (2) в спектре ПМР. Спектроскопия электронного поглощения (УФ-видимая спектроскопия) намного более чувствительна для исследования таких полимеров, так как они могут иметь экстинкции до 10^5 л/моль·см. На рисунке 7 представлены электронные спектры поглощения растворов продуктов взаимодействия фурандиальдегида и ацетона в щелочной среде.

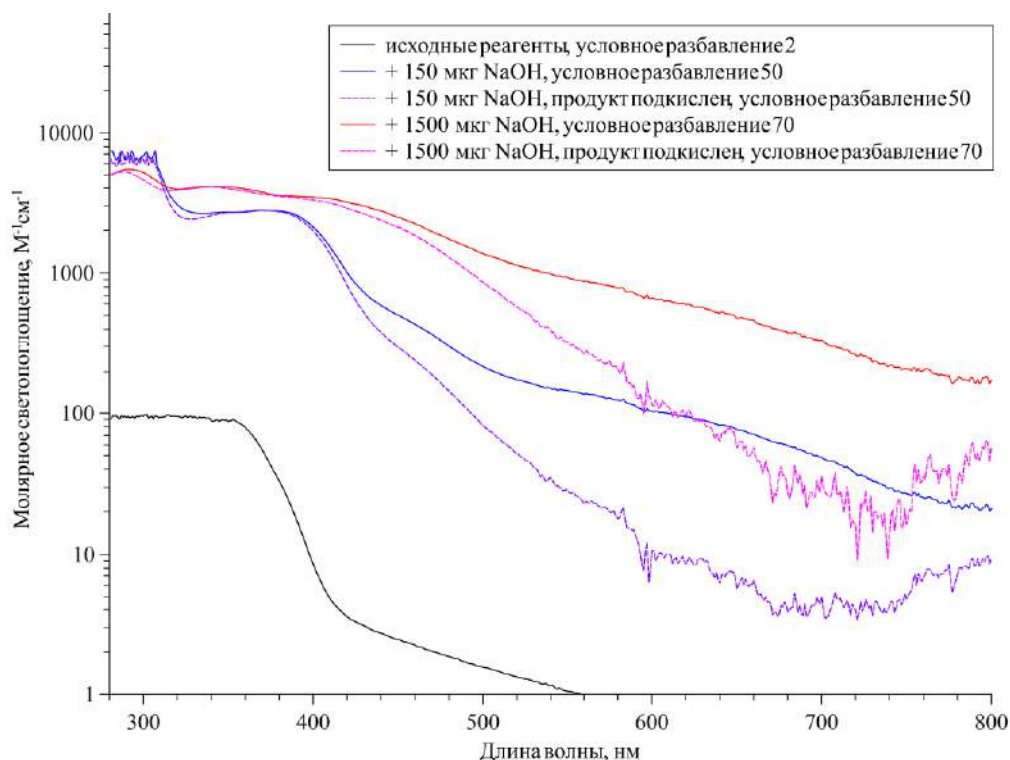


Рисунок 7 – Фотоабсорбционные спектры продуктов конденсации при добавлении различных количеств катализатора (водный раствор NaOH). Состав реакционной смеси в расчёте на 1 мл растворителя (растворитель ДМСО): 4 мг диформилфуран, ~ 1,2 мкл ацетон, 0,1 мл водного раствора NaOH (количество щёлочи в расчёте на 1 мл ДМСО указано в легенде). Молярное светопоглощение дано в расчёте на моль исходного ФДА. Оптическая длина кюветы 1 см. Образец сравнения – ДМСО. Для снятия спектра растворы разбавлялись в ДМСО. Сильный шум в области коротких волн соответствует «зашкаливанию» показаний прибора для сильно концентрированного раствора.

Как и в случае ЯМР-спектроскопии, полученные данные показывают, что последовательное добавление порций щелочи в раствор мономеров последовательно увеличивает молекулярную массу продуктов; это проявляется в увеличении оптической плотности растворов и расширении области поглощения полимеров в красную область до длины волны 700-800 нм и далее. Такие эффекты сопутствуют образованию молекул с высокой кратностью сопряжения π -связей, а продукты конденсации диформилфурана (4) относятся именно к таким соединениям.

Полученные данные показывают, что катализатор конденсации (гидроксид натрия) расходуется в побочных процессах. Так, недостаточное количество введенной в систему щелочи быстро расходуется, после чего сигнал неизрасходованного ацетона наблюдается в спектре ЯМР вплоть до добавления следующей порции NaOH. Один из возможных побочных процессов такого рода – реакция Канниццаро

диспропорционирования альдегидной группы с образованием спиртовой и карбоксильной функции. Внедрение последней в структуру полимера в качестве концевых групп может объяснять наблюдаемое снижение светопоглощения олигомера при подкислении его раствора (рисунок 7): как правило, ионы сопряженных карбоновых кислот имеют большие экстинкции по сравнению с их молекулярными формами.

Таким образом, впервые получен полимерный продукт кротоновой конденсации фурандиальдегида и ацетона, полисопряженный поли(фуран-2,5-диил-*alt*-[1,4-пентадиен-3-он-1,5-диил]). Процесс протекает при комнатной температуре в растворе диметилсульфоксида под действием гидроксида натрия в качестве катализатора и дает черный раствор олигомеров. Строение полученных олигомеров охарактеризовано методами ЯМР и электронной спектроскопии. После удаления диметилсульфоксида получен твердый черный полимерный продукт. Полимеры такого типа можно использовать для создания органических полупроводниковых материалов.

Этап 4. Изучение строения и свойств нанопористых углеродных материалов, получаемых карбонизацией лигнинов, выделенных из древесины пихты различными методами

Изучено строение и свойства нанопористых углеродных материалов, полученных при вариации условий карбонизации лигнинов, выделенных методами щелочной и органосольвентной экстракции из древесины пихты.

Анализ полученных изотерм адсорбции азота при 77 К на образцах НУМ, из щелочного (ЩЛ) и этанольного (ЭЛ) лигнина древесины пихты показал, что они по своей форме относятся к изотермам, характеризующих пористые материалы с высокоразвитой микропористой структурой [23].

Установлено, что для НУМ из ЩЛ характер изотерм практически однотипный (рисунок 8), что свидетельствует о слабом влиянии интенсивности процесса карбонизации на развитие пористой структуры получаемых НУМ.

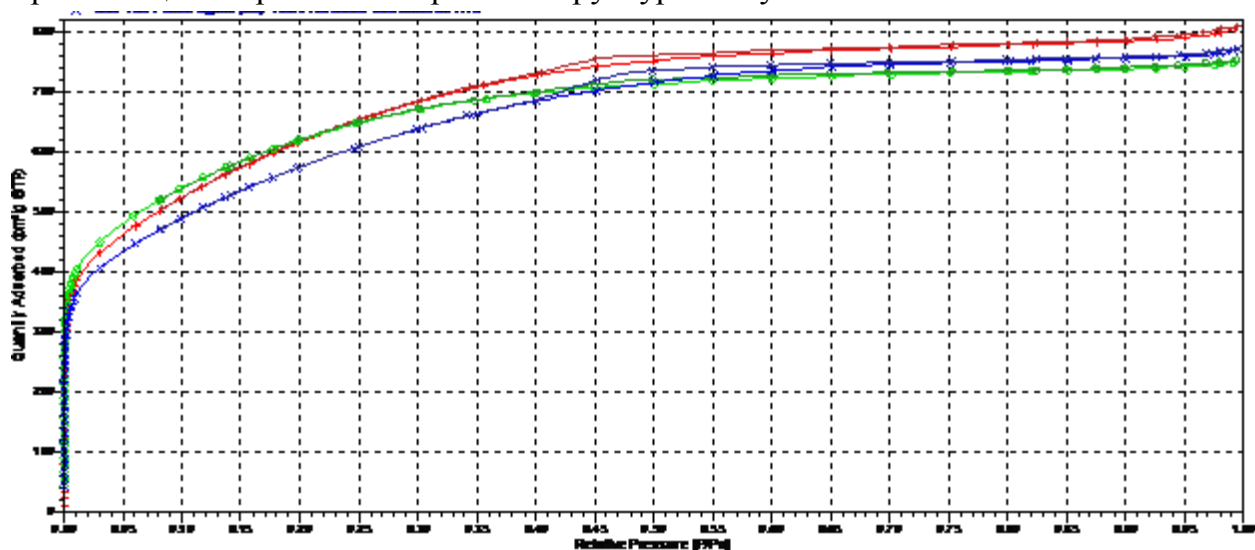


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов НУМ №1, 2 и 3, полученных из щелочного лигнина пихты при интенсивности нагрева 5, 20 и 40 С°/мин до 800 °С.

Тогда как для НУМ, полученных из ЭЛ, вид изотерм при повышении интенсивности нагрева от 5 до 40 °С/мин существенно отличается (рисунок 9). Полученные изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к типу 1 и характеризуют высокоразвитую микропористую структуру НУМ для которых основной вклад в площадь удельной поверхности вносят микропоры (ширина пор ≤ 2 нм). Об этом свидетельствуют также петли десорбционного гистерезиса на полученных изотермах, которые приближаются к точке относительного давления $P/P_0 = 0,4$ [24].

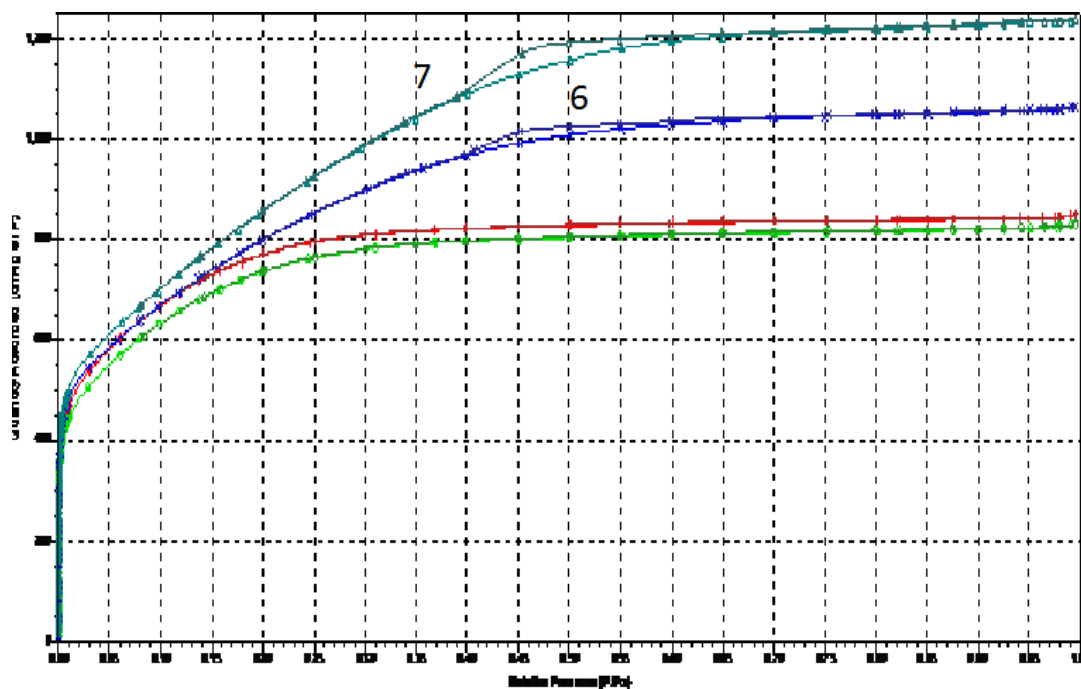


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов НУМ 4, 5, 6, и 7, полученных из этаноллигнина пихты при интенсивности нагрева 5, 10, 20 и 40 °С/мин до 800 °С

Величину удельной поверхности исследуемых образцов нанопористых углеродных материалов из лигнина рассчитывали с использованием программного обеспечения ASAP 2020 Micromeritics [25]. Расчет площади удельной поверхности нанопористых углеродных материалов из лигнинов древесины пихты, определяли с корректировкой интервала P/P_0 в соответствии с методом учитывающим наличие микропор [26–28].

Сравнение развития удельной поверхности для образцов НУМ, полученных из ЭЛ и ЩЛ показывает, что величина удельной поверхности в обоих случаях очень высокая и превышает 2000 м²/г. При этом значения удельной поверхности для образцов НУМ из этаноллигнина возрастали от 2788 до 3157 м²/г при увеличении интенсивности нагрева от 5 до 40 °С/мин и оказались выше аналогичных показателей, чем для образцов из щелочного лигнина (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристика нанопористых углеродных материалов, полученных карбонизацией лигнинов пихты, при различных условиях карбонизации в плаве КОН при 800 °С

№, п/п	Образец	Ширина пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г		Сорбция бензола, г/г
			S _{ВЕТ}	S _{микро}	общий	микро	
1	ЩЛ-5	2,10	2219	1983	1,16	0,94	0,88
2	ЩЛ-20	2,24	2233	1947	1,25	0,97	0,96
3	ЩЛ-40	2,30	2078	1693	1,19	0,85	1,00
4	ЭЛ-5	1,88	2788	2680	1,31	1,21	1,05
5	ЭЛ-10	1,92	2679	2549	1,29	1,16	1,01
6	ЭЛ-20	2,25	2921	2466	1,65	1,25	1,17
7	ЭЛП-40	2,43	3157	2395	1,91	1,27	1,41
Зарубежные промышленные углеродные сорбенты							0,35
Отечественные промышленные углеродные сорбенты							0,24

где: ЭЛП – этаноллигнин пихты; ЩЛП – щелочной лигнин пихты

Определено, что доля удельной поверхности, приходящаяся на микропоры рассчитанная по t-Plot-методу и составляет от 75,9 до 96,1 отн. % для образцов НУМ из этаноллигнина и от 81,5 до 89,4 отн. % – для образцов НУМ, полученных из щелочного лигнина пихты. Для НУМ, полученных из щелочного лигнина, объем микропор достигает значений 0,85-0,97 см³/г, что составляет 77,6–84,1 отн. % от суммарного объема пор. Аналогичные показатели для НУМ из этаноллигнина достигают более высоких значений – 1,16–1,27 см³/г, что составляет 66,5–92,3 отн. % от суммарного объема пор. При этом средняя ширина пор полученных НУМ находится в узком интервале и составляет для образцов из щелочного лигнина 2,10–2,30 нм, а для образцов НУМ из этаноллигнина – 1,88–2,43 нм.

Анализ пористой структуры нанопористых углеродных материалов, полученных из лигнинов древесины пихты, выполняли с помощью сравнительного t-метода с использованием уравнения Hurkins-Jura для расчета толщины статистического слоя адсорбата [29, 30]. Дополнительно было рассчитано распределение микро- и мезопор по размеру с помощью метода DFT (Density Functional Theory) [31, 32].

Установлено, что сорбционные свойства НУМ, полученных из лигнинов пихты, имеют очень высокие показатели по статической сорбции бензола (от 0,88 до 1,41 г/г), превышающие аналогичные показатели для зарубежных промышленных углеродных сорбентов в 2,5–4,0, а для отечественных активных углей марки СКТ-3 и СКТ-10 – в 3,7–5,9 раза.

Методом DFT рассчитаны дифференциальные зависимости функции распределения удельной поверхности от ширины пор для образцов НУМ из щелочного (рисунок 10) и этанольного (рисунок 11) лигнина пихты.

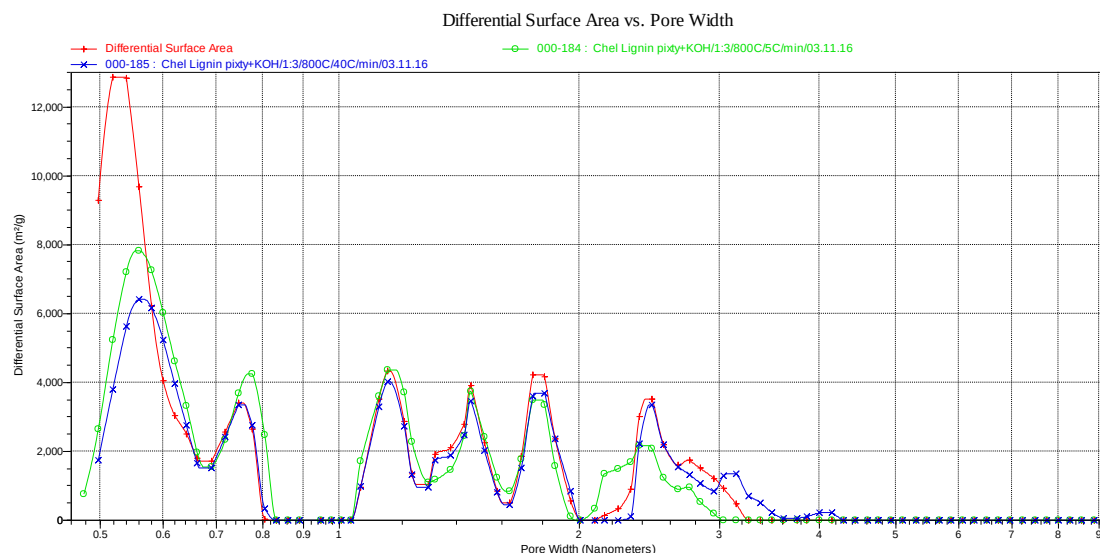


Рисунок 10 – Дифференциальные зависимости изменения удельной площади поверхности от ширины пор, рассчитанные DFT-методом для образцов НУМ №1, 2 и 3, полученных из щелочного лигнина

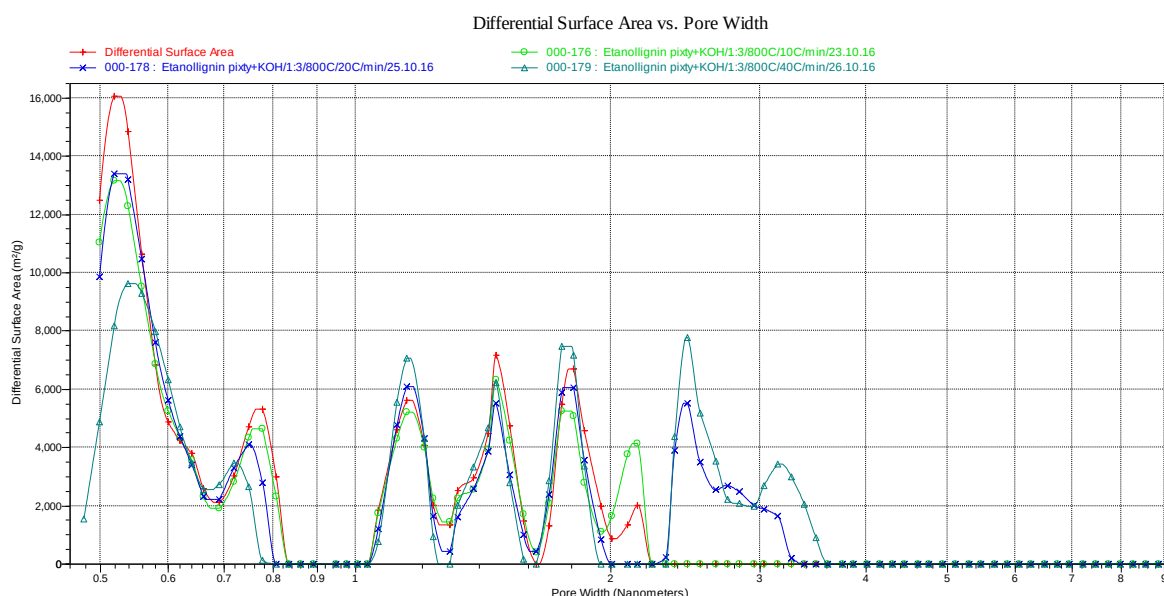


Рисунок 11 – Дифференциальные зависимости изменения удельной площади поверхности от ширины пор, рассчитанные DFT-методом для образцов НУМ № 4, 5, 6, и 7, полученных из этаноллигнина

Сравнение представленных на рисунках данных показывают, что характер распределения пор по ширине для исследованных образцов НУМ однотипен, а поры распределены по трем зонам в интервале от 0,5 до 4,5 нм.

К первой зоне относятся микропоры с шириной от 0,5 до 0,8 нм. При этом можно видеть, что основной вклад в развитие удельной поверхности вносят поры с шириной от 0,5 до 0,67 нм, с максимумами для образцов НУМ № 2 и № 4 полученных из щелочного и этанольного лигнина при интенсивности нагрева 20 и 5 °С/мин соответственно.

Ко второй зоне относятся микропоры шириной от 1,05 до 2,0 нм с максимумами при 1,17, 1,22 и 1,8 нм. Существенного отличия во вкладе этих пор в развитие

удельной поверхности для НУМ, полученных как из щелочного, так и этанольного лигнина пихты не наблюдается. Следует отметить, что образец НУМ №7, полученный из этаноллигнина при интенсивности нагрева 40 °С/мин, содержит много микропор с шириной 1,17 и 1,8 нм.

Третья зона характеризуется мезопорами с шириной от 2,0 до 4,3 нм. НУМ, полученные из щелочного лигнина характеризуется наличием мезопор с шириной 2,5 нм, тогда как для НУМ из этаноллигнина имеют мезопоры с максимумами при 2,1, 2,5 и 3,2 нм. Максимумы с шириной мезопор 2,1 нм относятся к образцам НУМ № 4 и 5, полученных при скорости нагрева 5 и 10 °С/мин соответственно. В случае образцов НУМ № 6 и 7, полученных при интенсивности нагрева 20 и 40 °С/мин, формируются поры с максимумами при 2,5 и 3,2 нм. При этом увеличение интенсивности нагрева с 20 до 40 °С/мин повышает содержание мезопор с шириной 2,5 нм и приводит к образованию пор с максимумом при 3,2 нм.

Рассчитанная t-Plot-методом доля внешней удельной поверхности, приходящаяся на мезопоры НУМ из щелочного лигнина, возрастает с 10,6 до 18,5 отн.% и достигает 237-385 м²/г при увеличении скорости нагрева при карбонизации от 5 до 40 °С/мин. Для НУМ из этаноллигнина доля поверхностных мезопор возрастает с 3,9 до 24,1 отн.%, достигая 108-761 м²/г при увеличении скорости нагрева от 5 до 40 °С/мин.

Методом DFT рассчитаны дифференциальные зависимости функции распределения объема пор от ширины пор для образцов НУМ из щелочного (рисунок 12) и этанольного (рисунок 13) лигнина пихты. Установлено, что характер полученных зависимостей аналогичен полученным для удельной поверхности мезопор.

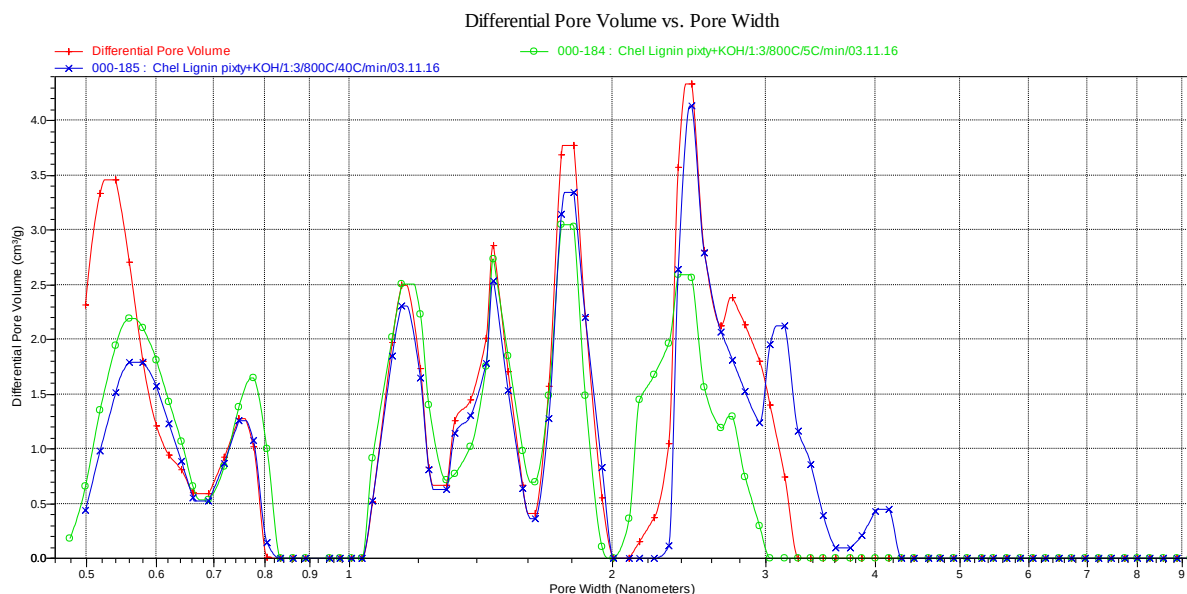


Рисунок 12 – Дифференциальные зависимости изменения удельного объема пор от ширины пор, рассчитанные DFT-методом для образцов НУМ №1, 2 и 3, полученных из щелочного лигнина

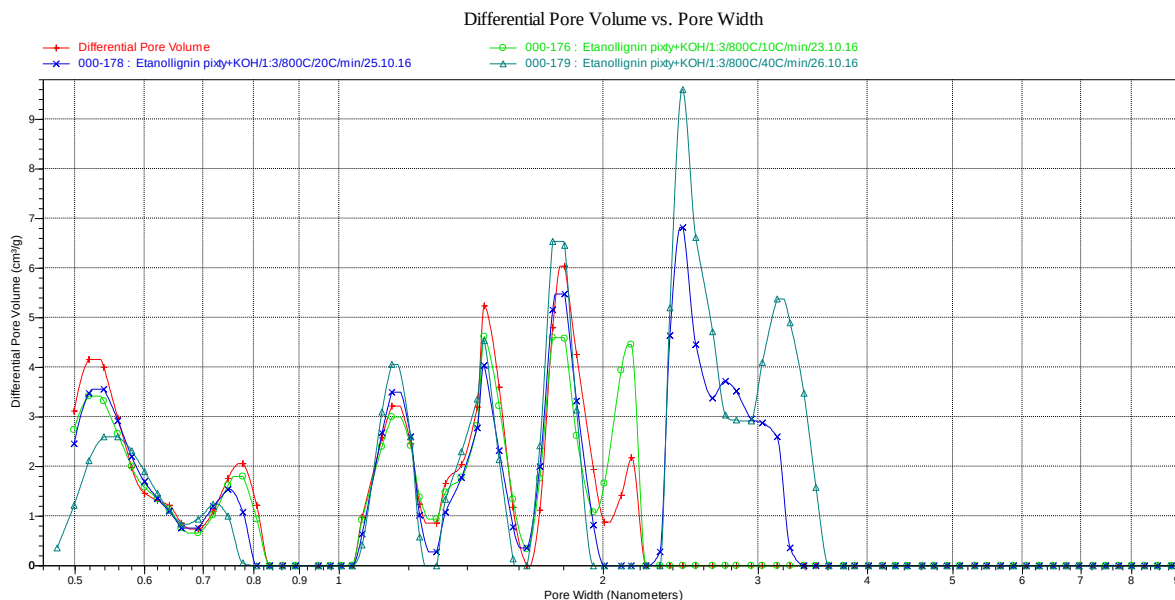


Рисунок 13 – Дифференциальные зависимости изменения удельного объема пор от ширины пор, рассчитанные DFT-методом для образцов НУМ №4, 5, 6, и 7, полученных из этанолигнина

Наибольшие различия для НУМ из щелочного лигнина и этанолигнина наблюдаются для пор в интервале 2–4,3 нм относящихся к мезопорам. Их вклад существенно влияет на соотношение объема микро и мезопор. Минимальная доля микропор (77,6 отн. %) характерна для образца НУМ №2, полученного при интенсивности нагрева 20 °С/мин, что соответствует 0,97 см³/г.

Для образцов НУМ из этанолигнина суммарный объем пор увеличивается от 1,31 до 1,91 см³/г, а объема микропор – от 1,21 до 1,27 см³/г с ростом скорости нагрева при карбонизации от 5 до 40 °С/мин..

Как видно из представленных в таблице и на рисунке 6 данных рост суммарного объема пор сопровождается снижением доли объема микропор и соответствующим пропорциональным ростом доли мезопор. Полученные данные показывают, что повышение суммарного объема пор от 1,31 до 1,91 см³/г сопровождается снижением доли микропор от 92,3 до 66,5 отн. %.

Этап 5. Исследование строения и свойств органоминеральных удобрений на основе древесных отходов

Цель исследований состояла в разработке способа получения калийных органических удобрений на основе коры березы с повышенной устойчивостью к вымыванию калия водой и изучении их свойств.

Разработан способ получения калийных органических удобрений на основе коры березы с повышенной устойчивостью к вымыванию калия водой. Для достижения поставленной цели был упрощен способ получения пористых подложек из коры и луба березы за счет удаления из схемы стадии нейтрализации остатков щелочи в продукте раствором кислоты и последующих промывок водой [33, 34]. Установлено, что получаемые подложки сорбируют калий в количестве 10,5 – 22,4 мг/г, что способствует его закреплению на подложке при ее пропитке водными растворами калийных солей (хлорида, нитрата или сульфата). С целью увеличения водостойкости удобрений сухие подложки, содержащие калий, предложено пропитывать 0,1 N раствором азотной кислоты [35].

Установлено, что получаемые органоминеральные удобрения обладают способностью к медленному вымыванию калия водой в течение длительного времени, что определяет эффект их пролонгированного действия (таблица 7)

Таблица 7 – Результаты определения водостойкости удобрений

Материал подложки; соединение калия	Исходное содержание калия, мас. %	Устойчивость удобрений к вымыванию калия, %*			
		24ч	48ч	96ч	30 дней
Кора березы; KCl	5,0	69,2 ± 0,2	68,7 ± 0,3	67,2 ± 0,2	44,2 ± 0,1
	9,0	68,7 ± 0,3	68,2 ± 0,2	66,8 ± 0,4	44,4 ± 0,2
Кора березы; K ₂ SO ₄	5,0	79,8 ± 0,3	79,1 ± 0,3	77,8 ± 0,2	54,2 ± 0,1
	9,0	79,3 ± 0,2	78,6 ± 0,3	77,4 ± 0,2	53,9 ± 0,2
Кора березы; KNO ₃	5,0	67,9 ± 0,3	66,8 ± 0,2	65,5 ± 0,2	38,2 ± 0,1
	9,0	67,3 ± 0,3	66,6 ± 0,3	64,4 ± 0,2	36,9 ± 0,2

*по остаточному количеству калия в удобрении, % от исходного содержания калия

Разработанный способ получения позволяет существенно повысить водостойкость получаемых удобрений – например, устойчивость к вымыванию хлорида калия повышается в среднем в 2 раза по сравнению с ранее предложенным способом. Новый способ позволил повысить максимальное количество соли (в пересчете на калий) в удобрении от 7,5 до 9,0 % без потери водостойкости биокомпозитных удобрений [6].

Исследования показали, что различия в устойчивости удобрений на основе подложек из луба и коры березы не превышают 2,5 %.

РЭМ исследования удобрений на основе луба коры березы выявили наличие структурированных образований, размер отверстий в которых значительно меньше пор и полостей подложки (рисунок 14).

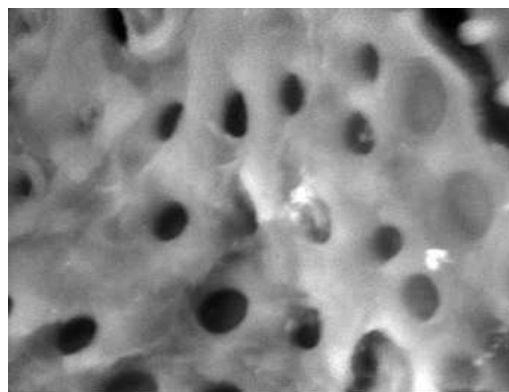
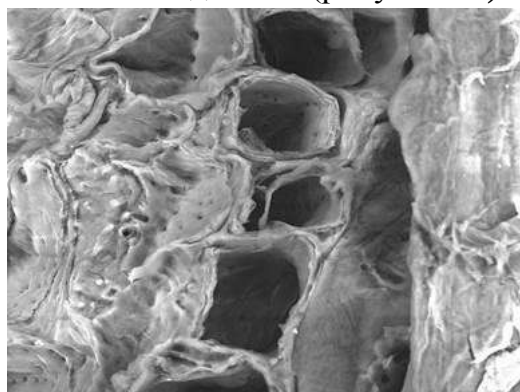


Рисунок 14 – РЭМ-изображение фрагментов поверхности органоминерального удобрения на основе подложки из луба коры березы, содержащего KCl (5 мас.% K). Увеличение в 1500 раз (а) и 5000 раз (б).

Вегетационные тесты на примере пшеницы сорта «Новосибирская-15» показали, что получаемые удобрения, хотя и содержат остатки кислоты, оказывают позитивное действие на проращивание семян.

ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТ ЗА 2013-2016 ГГ.

Разработан способ совместной аэробной биопереработки бурого угля и опилок древесины осины и березы бактериями штамма грамотрицательных гетеротрофных микроорганизмов *Acinetobacter Calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Показано, что введение опилок осины приводит к увеличению содержания в продуктах биопереработки гуминовых кислот на 52 отн. %, а опилок березы – на 82 отн. % по сравнению с исходным бурым углем. Установлен эффект неаддитивного влияния опилок древесины осины и березы на образование гуминовых веществ в продуктах их совместной биопереработки с бурым углем. Максимальный выход суммарных гуминовых кислот получен при добавлении опилок осины в количестве 10 мас. % (37,62 мас.%) и при добавлении опилок березы в количестве 5 мас. % (45,2 мас.%).

Показано, что аэробная биотехнологическая переработка этаноллигнина пихты обеспечивает высокий выход гуминовых веществ, достигающий 75 масс. %. Максимальная интенсивность деструкции этаноллигнина достигается при использовании смешанной бактериальной культуры, состоящей из бактерий рода *Pseudomonas*, *Bacillus subtilis* и штамма *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833.

Разработан способ получения связующих веществ из продуктов аэробной биотехнологической переработки бурых углей, древесных отходов и их смеси штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Установлено, что использование биосвязующих позволяет получать топливные брикеты с прочностью на сжатие и истирание в 1,5 раз выше установленных нормативов для угольных брикетов. Максимальную теплоту сгорания имеют топливные брикеты, полученные с использованием биообработанного бурого угля в качестве связующего, а максимальной прочностью обладают брикеты, полученные с биосвязующим, имеющим максимальное содержание гуминовых кислот.

Разработан способ получения экологически безопасных связующих для древесных плитных материалов, основанный на использовании растворимых продуктов каталитической пероксидной делигнификации различных пород древесины. Показано, что предварительная термическая обработка растворимых продуктов делигнификации древесины и химическое модифицирование пресс-массы дает возможность получать древесные плитные материалы с показателями прочности и водостойкости выше нормируемых ГОСТом 10632-2007.

Показано, что комплексная переработка сапропелей, включающая предварительную экстракцию активных компонентов этанолом и последующую карбонизацию-активацию водяным паром твердого остатка может являться основой создания безотходного производства для получения биологически активных веществ и оргноминеральных сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и воздуха от паров низкомолекулярных углеводородов.

Впервые показано, что термохимическая активация гидроксидом калия биомодифицированного в течение 40 ч бурого угля позволяет получать пористый углеродный материал с максимальной удельную поверхность ($2055 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор ($0,85 \text{ см}^3/\text{г}$) и сорбционной емкостью по бензолу $0,9 \text{ г/г}$. Термощелочная активация лигнина, выделенного из соломы пшеницы, способствует получению микропористых углеродных материалов с удельной поверхностью до $2628 \text{ м}^2/\text{г}$ и

суммарного объема пор до $1,39 \text{ см}^3/\text{г}$. Термохимической активацией луба и бересты коры березы в расплаве гидроксида калия, получены пористые углеродные материалы с удельной поверхностью от 800 до $2100 \text{ м}^2/\text{г}$, степенью микропористости (70–89 %) и узким распределением пор по ширине (2,02–2,35 нм). Установлена возможность получения нанопористых углеродных материалов (НУМ) с объемом пор до $1,91 \text{ см}^3/\text{г}$ карбонизацией в расплаве гидроксида калия лигнинов пихты, с удельной поверхностью до $3157 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные НУМ обладают высокой сорбционной емкостью по бензолу (до 1,41 г/г) и превосходят зарубежные и отечественные промышленные углеродные сорбенты, используемые в фильтровальных процессах, по сорбционной емкости бензола до 4–5 раз.

Предложены способы получения биodeградируемых модифицированных альфа-ангеликалактоном полимеров на основе полиэтилентерефталата и полиэтиленфурандикарбоксилата. Впервые получен олигомерный продукт кротоновой конденсации фурандиальдегида и ацетона, полисопряженный поли(фуран-2,5-диил-АЛТ-[1,4-пентадиен-3-он-1,5-диил]). Строение полученных олигомеров охарактеризовано методами ЯМР и электронной спектроскопии. Полимеры такого типа можно использовать для создания органических полупроводниковых материалов.

Показана возможность получения органоминеральных биокomпозитных удобрений пролонгированного действия, содержащих азот, калий и фосфаты, методом пропитки пористых подложек из древесных отходов водными растворами солей. Разработаны условия получения, обеспечивающие максимальную устойчивость удобрений к вымыванию активных компонентов водой. В результате вегетационных тестов, проведенных с использованием биокomпозитных удобрений на основе коры березы, установлено их ростостимулирующее действие.

Использованная литература

1. Wildschut J., Smit A., Reith J., Huijgen W.J. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose // *Bioresource Technology*.- May 2013.- V-135.- P. 58-66.
2. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир.- 2006, 504 с.
3. Явметдинов И.С., Степанова Е.В., Гаврилова В.П., Локшин Б.В., Перминова И.В., Королева О.В. Получение и характеристика гуминоподобных веществ, синтезируемых дереворазрушающими грибами, возбудителями белой гнили // *Прикладная биохимия и микробиология*.- 2003.- Т.39.- №3. С. 293–301.
4. Мандров Г.А. Получение гуминовых кислот различного происхождения // *Естественные и технические науки*.- 2013.- № 2.- С. 371-373.
5. Ghellai Lotfi Lignin-degrading Bacteria // *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*.- 2014.- V.20.- №1.- P. 64-68.
6. Phil Kersten, Dan Cullen Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* // *Fungal Genetics and Biology*.- 2007.- №44.- P. 77–87.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул.- М.: Мир.- 1971, 365 с.
8. Хергер Г.Л. ИК-спектры лигнина // *Лигнины* / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х.Людвига.- М.: ИЛ.- 1975, 632 с.
9. Кузнецов Б.Н.; Судакова И.Г.; Гарынцева Н.В.; Иванченко, Н.М. Делигнификация древесины пихты пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии сернокислотного катализатора // *Ж. Сибирского федерального университета. Химия*.- 2013.- Т. 6.- № 4.- С. 361-371.

10. Судакова И.Г., Руденко Н.Б. Получение твердых биотоплив из растительных отходов // Ж. Сибирского федерального университета. Химия.- 2015.- Т. 8.- № 4.
11. Иванов И.П., Чесноков Н.В. Использование связующих на основе древесных опилок и биомодифицированного бурого угля для получения топливных брикетов. // Ж. Сибирского федерального университета. Химия.- 2015.- Т. 8.- № 3.- С. 242-246.
12. Иванов И.П., Головин Ю.Г., Кузнецов Б.Н. Использование продуктов аэробной биопереработки бородинского бурого угля для получения брикетированного топлива // Химия твердого топлива.- 1999.- №3.- С. 113–118.
13. Иванов И.П., Судакова И.Г. Брикетированные и бездымные топлива, получаемые из бурого угля с использованием биосвязующих // Наука – производству.- 2003.- №1.- С. 28–29.
14. Иванов И.П. Особенности процесса аэробной биопереработки бурых углей // Химия твердого топлива.- 2007.- №2.- С. 15–19.
15. Amarasekara A. S., Green D., Williams L. D. Renewable resources based polymers: Synthesis and characterization of 2,5-diformylfuran–urea resin // Eur. Polym. J.- 2009.- Vol. 45.- P. 595.
16. Ma J. P., Wang M., Du Z. T. et. al. Synthesis and properties of furan-based imine-linked porous organic frameworks // Polym. Chem.- 2009.- Vol. 3.- P. 2346.
17. Lichtenthaler F.W. Unsaturated O- and N-heterocycles from carbohydrate feedstocks // Acc. Chem. Res.- 2002.- Vol. 35.- P. 728.
18. Takagaki A., Takahashi M., Nishimura S., Ebitani K. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrotalcite-Supported Ruthenium Catalysts // ACS Catal.- 2011.- Vol. 1.- P. 1562–1565.
19. Yoon H.-J., Choi J.-W., Jang H.-S. et. al. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran by polymer-supported IBX amide // Synlett.- 2011.- Vol. 2.- P. 165-168.
20. Yimei W., Bing L., Kecheng H., Zehui Zh. Aerobic Oxidation of Biomass-Derived 5-(Hydroxymethyl)furfural into 2,5-Diformylfuran Catalyzed by the Trimetallic Mixed Oxide (Co–Ce–Ru) // Ind. Eng. Chem. Res.- 2014.- Vol. 53 (4).- P. 1313-1319].
21. Gandini A., Belgacem M.N. Furans in polymer chemistry // Prog. Polym. Sci.- 1997.- Vol. 22.- P.- 1203-1379.
22. Pron A., Rannou P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors // Progress in Polymer Science.- 2002.- Vol. 27.- Iss. 1.- P. 135-190.
23. Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J.A. // Carbon.- 2005.- Vol. 43.- P. 1643.
24. Bello G, Garcia R, Arriagada R, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F. // Microporous and Mesoporous Materials.- 2002.- Vol. 56.- P.139.
25. Babel K., Janasiak D., Jurewicz K. // Carbon.- 2012.- V. 50.- P. 5017.
26. Lillo-Rodenas M.A, Marco-Lozar J.P, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. // J Anal. Appl. Pyrolysis.- 2007.- Vol. 80.- P.166.
27. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. // Журнал СФУ. Химия.- 2014.- Т.1.- С. 42.
28. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Павленко Н.И., Селютин Г.Е. // Химия в интересах устойчивого развития.- 2002.- Т. 10.- С. 421.
29. Tay T., Ucar S., Karagoz S. // J. Hazard Mater.- 2009.- Vol. 165.- P. 481.
30. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N2-sorption data by DR-, BET- and t-plot // Microporous and Mesoporous Materials. - 2010. - Vol.132. - №3. - P. 572–575.
31. Harkins W.D., Jura G.A. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid // Journal of the American Chemical Society.- Vol. 66.- P. 1366-1373.
32. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы // Химия в интересах устойчивого развития.- 2012.- Т. 20.- № 6. С 673 – 678.
33. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение вымывания KCl водой из биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал СФУ . Химия.- 2015.- Т. 8.- № 1.- С. 25 – 34.
34. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение и свойства фосфорных биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал СФУ. Химия.- 2015.- Т. 8ю.- № 3.- С. 413 – 421.

ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН
№ П.2 «ИНТЕГРАЦИЯ И РАЗВИТИЕ»

Программа ФНИ, пункт V.44. Фундаментальные основы химии.

Проект № П.2П/V.44-12. Исследование каталитической активности наночастиц редкоземельных оксидов, легированных частицами переходных металлов

№ гос.рег. АААА-А16-116040810202-3

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0502

Руководитель: к.х.н. Е.А. Шор

Цель работы – расчет методом функционала плотности структуры и способа координации атомов и малых кластеров серебра Ag_n ($n=1, 3, 4$) на поверхности наночастиц оксида церия. Расчет энергий образования кислородных вакансий в наночастицах оксида церия в присутствии атомов серебра, сравнение с аналогичными данными для атомов золота и палладия.

Основные результаты:

При моделировании наноструктурированного оксида CeO_2 использовалась модельная наночастица $Ce_{21}O_{42}$, поверхность которой представлена гранями $\{100\}$ и $\{111\}$, а также соединяющими их рёберными структурами (Рис. 1).



Рис. 1. Модель наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{42}$.

Вид спереди (а, грань $\{111\}$); сверху (б, грань $\{100\}$) и сбоку (в, грань $\{111\}$).

Основные полученные результаты:

- с помощью расчетов методом функционала плотности показано, что происходит сильное взаимодействие атомов и малых кластеров серебра Ag_n ($n=1, 3, 4$) с поверхностью наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{42}$: энергия адсорбции частиц на наногранях $\{100\}$ и $\{111\}$ составляет 2.17-2.91 и 1.22-2.47 эВ, соответственно. Все частицы серебра окисляются при адсорбции на наночастице.;

- найдено, что на нанограни $\{100\}$ нанокластера $Ce_{21}O_{42}$ преимущественно происходит закрепление атомарных форм серебра, тогда как на нанограни $\{111\}$ агрегация атомов в малые кластеры серебра Ag_n ($n = 3, 4$) энергетически более предпочтительна;

- обнаружено, что энергия образования кислородной вакансии $E_f(O_{vac})$ легированного атомами серебра и палладия нанокластера оксида церия увеличивается на 0,37 и 1,2 эВ, соответственно, по сравнению с недопированным материалом. В тоже время наличие адсорбированных атомов золота на поверхности нанокластера оксида церия уменьшает $E_f(O_{vac})$ на 0,19 эВ.

Проект № II.2П/V.44-13. Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров – перспективных предшественников гетерометаллических материалов и новых химических веществ

№ гос.рег. АААА-А16-116040810201 -6

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0504

Руководитель: д.х.н., проф. А.И. Рубайло

Цель работы – разработка методик синтеза гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров, изучение закономерностей их образования, структуры, химического поведения и физико-химических свойств, а также исследование возможности синтеза новых соединений на основе полученных кластеров.

Основные результаты:

Разработаны методики синтеза новых трехъядерных μ_3 -винилиденовых кластеров $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{ReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{L})(\text{L}')$ [$\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{L}' = \text{CO}$; $\text{L} = \text{PPh}_2\text{H}$, $\text{L}' = \text{PPh}_3$], $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{ReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$ [$(\text{P-P}) = 1,2\text{-бис(дифенилфосфино)этан}$ и $1,3\text{-бис(дифенилфосфино)пропан}$]. Показано, что ReFePt кластеры могут быть синтезированы двумя различными способами:

- взаимодействием биядерных RePt μ -винилиденовых комплексов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$;
- путем замещения карбонильных и фосфорсодержащих лигандов при атоме платины в уже известном кластере $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$.

Возможность реализации обоих подходов показана на примере синтеза кластеров $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ [$\text{P-P} = \text{dppe}$, dppp] (Схема 1).

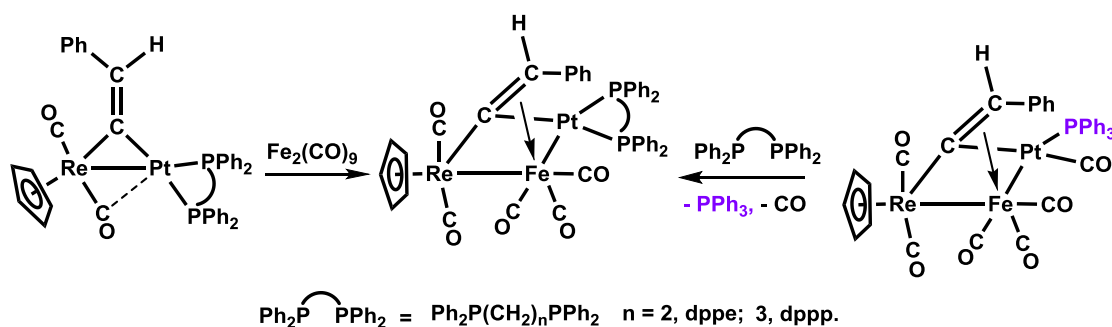


Схема 1.

Изучено строение и физико-химические свойства полученных кластеров. Установлены закономерности изменения их спектроскопических и электрохимических свойств в зависимости от природы атомов металлов и их лигандного окружения.

Программа ФНИ, пункт 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.

Проект № П.2П/V.46-3. Создание основ интегрированного процесса комплексной переработки древесины осины в биоэтанол и жидкие углеводороды

№ гос.рег. АААА-А16-116040810203-0

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0503

Руководитель: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Цель работы: экспериментальная и математическая оптимизация основных каталитических стадий интегрированного процесса комплексной переработки биомассы древесины осины в биоэтанол и жидкие углеводороды

Основные результаты:

Проведено сопоставление закономерностей процессов пероксидного фракционирования древесины осины на микрокристаллическую целлюлозу и растворимый лигнин в присутствии сернокислотного катализатора и твердого катализатора TiO_2 . Оба катализатора (H_2SO_4 и TiO_2) способствуют эффективной деполимеризации древесины осины H_2O_2 в среде уксусная кислота – вода при 90–100 °С. Но в отличие от H_2SO_4 , катализатор TiO_2 не является токсичным и коррозионно активным. Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процессов пероксидного фракционирования древесины осины на микрокристаллическую целлюлозу и лигнин в присутствии растворимого (H_2SO_4) и твердого (TiO_2) катализаторов.

Аналогичные кинетические закономерности пероксидной делигнификации древесины катализаторами H_2SO_4 и TiO_2 указывают на одинаковый механизм окислительной деполимеризации лигнина в изученных условиях. Наиболее вероятным является радикальный механизм. TiO_2 может способствовать деструкции фрагментов лигнина путем опосредованного катализа, который включает образование гидроксильных и пероксильных радикалов из H_2O_2 на поверхности TiO_2 и их диффузию к древесным частицам. Экспериментально показано, что катализатор TiO_2 ускоряет разложение пероксида водорода.

Изучено влияние условий гидролиза микрокристаллической целлюлозы 80% серной кислотой (температуры, жидкостного модуля, продолжительности) на степень конверсии целлюлозы и на выход глюкозы. Путем экспериментальной и математической оптимизации процесса гидролиза МКЦ 80 % серной кислотой установлено, что при температуре 25°С, продолжительности гидролиза 47 мин и жидкостном модуле 1,4 выход глюкозы составляет 98,7% мас., а содержание

ингибиторов ферментативного синтеза биоэтанола (фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты) существенно ниже допустимых значений.

Установлено, что в процессе превращения лигнина древесины осины в среде сверхкритического бутанола при 300 °С и давлении 2,4-5,0 МПа использование никель-медных катализаторов приводит к увеличению выхода гексанрастворимых продуктов в 1,7 – 1,8 раза. Максимальный выход жидких продуктов достигает 44,2 мас. %.

Результаты исследования гексанрастворимых продуктов методом хромато – масс-спектрометрии показали, что в присутствии исследуемых катализаторов в их составе происходит увеличение относительного содержания сложных эфиров в 2,1 раза, в основном за счет бутиловых эфиров карбоновых кислот. В составе сложных эфиров преобладают бутиловые эфиры гексадекановой (19,0 – 19,5 отн.%) и октадекановой (16,6 – 18,8 отн.%) кислот. Под действием катализаторов также происходит существенное уменьшение относительного содержания фенолов в гексанрастворимых продуктах конверсии лигнина за счет значительного (в 1,7 – 2,0 раза) снижения в них доли метоксифенолов.

На основе выполненных исследований предложен оптимизированный процесс интегрированной каталитической переработки биомассы древесины осины в биоэтанол, жидкие углеводороды и твердое биотопливо.

Проект № II.2П/V.46-4. Разработка физико-химических основ новой технологии синтеза жаропрочных легких сплавов

№ гос.рег. АААА-А16- 116040810200-9

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0505

Руководитель: д.т.н. О.Г.Парфенов

Цель проекта: разработка научных основ методов синтеза новых или уже известных неорганических веществ, в том числе карбидов и нитридов титана, кремния и др. принципиально новыми и эффективными способами в рамках концепции высокоскоростной металлургии: безотходность, универсальность, отсутствие расходуемых химических реагентов, минимальное расходование лимитированных и дорогостоящих энергетических ресурсов: электроэнергии, нефти, природного газа.

Основные результаты:

В лабораторном эксперименте и термодинамическими расчетами показано, что различные силициды титана можно синтезировать путем восстановления галогенидов титана и кремния различными металлами-восстановителями, в диапазоне температур 650-750°С в автоклаве или проточном реакторе с использованием корундовых тиглей.

Для синтеза $TiSi_2$ из смеси хлоридов этих элементов в качестве металла-восстановителя можно применять цинк или кремний. Для синтеза 5-3 (TCSC) силицида с использованием цинка нужно применять только йодиды и бромиды этих элементов. При использовании более активных металлов-восстановителей для синтеза 5-3, 1-1, 1-2 силицидов можно использовать хлориды, бромиды и йодиды в требуемых пропорциях. Установлено, что наиболее перспективными

восстановителями для синтеза силицидов титана являются алюминий, цинк и кремний.

Проект № П.2П/V.46-5. Реакционно-ионообменный процесс получения прекурсоров в синтезе нанопорошков феррит-гранатов заданного состава

№ гос.рег. АААА-А16- 116040810204-7

№ ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0506

Руководитель: чл.-корр. РАН Г.Л.Пашков

Целью работы являлось выявление закономерностей формирования наночастиц гидроксидов металлов в гетерогенной системе «раствор низкомолекулярного электролита – гидроксид металла – раствор сшитого полиэлектролита» и механизма их химического трансформирования как прекурсоров при получении оксидных композиций со структурой граната $M_3^1M_5^2O_{12}$.

Объекты исследования – ионообменный процесс получения прекурсора в синтезе нанопорошка феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Основные результаты:

С целью получения феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$ с воспроизводимыми свойствами предварительно исследовали процесс анионообменного осаждения диспрозия с помощью кондуктометрического метода путем контроля электропроводности системы «раствор соли металла - анионит». Было установлено, что электропроводность системы при использовании АВ-17-8 в карбонатной форме снижается практически до нуля, что говорит о практически полном осаждении Dy^{3+} . В то же время, при использовании АВ-17-8 в ОН-форме уменьшение значения электропроводности незначительно, следовательно, осаждения не происходит, что, вероятно, является следствием образования плотного поверхностного осадка на зернах анионита, который плохо отслаивается и препятствует дальнейшему протеканию ионного обмена. В результате было определено, что анионообменное осаждение прекурсора следует вести при капельной подаче 0,25 М смеси растворов $Dy(NO_3)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении $Dy:Fe=3:5$, к полуторному молярному избытку АВ-17-8 в карбонатной форме в течение 40 мин. Капельная подача реагентов обеспечивает постоянное значение уровня pH системы и способствует устранению локального пересыщения при осаждении прекурсора.

ИК-спектроскопическое исследование образцов $Dy_2(CO_3)_3$, $Fe(OH)_3$ и прекурсора $Dy_3Fe_5O_{12}$ показало, что прекурсор является продуктом совместного осаждения рентгеноаморфных осадков $Dy_2(CO_3)_3$ и $Fe(OH)_3$, который нельзя рассматривать как механическую смесь двух веществ. Этот продукт представляет собой наноструктурированную рентгеноаморфную систему, что подтверждается результатами ПЭМ (Рис. 1).

На основе литературных данных, выбрали температуру обжига прекурсора $850^\circ C$, время варьировали от 2 до 5 ч. По данным РФА (Рис. 2), при увеличении продолжительности обжига до 5 ч наблюдается возрастание интенсивности дифракционных пиков.

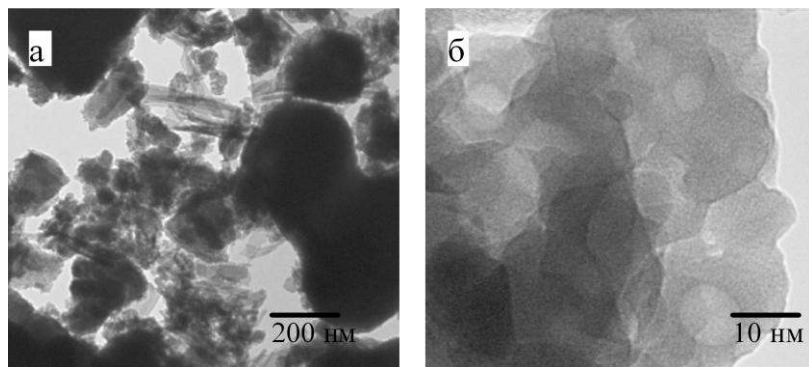


Рисунок 1. Микрофотографии ПЭМ прекурсора $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

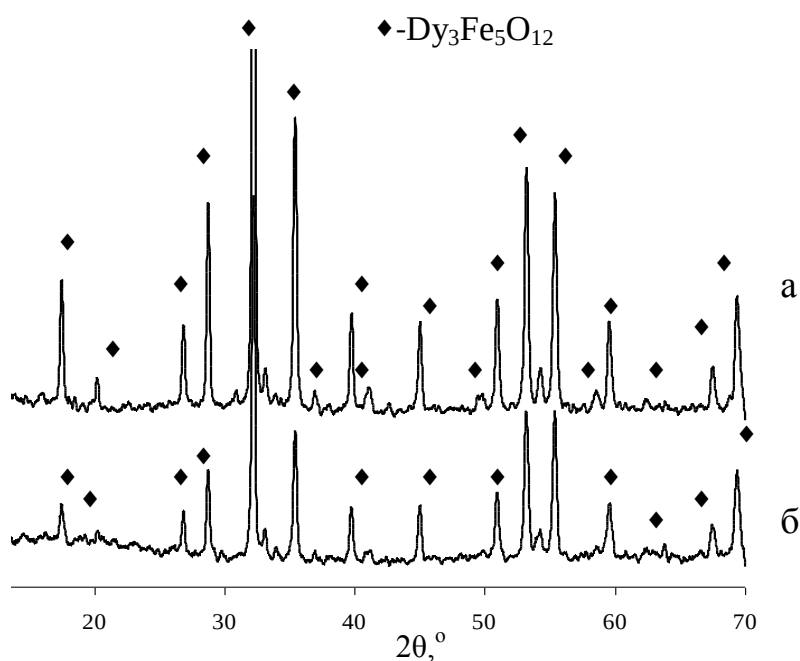


Рисунок 2. Рентгенограммы $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
(а - обжиг при 850 °С, 5ч; б - обжиг при 850 °С, 2ч)

Таким образом, было установлено, что для формирования $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ достаточно 2 ч выдержки при температуре не выше 850 °С. Стоит заметить, что анионообменный синтез прекурсоров в данном случае снижает температуру образования феррит-гранатов на 200-500 °С по сравнению с другими методами.

Таким образом, в результате выполнения проекта предложен уникальный метод анионообменного синтеза высокодисперсного оксидного соединения со структурой граната $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, заключающийся в осаждении прекурсора из сульфатно-нитратных растворов солей анионитом АВ–17-8 с последующим обжигом осадка при 850 °С.

Анионообменное осаждение прекурсора следует вести при капельной подаче 0,25 М смеси растворов $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении $\text{Dy}:\text{Fe}=3:5$, к полуторному молярному избытку АВ-17-8 в карбонатной форме в течение 40 мин.

Синтезированный порошок граната $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ может рассматриваться как исходный компонент для разработки миниатюрных магнитооптических устройств.

По результатам исследований в соответствии с государственным заданием опубликована статья: Пашков Г.Л., Евсевская Н.П., Линок Е.В., Пантелеева М.В., Бондаренко Г.Н. Анионообменный синтез наноразмерных порошков оксида диспрозия // Журнал Сибирского федерального университета. - Серия «Химия». – 2016. – Т. 9-№ 3. – С. 371–376.

ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ

ПРОЕКТЫ ПО ФЕДЕРАЛЬНЫМ ЦЕЛЕВЫМ ПРОГРАММАМ

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Проект «Создание основ технологии комплексной переработки биомассы березы с получением биотоплив, биологически активных веществ и функциональных материалов» (Соглашение от 05.06.2014г. № 14.607.21.0031, руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Разработаны технологические принципы комплексной переработки биомассы березы и проведена оптимизация процессов переработки древесины и коры березы в качественные глюкозные гидролизаты для ферментативного синтеза биоэтанола, микрокристаллическую целлюлозу, биологически активные сульфаты микрокристаллической целлюлозы, бетулин, ацетаты и пропионаты бетулина, органические и углеродные аэрогели, энтеросорбенты, нанопористые углеродные сорбенты, субериновые связующие для получения твердого биотоплива с улучшенными характеристиками.

Разработана техническая документация для модернизации опытной установки по комплексной переработке древесины и коры березы. На модернизированной установке наработаны опытные партии базовых продуктов из древесины и коры березы, проведены их исследовательские испытания.

Разработан технологический лабораторный регламент комплексной переработки биомассы березы, проект ТЗ на выполнение ОТР по теме проекта, ТЭО разработки, технические требования и предложения по разработке и производству продукции.

За счет внебюджетных средств осуществлена модернизация опытной установки, проведены пуско-наладочные работы, выполнена оценка результатов ПНИ, проведены маркетинговые исследования и разработан бизнес-план.

Проект «Разработка мультиплексных электрохимических сенсорных систем на основе наночастиц благородных металлов и ДНК-аптамеров для диагностики рака легкого» (Соглашение от 05.08.2014 г. № 14.604.21.0105) руководитель к.х.н. А.С. Замай

Разработаны молекулярные биосенсоры, нанобиосенсоры путем модификации коллоидных частиц золота ДНК-аптамерами. Произведена оценка молекулярных биосенсоров (графитовых электродов, модифицированных наночастицами золота и ДНК-аптамерами) и нанобиосенсоров, используемых для получения электрохимических биочипов. Установлено влияние иммобилизации ДНК-аптамеров на оптические свойства, агрегативную устойчивость золь и электрохимическое поведение наночастиц. Получены высокоспецифичные пулы ДНК-аптамеров к нативным белкам-биомаркерам рака легкого, традиционно используемым для диагностики рака легкого – цитокератину CYFRA 21-1, фактору клеточной адгезии ЕpCAM, рецептору урокиназы PLAUR, ингибитору рецептора лимфолейкоза LIFR,

предшественнику гастрин-релизинг пептида ProGRP, раково-эмбриональному антигену СЕА. Секвенированы пулы ДНК-аптамеров к белкам-биомаркерам онкологических заболеваний (цитокерататинам, молекулам эпителиально-клеточной адгезии ЕpCAM, рецептору урокиназы PLAUR, ингибитору рецептора лимфолейкоза LIFR, предшественнику гастрин-релизинг пептида ProGRP, раково-эмбриональному антигену СЕА) и проанализированы ДНК-последовательности всех пулов. Наиболее характерные последовательности ДНК-олигонуклеотидов синтезированы для создания на их основе электрохимических сенсоров. Разработан перечень новых белков-биомаркеров рака легкого и соответствующих высокоспецифичных и высокоаффинных синтетических аналогов антител (ДНК-аптамеров). Разработана методика определения концентрации белков-биомаркеров рака легкого в образцах крови онкобольных с помощью мультиплексной электрохимической сенсорной системы. Разработано методическое и программное обеспечение для компьютерной обработки и анализа результатов измерений.

Проект «Разработка технических решений по методам получения высокостойких полимер-наноуглеродных композиционных материалов и проведение испытаний их характеристик» (договор ИК СО РАН от 18.09.2014 № 101-з/14)

руководитель к.ф.-м.н. Селютин Г.Е.

Проведены исследования методов получения высокостойких полимерных нанотрубок композиционных материалов (ПНКМ) с использованием механоактивации, введением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в матрицу СВМПЭ с использованием ультразвука. Использование метода механоактивации позволяет получить ПНКМ с высокой проводимостью. Проводимость растет с увеличением содержания МУНТ и падении прочностных характеристик ПНКМ при содержании МУНТ более 5%.

ПНКМ с высокой диэлектрической проницаемостью были получены введением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в матрицу СВМПЭ с использованием ультразвука интенсивностью до 70 Вт/см^2 в среде высококипящих органических растворителей в диапазоне температур от 130 до 180°C . Показано, что при введении МУНТ в СВМПЭ величина диэлектрической проницаемости, тангенс потерь, проводимость полученных образцов зависит от концентрации МУНТ, времени экспозиции, интенсивности ультразвуковых колебаний и температуры. Установлено, что увеличение времени ультразвукового воздействия с 30 до 40 минут позволяет при 4% содержании МУНТ уменьшить тангенс потерь с $2 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-3}$. При этом действительная часть диэлектрической проницаемости, измеренной на частоте 2.7 ГГц остается близкой к 10, что более чем в четыре раза превышает диэлектрическую проницаемость чистого СВМПЭ. С увеличением содержания МУНТ более 8% диэлектрические потери возрастают до значений выше 10^{-2} , что указывает на наличие в матрице СВМПЭ агрегатов МУНТ. Действительная часть проводимости при этом растет и, таким образом, могут быть получены ПНКМ, пригодные для использования в качестве антистатических материалов.

Из дифрактограмм полученных образцов следует, что с увеличением времени ультразвуковой обработки уменьшается доля слабоаморфизованной части СВМПЭ, возрастает область когерентного рассеяния с 200 до 310 Å. При этом проявляется текстура СВМПЭ и наблюдается рост кристаллической составляющей.

По величине неупругой деформации ПНКМ является материалом с высоким демпфированием. Коэффициент поглощения колебаний в амплитудно-независимой области близок к 0.75. При этом величина коэффициента поглощения колебаний слабо зависит от содержания МУНТ.

Введение МУНТ приводит к увеличению стойкости ПНКМ к воздействию ультрафиолетового облучения. Так, например, уже 5% содержания МУНТ приводит к увеличению стойкости к ультрафиолетовому облучению почти на порядок.

Работы завершены разработкой технологического регламента и передачей разработки на действующие предприятия, в том числе, на Красноярский радиозавод.

Проект № 14-13-00289. Влияние состава и строения ценосфер и ферросфер системы $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ на селективную проницаемость гелия и каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана № гос. рег. 114103040055

Руководитель д.х.н., проф. Анишиц А.Г.

Для установления основных стадий маршрутов образования ценосфер разных морфологических типов выполнено SEM-EDS исследование состава индивидуальных глобул разного строения. Показано, что с увеличением концентрации Al_2O_3 строение глобул размером 50–63 мкм, выделенных из зол от сжигания экибастузского угля, монотонно изменяется. В интервале концентраций Al_2O_3 25–42 мас. % наблюдается кольцевая структура глобул, в которой с ростом содержания Al_2O_3 от 43 до 46 мас. % появляются отдельные крупные полости, а при концентрации Al_2O_3 46–48 мас. % частицы приобретают сетчатое строение. Для обоих типов глобул характерна неоднородная по составу оболочка фрагментарного строения. Брутто-составы ценосфер кольцевой структуры расположены в области составов иллита, идентифицированного в углях, а глобул сетчатого строения – в области состава метакаолинита, являющегося продуктом термопревращения каолинита. Структурообразующим прекурсором глобул кольцевой структуры является иллит, а каолинит – ценосфер сетчатого строения. Показано, что наноразмерная 30–50 нм пленка, локализованная на поверхности стеклокристаллической оболочки ценосфер, не влияет на их диффузионные свойства в отношении гелия, водорода и неона.

Установлено, что алюмосиликатный состав глобул микронных размеров характеризуется общей зависимостью $\text{SiO}_2 = f(\text{Al}_2\text{O}_3)$, которая описывается линейным уравнением регрессии $[\text{SiO}_2] = 95.06 - 1.06 [\text{Al}_2\text{O}_3]$ с высоким значением коэффициента корреляции $r = -0.96$. Наблюдается близость составов микросфер к составам иллита, идентифицированного в углях. Среди исследуемых частиц не обнаружено глобул с составом, соответствующим каолиниту. Показано, что в интервале концентраций Al_2O_3 9–38 мас. % составы индивидуальных глобул микронных размеров и составы локальных участков оболочки ценосфер с тонкой оболочкой кольцевой структуры размером 50–63 мкм описываются общим уравнением регрессии $[\text{SiO}_2] = 95.23 - 1.07 [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $r = -0.96$. Наблюдаемое совпадение функциональной зависимости взаимосвязи составов индивидуальных глобул микронных размеров и локальных участков оболочки ценосфер позволяет сделать вывод, что формирование неоднородной оболочки ценосфер происходит в результате коалесценции микрокапель расплава дисперсных кристаллитов иллита на внутренней поверхности полости углеродной матрицы в процессе сжигания исходного угля. Фрагментарное строение оболочки кольцевой структуры позволяет объяснить наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер по сравнению с силикатными стеклами,

полученными из гомогенных расплавов, при 280°C в отношении гелия в 5–24 раза, а водорода – в 13–71 раз.

Разработаны методики получения молекулярных компьютерных моделей, пригодных для получения моделей силикатных стекол с корректной геометрией свободного пространства и моделирования диффузионных процессов в них. На примере кварцевого стекла показано хорошее совпадение численных результатов моделирования с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Впервые определено содержание ферросфер разного типа и выполнено систематическое SEM–EDS исследование брутто-состава полированных срезов однородных индивидуальных глобул блочного и дендритного строения фракций ферросфер E(71.3), B1(78.4), S1MF(93.5) и S1MF(95.2), выделенных из летучих зол типа S, FS, CS, FCS от сжигания углей Экибастузского, Тугнуйского бассейнов и Березовского разреза Канско-Ачинского бассейна соответственно. Изучен состав локальных участков глобул смешанного типа, включающих два структурных фрагмента фракций ферросфер B1(78.4) и S1MF(93.5).

Установлено, что содержание глобул разного строения сильно отличается в изученных фракциях. В частности, фракции E(71.3) и B1(78.4) содержат 71 и 63 % дендритных, и 10 и 14 % блочных глобул соответственно. В то время как содержание дендритных глобул во фракциях S1MF(93.5) и S1MF(95.2) составляет только 15 и 17 %, а блочных – 58 и 65 % соответственно. Показано, что, несмотря на структурную однородность, состав локальных участков всех глобул меняется в достаточно широких пределах. Определены функциональные зависимости взаимосвязи макрокомпонентов брутто-состава $(\text{CaO}+\text{MgO}) = f(\text{FeO})$, $\text{SiO}_2 = f(\text{FeO})$, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}) = f(\text{FeO})$ для ферросфер блочного и дендритного строения. Зависимости $(\text{CaO}+\text{MgO}) = f(\text{FeO})$ и $\text{SiO}_2 = f(\text{FeO})$ для обоих типов глобул описываются однотипными уравнениями регрессии с близкими значениями коэффициентов. Зависимость $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}) = f(\text{FeO})$ для глобул блочного типа представлена несколькими параллельными трендами, в то время как для дендритных глобул имеет секторальный характер. Наблюдается также заметное изменение плотности частиц, состав которых удовлетворяет уравнениям регрессии: I. $[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}] = 40.44 - 0.41 [\text{FeO}]$ и II. $[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}] = 30.47 - 0.32 [\text{FeO}]$. При высоких концентрациях FeO больше 65 мас.% состав большинства глобул описывается первым уравнением, а в области концентраций меньше 58 мас.% FeO – вторым. Основная же часть блочных частиц сосредоточена в области концентраций FeO больше 60 мас.%, а в области меньше 55 мас.% обнаружены лишь единичные глобулы.

Для определения характера влияния дисперсных частиц на строение исследованных ферросфер проведен анализ состава микронных (1–2.5 мкм) алюмосиликатных глобул, полученных при сжигании экибастузских углей и глобул блочного и дендритного строения всех фракций в тройной системе FeO–SiO₂–Al₂O₃. Установлено, что состав глобул блочного и дендритного типа локализован в трех разных секторах. В первом секторе локализованы ферросферы блочного строения и микронные алюмосиликатные глобулы с содержанием Al₂O₃ 10–20 мас.%, образованные при растворении дисперсных частиц кварца в расплаве иллита. Во

втором секторе локализована подавляющая часть как ферросфер дендритного строения, так и глобул микронного размера с концентрацией Al_2O_3 20–30 мас.%, образованных из иллита. В третьем секторе сосредоточены глобулы блочного строения и существенная часть глобул микронного размера с содержанием Al_2O_3 30–38 мас.%, соответствующих составу полевого шпата. Локализация ферросфер разного строения в секторах, соответствующих разному составу микронных глобул, позволяет утверждать, что строение ферросфер двух типов определяется частотой включения микрокапель расплава определенного минерального прекурсора в состав железосиликатной основы в процессе формирования ферросфер в пористой структуре углеродной матрицы.

На основании полученных результатов и литературных данных можно сформулировать основные стадии образования глобул блочного и дендритного строения:

1. Образование ферросфер происходит в пористой структуре углеродной матрицы за счет взаимодействия диспергированных частиц $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ и FeO , являющихся продуктами превращения пирита и сидерита с мелкокристаллическим кварцем и тонкодисперсными продуктами термохимического превращения Al , Fe , Mg , Ca -гуматов и алюмосиликатных минералов.

2. При глубокой степени окисления FeS система FeS-FeO-SiO_2 переходит в систему FeO-SiO_2 и железосиликатная оксидная основа ферросфер теряет свою взаимосвязь с природой первичного прекурсора – пирита или сидерита. Отличие проявляется лишь в примесном содержании MnO , характерном для исходного сидерита или остаточной концентрации серы из пирита. Формирование глобул блочного строения происходит с участием микрокапель расплава полевого шпата или обогащенного SiO_2 расплава иллита.

3. Согласно диаграмме состояния системы $\text{FeO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ повышение окислительного потенциала и снижение концентрации FeO в глобуле до 55–60 мас.%, а в локальных участках ниже 80–85 мас.% приводит к увеличению доли стеклофазы, и делает невозможным формирование блочной структуры кристаллитов магнетита. Это приводит к исчезновению глобул блочного строения с концентрацией FeO ниже 55 мас.% и образованию на их железосиликатной основе дендритных глобул за счет дополнительного включения в их состав аморфных продуктов разложения Al , Fe , Mg -гуматов и/или алюмосиликатных минералов структуры иллита.

4. Формирование дендритных глобул в широком интервале концентраций FeO происходит на основе достаточно однородной железосиликатной составляющей, которая исключает возможность формирования крупных блоков кристаллитов Fe_3O_4 . В образовании такой основы могут участвовать дисперсные фрагменты SiO_2 и FeO , образующегося из сидерита и глубоко окисленного пирротита. Высокая частота включения микрокапель расплава внутренних алюмосиликатных минералов структуры иллита в итоге определяет состав локальных участков, брутто-состав глобул, их строение и сектор локализации в системе $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5. Формирование глобул смешанной структуры происходит при коалесценции расплавов фрагментов, сформированных на соседних участках пористой структуры углеродной матрицы. На этих глобулах наиболее четко проявляется формирование одинаковой железосиликатной основы из двух разных прекурсоров, а также формирование крупнокристаллической дендритной структуры на основе блочной в интервале концентраций FeO , соответствующем исчезновению блочных глобул.

Для установления взаимосвязи состава и каталитических свойств ферритов кальция получены катализаторы системы $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, определен фазовый состав образцов и удельные скорости образования продуктов (C_2H_6 , CO и CO_2) окислительного превращения метана. Установлены три области формирования двухфазных каталитических систем: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$, $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-CaO}$. В каждой области составов показано монотонное изменение концентрации фаз при снижении общего содержания Fe_2O_3 . Максимальные скорости образования C_2H_6 , CO_2 и CO наблюдаются в системе $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-CaO}$. В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ при концентрации Fe_2O_3 85–95 мас. % наблюдаются одинаковые скорости образования C_2H_6 и CO_2 на фоне низких скоростей образования CO . Постоянство удельных скоростей образования C_2H_6 и CO_2 при изменении содержания фаз Fe_2O_3 и CaFe_2O_4 в интервале 82–42 и 18–58 мас.% можно объяснить формированием структуры типа «ядро–оболочка», в которой высокоактивная, неселективная фаза Fe_2O_3 выступает в качестве ядра и не доступна для реакционной смеси. Каталитические свойства такой системы определяются высокоселективной, но низкоактивной фазой CaFe_2O_4 , являющейся оболочкой. Эта часть системы $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ полностью моделирует строение «ядро–оболочка» пластинчатых глобул и высокую селективность образования C_2H_6 (42–52%), характерную для фракций с высоким содержанием пластинчатых глобул.

Проект № 14-17-00280. Изучение наноразмерной «стереохимии» границы сульфид металла–водный раствор как путь к новым флотационным и гидрометаллургическим процессам переработки сырья цветных и благородных металлов

№ гос. рег. 114101670008

Руководитель д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Изучены методические проблемы получения, визуализации и исследования поверхностных нанопузырьков на гидрофобных поверхностях, в том числе выбора кантилевера и зонда в атомно-силовой микроскопии и спектроскопии, реагентов, способствующих генерации нанопузырьков. Опробован и признан очень перспективным способ контактирования «теплой» подложки и «холодной» воды (Н.Ап, et al., 2016), что вызывает образование поверхностных нанопузырьков, в том числе на сульфидных минералах, особенно совместно с действием собирателей. Показано, что в условиях ожидаемого образования нанопузырьков растет гидрофобность поверхности и флотируемость сульфидов в безреагентном режиме.

Установлено, что уменьшение гидрофобности и низкое флотационное извлечение сульфидов обусловлено как положительным зарядом, так и высокими

концентрациями ультрадисперсных гидрофильных частиц серпентина (в Кингашской руде) и «нанолисточков» бруситоподобной фазы, образующихся при эксфолиации валлериита (в норильской медистой руде), осаждающихся на поверхности сульфидных минералов. Спектроскопические исследования валлериита показали, что сульфидные и гидроксидные слои «перемешаны», сульфидная фаза существенно окислена и разупорядочена на большую глубину, а окисленное железо образует собственные поверхностные структуры, а не входит в слои брусита.

Найдены условия и разработаны методики получения стабильных коллоидных растворов наночастиц дибутилдитиофосфатов меди и свинца. На агрегативную устойчивость гидрозолей в наибольшей степени, как и в случае нерастворимых ксантогенатов, влияет молярное отношение ионов металла и дибутилдитиофосфат-ионов, а также температура процесса. Более стабильны дисперсии, полученные при избытке лиганда, с типичным дзета-потенциалом -60 мВ – -30 мВ. В оптимальных условиях формируются частицы дибутилдитио-фосфата меди диаметром 40 - 50 нм, а дибутилдитиофосфат свинца образует более крупные частицы с гидродинамическим диаметром более 200 нм.

Показано, что смешение растворов сульфата меди и сульфида натрия может быть использовано как простой способ получения гидрозолей сульфидов меди, устойчивых при концентрациях до 10 мМ при небольшом избытке сульфид-ионов. Золи содержат однородные отрицательно заряженные (типичный дзета-потенциал -40 мВ) частицы сульфида меди (I) диаметром около 5 нм и гидродинамическим диаметром порядка 20 нм. Изучение *in situ* методами XANES и EXAFS Cu K-края, показывает, что при отношении выше 1.5 основным стабильным во времени продуктом является ковеллин CuS. Изучено влияние осаждения наночастиц сульфида меди, ксантогенатов меди и свинца на свойства поверхности минералов и проведены поисковые эксперименты по возможному применению их как коллекторов и активаторов флотации.

С помощью фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий, рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что приповерхностная область сульфидной фазы халькопирита, пирита, пирротина при окислении на воздухе и в водных растворах имеет «слоистую» структуру, состоящую из обогащенного серой и содержащего полисульфидные анионы поверхностного слоя; металлдефицитного слоя толщиной до десятков нм с высокой концентрацией дисульфидных анионов; протяженной, до сотен нм высокодефектной областью с небольшими нарушениями стехиометрии. Методом DFT+U на примере халькопирита найдены наиболее устойчивые дефектные конфигурации в этих слоях. Предложен механизм, с новых позиций объясняющий образование «слоистой» металлдефицитной поверхности и окислительного выщелачивания халькогенидов металлов.

Проект № 16-13-10326. Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов
№ гос. рег. АААА-А16-116051810087-2
Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Разработаны усовершенствованные методы выделения растворимых органосольвентных лигнинов путем пероксидного окисления древесины осины, пихты, березы в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 , а также экстракцией древесины сверхкритическим этанолом. Методом гелепроникающей хроматографии определены молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение образцов этаноллигнина, выделенных из древесины осины и пихты.

Изучены кинетические закономерности и проведена экспериментальная и математическая оптимизация процессов пероксидного фракционирования древесины пихты, осины и березы на растворимый лигнин и целлюлозу, осуществляемых в мягких условиях в среде уксусная кислота – вода с участием катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 . Впервые изучена кинетика удаления лигнина из древесины пихты в среде H_2O_2 – CH_3COOH – H_2O – катализатор TiO_2 в интервале температур 70 – 100 °С. Достаточно высокая величина энергии активации свидетельствует об отсутствии значительных внешнедиффузионных ограничений при используемых условиях пероксидной делигнификации древесины пихты в присутствии суспензии катализатора TiO_2 . Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие эффективное фракционирование древесины пихты на целлюлозу и растворимый органосольвентный лигнин. Методами РФА, ИКС, ^{13}C ЯМР твердого тела установлено, что целлюлоза, полученная пероксидной делигнификацией древесины пихты с катализатором TiO_2 (1 вес. %) в мягких условиях, имеет строение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ).

Разработан «зеленый» метод получения биологически активных сульфатов микрокристаллической целлюлозы из древесины осины, основанный на пероксидном фракционировании древесины на растворимый лигнин и МКЦ в присутствии катализатора TiO_2 с последующим сульфатированием МКЦ коррозионно не активной и нетоксичной смесью сульфаминовой кислоты с основным катализатором – мочевиной в среде диглима.

Предложен интегрированный гетерогенно-каталитический процесс комплексной переработки биомассы древесины березы (biorefinery) с получением ксилозы, чистой целлюлозы, глюкозы, биоэтанола и жидких углеводородов, включающий в качестве ключевой стадии пероксидное каталитическое фракционирование предгидролизованной древесины на растворимый лигнин и МКЦ. Для всех стадий интегрированного процесса осуществлен подбор твердых катализаторов.

Установлено, что выход ароматических альдегидов (ванилин, ацетованилин, ванилиновая кислота) в процессе аэробного окисления нативного лигнина древесины пихты в водно-щелочной среде в присутствии катализатора $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в 2–3 раза выше, чем при окислении этаноллигнина пихты.

Установлена возможность эффективной деполимеризации нативного лигнина древесины осины в среде сверхкритического этанола при температурах 280-300 °С. Наиболее высокая конверсия лигнина (74 % вес.) достигнута при температуре 280 °С, максимальный выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов (42 % вес.) – при температуре 300 °С. Методом ГХ-МС установлено, что увеличение температуры процесса с 280 до 300 °С приводит к росту в образующихся жидких продуктах относительного содержания метоксифенолов в 1,6 раза и метоксибензолов в 2,3 раза. Дальнейшее повышение температуры до 400 °С не приводит к существенному изменению состава продуктов.

Установлено, что введение молибдена в состав ранее изученных катализаторов NiCu/SiO₂ увеличивает конверсию ацетонлигнина древесины осины в сверхкритическом бутаноле до 93 % вес. и выход жидких гексанрастворимых продуктов в 2,4 раза (до 55 % вес.) при температуре 300 °С и давлении около 5 МПа. Результаты исследования гексанрастворимых продуктов методом ГХ-МС показали, что они состоят из кислородсодержащих соединений, таких как фенолы, сложные эфиры карбоновых кислот, метоксибензолы. Фракции жидких продуктов, растворимые в диэтиловом эфире и ацетоне преимущественно состоят из нелетучих веществ, что осложняет их анализ методом ГХ-МС. По данным ¹³C ЯМР-спектроскопии эти жидкие продукты содержат меньше метоксильных групп по сравнению с исходным лигнином, причем это изменение происходит за счет удаления одной метоксильной группы в синрингильных звеньях.

Получены данные о влиянии массового содержания лигнина в смеси танина с формальдегидом (X_1) и pH реакционного раствора (X_2) на значения параметров пористой структуры получаемых органических лигнин-танин-формальдегидных (ЛТФ) аэрогелей. Установлено, что величина pH и содержание лигнина в реакционной смеси оказывают значительное влияние как на физические характеристики аэрогелей (цвет, степень усадки, упругость, механическая прочность), так и на параметры их пористой структуры. Получены математические модели, связывающие зависимость основных исходных переменных X_1 и X_2 с прогнозируемыми условиями достижения максимальных значений удельной поверхности, общего объема пор в органических ЛТФ-аэрогелях. Предложено путем изменения соотношения компонентов в реакционной смеси и величины pH регулировать структуру и свойства получаемых органических ЛТФ-аэрогелей.

Проект № 16-43-240505 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД) Двойные перовскиты редкоземельных металлов: влияние структурного разупорядочения на физико-химические свойства

№ гос. рег. АААА-А16-116110910054-7

Руководитель к.х.н. С.Н. Верещагин

Синтезированы двойные кобальтиты $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{CoO}_{(3-d)}$ ($x = 0.1-0.5$) с упорядоченным и разупорядоченным распределением катионов Sr/Gd по кристаллографическим позициям, уточнена их кристаллическая структура. Для состава $\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CoO}_{(3-d)}$ детально изучено фазовое поведение вблизи точки перехода порядок-беспорядок в зависимости от температуры и давления кислорода. Синтезирована фаза ряда Радделсдена-Поппера $\text{AO}(\text{ABO}_3)_2$ с составом $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Co}_2\text{O}_{(7-d)}$, не описанная ранее в литературе, расшифрована ее структура. Определены области существования упорядоченного и разупорядоченного состояний перовскита и его разложения на $(\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Co}_2\text{O}_{(7-d)}$ и CoO. В режимах FC и ZFC исследовано поведение магнитной восприимчивости, получены полевые зависимости синтезированных составов при различных температурах. Выявлены отличия в магнитных свойствах для упорядоченных и разупорядоченных образцов и исследовано изменение магнитных свойств с изменением уровня допирования.

Проект № 16-43-243078 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД) Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами

№ гос. рег. АААА-А16-116111810014-9

Руководитель к.х.н. В.В. Верпекин

Проект направлен на выявление закономерностей протекания реакции Соногаширы с участием циклопентадиенилкарбонилиодида железа и пиридилацетиленов.

В процессе работы показано, что:

1) реакция $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ с триметилсилил(пиридил)ацетиленами (1,5 эквивалента) в присутствии тетрабутиламмония фторида (ТВАФ, 1,5 эквивалента) в качестве основания, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (10 моль%) и иодида меди (12 моль%) как катализаторов, в тетрагидрофуране (ТГФ) при 50°C приводят к образованию классических продуктов сочетания Соногаширы, а именно 2- и 4-пиридилэтильных комплексов железа $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ (1) и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-(4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ (2).

2) взаимодействие 2-этинилпиридина и $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeI}$ с использованием $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, CuI и диизопропиламина в ТГФ при 60°C не приводит к образованию комплекса 1. Вместо этого получен биядерный комплекс $[\text{Cr}(\text{CO})\text{Fe}\{\mu^2-\eta^1(\text{C}\alpha):\eta^1(\text{C}\alpha)-\kappa^1(\text{N})-\text{C}\alpha=\text{C}\beta(\text{H})(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}(\mu-\text{CO})\text{PdI}]$ (3), выход которого может быть увеличен при использовании эквимольного количества PdCl_2 и проведении реакции в чистом диизопропилаmine.

Таким образом, установлено, что Pd/Cu-катализируемые реакции сочетания между цикlopентадиенилкарбонилиодидом железа и пиридилацетиленами могут протекать по разным направлениям в зависимости от природы реагентов и условий проведения реакций. Основываясь на полученных результатах и общих представлениях о реакции Соногаширы, предложены возможные механизмы образования комплексов 1-3.

Проект № 16-43-242083 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД) Создание фундаментальных основ «зеленых» методов получения из биомассы лиственницы физиологически активных и наноструктурированных функциональных материалов, нанобиокомпозитных удобрений

№ гос. рег.: 01201452454.

Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Методами КР, РФА, РЭМ и АСМ изучены сульфаты арабиногалактана (АГ), полученные новым способом – сульфатированием АГ из древесины лиственницы смесью сульфаминовая кислота – мочевины в среде диоксана. Введение сульфатных групп в структуру полисахарида подтверждено появлением в КР-спектрах новых полос поглощения, характерных для колебаний связей сульфатной группы. Показано, что при сульфатировании АГ происходит изменение его морфологии и дальнейшая аморфизация структуры. В отличие от исходного АГ, преимущественно состоящего из сферических частиц размером от 10 до 90 мкм, сульфатированный АГ сформирован частицами различной формы с размерами 1–8 мкм.

Впервые осуществлен синтез водорастворимых медьсодержащих сульфатов арабиногалактана и производных сульфатов арабиногалактана с аминокислотами гистидином и аргинином. Изучен их состав и строение химическими и физико-химическими методами. Катионы Cu^{2+} в медьсодержащих полимерах находятся в виде октаэдрических комплексов изолированных ионов и в виде частично упорядоченных солеподобных соединений. Соотношение изолированных и обменносвязанных ионов Cu^{2+} можно регулировать путем вариации содержания меди в сульфате арабиногалактана.

В производных сульфатированного арабиногалактана с аминокислотами в качестве аниона выступает арабиногалактан-сульфат-ион, а в качестве катиона – протонированные формы гистидина и аргинина. Причем в производном гистидина протонированию подвергаются аминогруппа и атом азота имидазольной группы, а в производном аргинина – аминогруппа и гуанидиновая группа.

Предложен новый способ выделения биологически активных дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы, основанный на использовании водно-этанольной экстракции мехактивированной древесины.

Установлена возможность использования полифенольных соединений, выделенных из коры лиственницы, для синтеза пористых органических и углеродных аэрогелей. Изучены текстурные и адсорбционные свойства аэрогелей.

Показана принципиальная возможность фракционирования древесины лиственницы на арабиногалактан, микрокристаллическую целлюлозу и растворимый

лигнин с использованием «зеленых» реагентов, а также синтеза нанобиокомпозитных удобрений на основе коры лиственницы.

Проект № 16-33-00043 Экспериментальное обоснование основных закономерностей ионообменного метода синтеза нанопорошков соединений со структурой граната

№ гос. рег. АААА-А16-116020210163-5

Руководитель м.н.с. Е.В. Линок

В проекте определены закономерности образования и подобраны условия синтеза сложных оксидных систем со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Fe_{4,58}In_{0,42}O_{12}$. Синтез осуществляли путём анионообменного осаждения металлов из растворов их солей в присутствии анионообменной смолы и последующего обжига полученных прекурсоров при заданной температуре. Данный способ позволяет снизить температуру кристаллизации гранатов по сравнению с традиционным твердофазным синтезом с 1100-1300 °С до 700-900 °С вследствие более высокой реакционной способности гидроксидных прекурсоров в отличие от оксидных систем. Частицы образцов имеют средние размеры порядка 100 нм.

Найдены условия анионообменного осаждения с использованием анионитов АВ-17-8 и А300, которые обеспечивают практически полный (не менее 98 %) переход ионов металлов в осадок. Определено, что частицы прекурсоров однородны по составу: локальных областей с изменением концентрации не наблюдается вплоть до субмикронного уровня и соответствуют стехиометрии фазы конечного продукта (граната).

Исследовано влияние концентрации и природы аниона исходных растворов, способа подачи реагентов, количества анионита, температуры и времени на процесс осаждения, состав и морфологию продуктов. Прекурсоры и конечные продукты охарактеризованы комплексом современных физических методов.

Проект № 16-33-00094 Синтез, установление строения и интерпретация ЯМР спектров новых адамантильных и трет-бутильных производных 1,3– 1,4-дигидроскинафталинов и их таутомерных форм

№ гос. рег. АААА-А16-116021110026-1

Руководитель к.х.н. И.В. Петерсон

Реакция алкилирования 1-адамантанолом 1,4-дигидроскинафталина (I) в трифторуксусной кислоте приводит к образованию стабильной дикетоформы 2-(1-адамантил)-2,3-дигидронафталин-1,4-диона (II). С помощью 1H ЯМР-спектроскопии изучена кинетика кето-енольной перегруппировки полученного дикетона II в 2-(1-адамантил)-1,4-дигидроскинафталин (III), который в последствие окисляется в 2-(1-адамантил)-1,4-нафтохинон (IV). В результате показано, что реакция протекает по псевдо-первому порядку по дикетону.

В свою очередь при алкилировании 1-адамантанолом 1,3-дигидроскинафталина (V) в среде уксусной и фосфорной кислоты также образуется стабильная

дикетоформа 4-(1-адамантил)-2,4-дигидронафталин-1,3-дион (VI). При его реакции в среде трифторуксусной кислоты и дейтерированного хлороформа непосредственно в ЯМР-ампуле было зафиксировано образование таутомера 4-(1-адамантил)-3-гидроксинафталин-1-она (VII). Для обоих дикетонов II и VI разработан способ получения их оксимов (IX и X).

Схемы получения вышеописанных соединений представлены на рисунке 1.

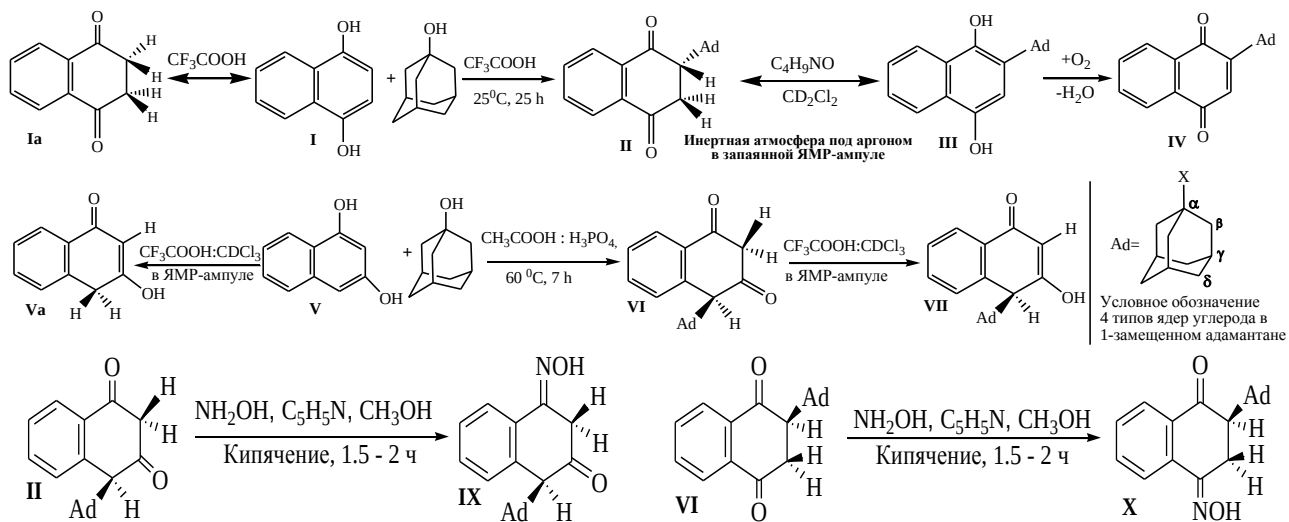


Рисунок 1.

Изучены особенности ^1H , ^{13}C и двумерных корреляционных ЯМР-спектров полученных соединений. Выявлены общие закономерности ЯМР-спектров адамантилированных дигидроксинафталинов.

Проект № 16-33-00578 Природа структурной чувствительности реакций разложения и окисления низших спиртов на платине

№ гос. рег. АААА-А16-116012610033-2

Руководитель к.х.н. С.С. Лалетина

В рамках данного проекта было проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния структуры поверхности платины на реакции каталитического разложения и окисления низших спиртов (метанола, этанола).

С помощью методов *in situ* РФЭС и ТПР были изучены механизмы реакций разложения и окисления этанола на атомно-гладкой поверхности монокристалла Pt(111). В результате исследования *in situ* РФЭС были получены зависимости состояния катализатора и состава адсорбционного слоя от температуры и состава реакционной смеси. В результате исследования методом ТПР были получены зависимости конверсии реагентов и селективности по основным продуктам от температуры. Методом СТМ изучена топология атомно-гладкой и высоко-дефектной поверхностей. (Экспериментальные исследования проведены к.х.н. Бухтияровым А.В. и к.ф.-м.н. Сараевым А.А. из Института катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск).

Методом функционала плотности изучена реакция дегидрирования метанола по механизму разрыва связи О-Н на нанокластере платины Pt₇₉, проведено сравнение

с идеальной поверхностью Pt(111). Найдено, что наиболее устойчивые комплексы образуются при адсорбции COH_x ($x=1-4$) частиц на низко-координированных атомах нанокластера Pt_{79} , при этом такой предпочтительности для атомов Н не обнаружено. Энергия адсорбции на вершинах и ребрах нанокластера Pt_{79} выше на 0,2–0,7 эВ, чем на высоко-координированных центрах регулярной поверхности Pt(111). Стабильность адсорбционных комплексов на поверхности нанокластера уменьшается от вершин к ребрам и затем к центру граней (111) нанокластера. В целом, тепловой эффект образования ключевого интермедиата CH_3O на кластере Pt_{79} становится нулевым, в отличие от эндотермического (0,5 эВ) на регулярной поверхности Pt(111). Экзотермический эффект всех остальных реакционных стадий, за исключением десорбции CO, на нанокластере увеличивается на ~0,2-0,5 эВ. Полученные результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями о повышении селективности образования CO при дегидрировании метанола на дефектных центрах поверхности платины.

Проект № 16-45-242048 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД) Теоретическое и экспериментальное обоснование управляемого формирования техногенных месторождений фильтрационного типа

№ гос. рег. АААА-А16-116112310033-2

Руководитель д.т.н. А.Г. Михайлов

Проведено теоретическое и экспериментальное изучение направленного селективного капиллярного выщелачивания и фильтрационной иммобилизации соединений полезных компонентов в массиве. Экспериментально применен принцип восходящего капиллярного движения флюидов в приповерхностной зоне аэрации массива. Обоснована управляемость массообменных процессов в массиве на основе направленности капиллярного подъема растворов в зоне аэрации массива. В ходе экспериментальных исследований были проведены исследования по кинетике подъема растворов по капиллярам в зависимости от составов самих растворов и воздействия таких факторов как температура, влажность, градиент давления. Была составлена математическая модель процесса массопереноса для условий восходящей капиллярной фильтрации раствора.

Получены зависимости скоростей капиллярного подъема продукционных растворов и установлена закономерность перераспределения контролируемых компонентов (соединений цветных металлов) по высоте экспериментального массива.

Проект № 16-43-242102 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД) Исследование реакционной способности полимерных компонентов древесины в процессах каталитического окисления в ванилин и гидролиза в левулиновую кислоту

№ гос. рег. АААА-А16-116112310034-9

Руководитель д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько

Цель работ по гранту в 2016 г. заключалась в исследовании кинетики окислительной деструкции хвойной древесины в щелочной среде, а также изучении ступенчатого каталитического окисления лигнина в ванилин для установления реакционной способности отдельных фракций нативного лигнина.

Установлены кинетические характеристики окисления пихтовой древесины в щелочной среде и сопоставлены с ранее изученной нами кинетикой окисления осиновой древесины. Показано, что неэкстрагированная пихтовая древесина реагирует с кислородом по вырожденно-разветвленному механизму, а проэкстрагированная пихтовая, также как и осиновая – по механизму неразветвленного цепного окисления. Предложено объяснение обнаруженного влияния экстрактивных веществ на механизм окисления.

Полученные результаты показывают, что реакционная способность полимерных компонентов хвойной древесины в процессах окисления в значительной степени обусловлена влиянием экстрактивных веществ на процесс. Сформулированные представления можно распространить на процесс окисления лигнинов хвойной древесины в ванилин: последний образуется по нецепному механизму окисления и, следовательно, предварительное удаление экстрактивных веществ может привести к росту выхода ванилина в процессах окисления.

Показано, что на начальных участках процесса окисления лигнина древесины селективность процесса, т.е. отношение количеств образовавшегося ванилина и прореагировавшего лигнина, может в полтора – два раза превышать выход ванилина, т.е. отношение количества образовавшегося ванилина к количеству лигнина в сырье. Впервые в мировой практике достигнуты селективности образования ванилина в расчете на растворившийся лигнин 33-36 %, что достоверно превышает показатели нитробензольного окисления нативного лигнина сосновой древесины (27 %). Ничего подобного в литературе по окислению нативных лигнинов в ароматические альдегиды нет.

Впервые показано, что в процессе окисления в ванилин нативный лигнин хвойных пород древесины по реакционной способности отчетливо разделяется на две примерно равные фракции: быстро окисляющаяся фракция дает ванилин, а медленно окисляющаяся фракция - нет.

Проведен поиск новых катализаторов процессов окисления хвойной древесины в ванилин и найден весьма активный металлокомплексный катализатор.

Полученные результаты послужат фундаментальной основой «третьей сырьевой революции» в истории промышленного производства ванилина: переходу от доминирующей в настоящее время глиоксалевой технологии к процессу окисления нативных лигнинов, т.е. технологиям «зеленой химии».

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук до 1 августа 2016 года являлся федеральным государственным бюджетным учреждением, некоммерческой научной организацией. С 01 августа 2016 г. в соответствии с Приказом Федерального агентства научных организаций (ФАНО) России от 21.02.2016 г. № 73 Институт реорганизован путем присоединения к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Федеральный исследовательский центр» Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) в качестве обособленного подразделения.

С 01 августа 2016 года Институт осуществляет свою деятельность в соответствии с Уставом ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденным Приказом ФАНО России от 8 июля 2016 года № 384 и Положением об Институте химии и химической технологии СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденном директором ФИЦ КНЦ СО РАН 01 августа 2016 г.

Научно-методическое руководство деятельностью Института осуществляет РАН в части формирования программы развития Института, формирования государственного задания Институту на оказание государственных услуг (выполнение работ) и осуществления оценки научной деятельности Института.

Институт обладает квалифицированными научными и инженерно-техническими кадрами. По состоянию на 01.01.2017 г. численность работников Института составляет 229 чел., в т.ч. 117 научных сотрудников, из них 1 чл.-корр. РАН, 15 докторов, 72 кандидата наук. В аспирантуре Института обучается за счет бюджетных средств 8 аспирантов.

Институт проводит фундаментальные исследования в соответствии с утвержденным планом научно-исследовательских работ, включающим 7 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).

До 1 августа 2016 г. в Институте действовал диссертационный совет по защите кандидатских и докторских диссертаций, а также аспирантура. С 01 августа аспирантура передана в ведение ФИЦ КНЦ СО РАН, а диссертационный совет закрыт в связи с реорганизацией Института с последующим его переоформлением на ФИЦ КНЦ СО РАН.

I. Международное сотрудничество

В 2016 г. ИХХТ СО РАН сотрудничал с зарубежными организациями и выполнял проекты по зарубежным грантам по следующим основным темам:

1. Совместные работы в рамках договора о сотрудничестве с Каталитическим исследовательским центром Мюнхенского Технического Университета по тематике: «Теоретические исследования кластеров и комплексов тяжелых металлов в катализе». Руководители: Prof. D. Rösch (Каталитический Исследовательский центр, Технический Университет Мюнхена), д.х.н. Наслузов В.А. (ИХХТ СО РАН)

2. МНО «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты» совместно с ИК СО РАН, СФУ, НЦНИ (Париж, Франция), Университетом Клода Бернара (Лион, Франция), Университетом Страсбурга (Страсбург, Франция).

Руководитель от ИХХТ СО РАН: д.х.н. Б.Н. Кузнецов

3. Проект «Переработка сельскохозяйственных и древесных отходов в ценные продукты» совместно с Университетом Нанси (Франция) в рамках программы сотрудничества Франции и России ARCUS (Проект Лотарингия-Россия 2).

Руководители: Prof. A.Celzar (Nancy-Universite) и проф. Б.Н. Кузнецов (ИХХТ СО РАН)

4. Меморандум о сотрудничестве с Институтом прикладной химии Чанчуньского отделения Китайской академии наук от 09.11.2015 г.

Руководитель от ИХХТ СО РАН: д.х.н. Кузьмин В.И.

5. Контракт на выполнение работ по теме «Комплексная переработка титановой руды методами высокоскоростной металлургии» с Горным предприятием Син Шен провинции Шаньдун (КНР) от 14.07.2015 г.

Руководитель от ИХХТ СО РАН: д.т.н. Парфенов О.Г.

6. Договор о сотрудничестве с ООО «Хуа Шен Шимо» (КНР) от 08.11.2016 г.

Руководитель от ИХХТ СО РАН: д.т.н. Парфенов О.Г.

Список сотрудников, выезжавших в заграникомандировки В 2016 Г.

№ №	Ф.И.О.	Должность, ученая степень	Страна, Организация	Сроки пребывания в коман- дировке
1.	Фоменко Е.В.	с.н.с., лаб. 2-2	Болгария, г. Елените Фонд науки и образования	24.06-02.07
2.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Тайвань, Каталитическое общество Тайваня	24.06-11.07

3.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Южная Корея Корейское федеральное общество науки и технологии	
4.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Китай, г. Пекин Даляньский институт химической физики	
5.	Шор Е.А.	уч. секретарь, к.х.н.	Китай, г. Пекин Даляньский институт химической физики	02.07-10.07
6.	Калякин С.Н.	с.н.с., лаб.2	Китай, г. Чанчунь Институт прикладной химии Чанчуньского отделения Китайской академии наук	09.08-19.08
7.	Михлин Ю.Л.	г.н.с., лаб.2	Южная Корея, г. Бусан Международное вакуумное общество	17.08-28.08
8.	Михлин Ю.Л.	г.н.с., лаб.2	Франция, г. Гренобль Европейская фабрика синхротронного излучения	30.08-08.09
9.	Романченко А.С.	н.с. лаб.2	Франция, г. Гренобль Европейская фабрика синхротронного излучения	30.08-08.09
10.	Лихацкий М.Н.	н.с. лаб.2	Франция, г. Гренобль Европейская фабрика синхротронного излучения	30.08-08.09
11.	Воробьев С.А.	м.н.с., лаб.2	Франция, г. Гренобль Европейская фабрика синхротронного излучения	30.08-08.09
12.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО “Хуа Шен Шимо”	02.11-13.11
13.	Селютин Г.Е.	в.н.с., лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО “Хуа Шен Шимо”	02.11-13.11
14.	Гаврилов Ю.Ю.	вед.технолог, лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО “Хуа Шен Шимо”	02.11-13.11

II. Связи с отраслевой и вузовской наукой

Договоры о сотрудничестве с ВУЗами

1. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и Сибирским государственным технологическим университетом № 129-н от 10.09.1997 г.
2. Договор о творческом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ГОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева» от 05.06.2007 г.
3. Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет» от 01.10.2007 г.

4. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и Институтом цветных металлов и материаловедения Сибирского Федерального университета № 1015/09 от 15.04.2009 г.

5. 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.

6. Договор о научном сотрудничестве между Красноярским Государственным Медицинским Университетом (КрасГМУ) им. проф. Войно-Ясенецкого и ИХХТ СО РАН от 12.02.2013 г.

Научно-образовательные центры

1. НОЦ «Поверхностные явления в процессах переработки сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе»

Сибирский федеральный университет (СФУ): Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Пашков Г.Л., д.т.н., профессор, член-корр. РАН

Штат НОЦ (количество привлекаемых преподавателей академической организации - 42 и преподавателей СФУ - 37) - 79 чел.

Специальности: 020100.62 (65,68) - химия, 130405.65 - обогащение, 150102.65 - металлургия цветных металлов, 210600.62 – нанотехнология

Специализация: Научные основы экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий химико-металлургических процессов

Количество специализирующихся студентов - 80

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 Института цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Брагин В.И., д.т.н., профессор

Специальность: *обогащение полезных ископаемых*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 2

Количество преподавателей из СФУ: 10

Количество специализирующихся студентов: 4-5 в год

4. Филиал кафедры химической технологии древесины

Сибирский государственный технологический университет (СибГТУ)

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 СибГТУ: 2

Количество специализирующихся студентов: 4-6 в год

5. Отделение кафедры “Металлургия цветных металлов” Института цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Пашков Г.Л., чл.-корр. РАН

Специальность, специализация: *металлургия цветных металлов, металлургия техногенных и вторичных ресурсов*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 1

Количество преподавателей из СФУ: 6

Количество специализирующихся студентов: 10-15 в год

Совместные научные лаборатории

1. Лаборатория микросферических функциональных материалов

Сибирский Федеральный университет: Институт фундаментальной подготовки

Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

Основные направления исследований: физикохимия и технология получения функциональных материалов на основе микросфер энергетических зол.

Количество студентов и аспирантов, принимающих участие в работе: 6

2. Совместная лаборатория с Красноярским государственным медицинским университетом им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого (договор от 07.05.2014 г.)

Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность на базовых и других кафедрах высших учебных заведений

№ п/п	Ф.И.О.	ВУЗ, должность	Деятельность
1.	Аншиц А.Г., зав. лаб. №2-2	зав. кафедрой химии ИФП СФУ	руководитель НОЦ ИХХТ СО РАН «Микросферические, наноструктурированные функциональные материалы в процессах добычи и переработки нефти и газа»
2.	Андриевский А.П., в.н.с.	профессор каф. подземной разработки полезных ископаемых СФУ (0,5 ст.)	
3.	Белоусов О.В., с.н.с.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	Термодинамика и кинетика (лекции (10 ч), практика(40 ч)), магистратура, курс 1
4.	Бурмакина Г.В., г.н.с.	профессор кафедры аналитической и органической химии	лекции по курсу «Актуальные задачи современной химии»,

		ИЦМиМ СФУ	магистратура «Современная химия и химическая безопасность», специалитет
5.	Вашлаев И.И., с.н.с.	ст. преподаватель кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ (0,25ст)	
6.	Евсевская Н.П., м.н.с.	инженер кафедры физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ	
7.	Калякин С.Н., с.н.с.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курс лекций: Ведение в химию окружающей среды, Химия окружающей среды, специалитет; Сорбционно- спектроскопические методы анализа, Химические сенсоры, магистратура
8.	Обухова А.В., н.с.	доцент, Институт нефти и газа СФУ	«Основы гетерогенного катализа и производства катализаторов» (лекции, практические и лабораторные занятия), бакалавриат, 3 курс. «Промышленный катализ» (лекции, практические и лабораторные занятия), магистратура, 1 курс
9.	Корниенко Г.В., с.н.с.	доцент на 0,5 ставки, кафедра химии и технологии органических соединений азота и экологической безопасности производства СибГАУ им.Решетнева	чтение лекций и лабораторный практикум по курсам “Технология основных производств”, “Рекуперация вторичных материалов промышленности”; курсовое и дипломное проектирование
10.	Кузнецов Б.Н., зав.лаб. 2-1	зав. кафедрой аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ; профессор СибГТУ	чтение лекций
11.	Кузнецов П.Н., в.н.с.	профессор Сибирского государственного технологического	«Технология синтетического жидкого топлива» (лекции,

		университета (Опорный университет СибГАУ)	практические занятия), 4 курс, бакалавриат
12.	Кузнецова С.А., г.н.с.	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	чтение лекций по курсу «Химия и технология древесины»
13.	Кузьмин В.И., зав.лаб. 2	доцент кафедры физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ	руководство работой студентов и аспирантов
14.	Михайлов А.Г., зав.лаб. 1	профессор кафедры открытой разработки полезных ископаемых Института горного дела, геологии и геотехнологий СФУ	чтение лекций
15.	Михлин Ю.Л., г.н.с.	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	руководство работой аспирантов
16.	Вашлаев И.И., с.н.с.	доцент кафедры горных машин Институт горного дела, геологии и геотехнологий СФУ	чтение лекций
17.	Пашков Г.Л., советник РАН, г.н.с.	профессор, ИЦМиМ СФУ	руководитель НОЦ ИХХТ СО РАН «Поверхностные явления в процессах переработки сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе»; руководитель Отделения кафедры “Металлургия цветных металлов” ИЦМиМ СФУ при ИХХТ СО РАН
18.	Рубайло А.И., зав.лаб. 2-6	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курс лекций и семинарский практикум по физическим методам исследования
19.	Тарабанько В.Е., зав.лаб. 2-4	профессор кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов Института нефти и газа СФУ	Лекционный курс физической и коллоидной химии, практические и лабораторные занятия, бакалавриат, 2 курс
20.	Усманова Н.Ф., н.с.	доцент кафедры обогащения полезных	чтение лекций

		ископаемых СФУ	
21.	Черняк М.Ю., с.н.с.	доцент кафедры экспериментальной физики и инновационных технологий СФУ	курс лекций Промышленные технологии и инновации. Бакалавриат (2 – 4 курсы)
22.	Чесноков Н.В., директор ИХХТ СО РАН	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	чтение лекций
23.	Шарыпов В.И., в.н.с.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	чтение лекций
24.	Шор Е.А., ученый секретарь ИХХТ СО РАН, с.н.с.	доцент кафедры физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ	руководство курсовыми и дипломными работами

III. Связи с научно-исследовательскими институтами

Институт имеет научные контакты и выполняет совместные исследования со следующими *институтами Сибирского отделения РАН*

- Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт горного дела (ИГД СО РАН, г. Новосибирск)
- Институтом прикладной и теоретической механики им. С.А. Христиановича (ИПТМ СО РАН г. Новосибирск)
- Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт вычислительной математики и математической геофизики (ИВМиМГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука (ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Новосибирский институт органической химии (НИОХ СО РАН г. Новосибирск)
- Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе (ИТ СО РАН, г. Новосибирск)
- Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского (ИрИХ СО РАН, г. Иркутск)
- Институтом геохимии им. А.П.Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск)
- Лимнологический институт (ЛИН СО РАН, г. Иркутск)

- Институт природных ресурсов, экологии и криологии (ИПРЭК СО РАН, г. Чита)
- Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ СО РАН, г. Омск)
- Геологическим Институтом (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ)
- Байкальским Институтом природопользования (БИП СО РАН, г. Улан-Удэ)
- Федеральный исследовательский центр угля и углехимии (ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово)
- Институт проблем нефти и газа (ИПНГ СО РАН, г. Якутск)
- Институт геологии алмаза и благородных металлов (ИГАБМ СО РАН, г. Якутск)
- Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов (ТувИКОПР СО РАН, г. Кызыл)
- Институт химии нефти (ИХН СО РАН, г. Томск)

Институтами РАН

- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, г. Москва)
- Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС, г. Москва)
- Институт физической химии (ИФХ РАН, г. Москва)
- Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН РАН, г. Москва)
- Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН, г. Москва)

Институтами Уральского отделения РАН

- Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого (ИГиГ, г. Екатеринбург)
- Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург)
- Институт экологии растений и животных (г. Екатеринбург)
- Институт химии твердого тела (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)
- Институт биологии (ИБ КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар)
- Институт геологии (ИГ КомиНЦ УрО РАН, г. Сыктывкар)

Институтами Дальневосточного отделения РАН

- Дальневосточный геологический институт (ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток)
- Институтом химии (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток)
- Институт вулканологии и сейсмологии (ИВиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский)
- Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина (ИТиГ, г. Хабаровск)
- Институт геологии и природопользования (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск)

- Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт (СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан)

Организациями Министерства здравоохранения РФ

- Гематологический научный центр (г. Москва)

III. Связи с промышленными предприятиями

Институт продолжает тесное взаимодействие с предприятиями профильных для Института отраслей промышленности, такими, как

- ОК «РУСАЛ» (г. Красноярск)
- ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
- ФГУП «Горно-химический комбинат» (г. Железногорск)
- ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского»
- ООО «Сибцветметинипроект» (г. Красноярск)
- ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод» (г. Ачинск)
- ООО «ТриАркМайнинг» (г. Москва)

IV. Деятельность Ученого Совета Института

Состав Ученого Совета Института утвержден Постановлениями СО РАН № 246 от 28.06.2012 г. и №16 от 24.01.2013 г., включает 18 человек.

В 2016 г. проведено 7 заседаний Совета.

На заседаниях совета рассматривались следующие основные вопросы:

- Рассмотрение проектов от ИХХТ СО РАН на конкурс проектов фундаментальных исследований СО РАН 2017-2020 гг.
- Утверждение планов НИР института
- Рассмотрение и утверждение отчетов о НИР по программам фундаментальных исследований СО РАН, по проектам Комплексной программы СО РАН, по грантам РНФ, РФФИ, по соглашениям в рамках Федеральной целевой программы
- Утверждение годового отчета Института
- Выдвижение работ сотрудников Института на конкурсы и премии различного уровня
- Утверждение тем диссертационных работ аспирантов поступления 2016 г.
- Научные доклады по загранкомандировкам, в связи с представлением докторских диссертаций и др.

V. Научные школы

Научная школа «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья»
Научный руководитель: чл.-корр. РАН Г.Л.Пашков

Руководитель научной школы Геннадий Леонидович Пашков, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР (1985 г.) и премии правительства Российской Федерации в области науки и техники (2008 г.).

Научная школа имеет статус ведущей школы Российской Федерации и дважды (2006 г. и 2008 г.) получала Гранты Президента РФ.

Основные направления научных исследований: изучение физико-химических явлений на межфазных границах и гетерофазных химических превращений, развитие научных основ процессов нового технологического уровня переработки полиметаллического минерального сырья.

Научными руководителями направлений школы являются: заведующий лабораторией гидрометаллургических процессов, доктор химических наук, лауреат премии правительства Российской Федерации в области науки и техники (2008 г.). Кузьмин Владимир Иванович, главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор Михлин Юрий Леонидович.

В рамках Научной школы проводились научно-исследовательские работы Научно-образовательного центра «Поверхностные явления в процессах переработки сырья цветных, редких и благородных металлов и создания новых материалов на их основе» (НОЦ «Поверхностные явления») с кафедрами Института цветных металлов и материаловедения СФУ (www.icct.ru/node/98).

VI. Конференции, научные семинары, школы

В Красноярске 12-16 сентября состоялся VIII Международный Конгресс «Цветные металлы и минералы», который традиционно прошел в составе XXII конференции «Алюминий Сибири», X симпозиума «Золото Сибири» и XII конференции «Металлургия цветных и редких металлов». ИХХТ СО РАН являлся одним из организаторов Конгресса, советник РАН, чл.-корр. РАН Геннадий Леонидович Пашков - сопредседателем оргкомитета Конгресса. Конгресс проводился при официальной поддержке Правительства Красноярского края, администрации города Красноярска, Федерального агентства научных организаций, Российской академии наук, Российского фонда фундаментальных исследований.

Научное направление Конгресса - комплексное освоение и сохранение недр Земли, инновационные процессы разработки месторождений полезных ископаемых, глубокой переработки минерального сырья на базе принципов «зелёной химии» и высокоэффективных технологий с получением материалов с заданными свойствами.

На VIII Конгрессе были прочитаны более 350 докладов в рамках работы 11 научных секций. Проведены юбилейные симпозиумы: «Inert anodes», посвященный

деятельности норвежского профессора Йомара Тонстэда и «Экология и жизнь» В.В. Мечёва. В рамках молодежной площадки Конгресса «Команда профессионалов» прошли лекции на тему «Устойчивое развитие промышленного комплекса», а также финал Всероссийского чемпионата «Metal Cup-2016». В 2016 году в Конгрессе приняли участие более 700 специалистов из 194 компаний 24 стран мира: Австралии, Австрии, Германии, Азербайджана, Великобритании, Германии, Дании, Италии, Казахстана, Канады, Польши, Франции, Чехии и др. В их числе крупнейшие отечественные и зарубежные горные и металлургические компании, а также ведущие российские вузы, научно-исследовательские и академические институты.

- Ежегодная конференция-конкурс работ молодых ученых Института прошла 24 марта 2016 г. Победителями признаны м.н.с. лаборатории каталитических превращений малых молекул Кутихина Е.А. (научный руководитель Верещагина Т.А.), аспирант лаборатории гидрометаллургических процессов Евсеева Н.П. (научный руководитель Пашков Г.Л.), м.н.с. лаборатории каталитической химии угля и биомассы Гришечко Л.И.

- В Институте работают постоянно действующие научные семинары:
 - «Горно-обоганительный семинар», руководитель: д.т.н. А.Г. Михайлов
 - «Химико-металлургический семинар», руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин
 - «Химия природного органического сырья», руководитель: д.х.н. Б.Н. Кузнецов
 - «Физико-химия микро- и наноструктурированных материалов»,
руководитель: д.х.н. А.Г. Аншиц
 - «Физическая химия, методы исследования и анализа»,
руководитель: д.х.н. А.И. Рубайло

На семинарах заслушиваются материалы статей, подготовленных к опубликованию, представляются к защите кандидатские диссертации, обсуждаются основные задания к плану НИР Института, отчеты по НИР, заслушиваются результаты исследований ведущих сотрудников.

VII. Аспирантура

Обучение по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации в аспирантуре (очная и заочная формы) проводилось на основании лицензии на осуществление образовательной деятельности № 0796, выданной ИХХТ СО РАН Федеральной службой по надзору в сфере образования и науки 12 июля 2013 г.

С 1 сентября 2016 г. обучение аспирантов осуществляется на основании лицензии на осуществление образовательной деятельности № 2361 от 30 августа 2016 года, выданной ФИЦ КНЦ СО РАН.

В 2016 г. в аспирантуру ФИЦ КНЦ СО РАН принято 3 человека на бюджетные места (2 – по направлению подготовки «химические науки» (04.06.01) и 1 – по направлению подготовки «химическая технология» (18.06.01).

На конец отчетного года в аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН обучалось всего 8 человек по направлениям подготовки «химические науки» - 04.06.01 (5 человек) и химическая технология» - 18.06.01 (3 человека).

VIII. Деятельность диссертационного совета

Совет по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.041.01 утвержден приказом Минобрнауки России 105/нк от 11.04.2012 г. при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертационному совету разрешено принимать к защите диссертации по специальности 02.00.04 – «физическая химия» по химическим наукам; по специальности 05.17.01 – «технология неорганических веществ» по химическим наукам; по специальности 05.17.07 – «химия и технология топлив и высокоэнергетических веществ» по химическим наукам.

С 1 августа диссертационный совет закрыт в связи с реорганизацией ИХХТ СО РАН с последующим его переоформлением на ФИЦ КНЦ СО РАН.

За прошедший год проведено 5 заседаний совета, защищено 2 диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

Краткий анализ диссертаций, рассмотренных Советом в течение отчетного года:

Пономаренко И.В. Диссертация «Синтез и исследование мезоструктурированного материала SBA–15 и вторичных материалов на его основе», представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

Представленная диссертация Пономаренко И.В. является законченной научно-квалификационной работой. Автором разработаны методы синтеза нанокompозитных материалов, содержащих хлорид кальция и кремневольфрамовую кислоту в порах матриц SBA-15 и MCM-41, изучены их физико-химические свойства, предложены оптимальные условия синтеза темплатов для получения упорядоченных углеродных материалов. Автором установлены взаимосвязи условий синтеза и свойств получаемых углеродных материалов, что обуславливает научную новизну и практическую значимость работы.

Вологдин Н.В. Диссертация «Изучение термодинамики растворения трис-ацетилацетонатов кобальта (III) и хрома (III) в водно-органических растворителях», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, выполнена на кафедре неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный технологический университет».

Представленная диссертация Вологодина Н.В. является законченной научно-

квалификационной работой, выполненной на актуальную тему. Полученные автором достоверные и обширные массивы новых данных о растворимостях и термодинамических характеристиках трис-ацетилацетонатов хрома(III) и кобальта (III) в смешанных водно-органических растворителях, обуславливают научную новизну и практическую значимость работы. Теоретические выводы работы вносят вклад в развитие системного подхода к изучению свойств растворов координационных соединений.

14 июня 2016 г. принята к защите диссертационная работа **Казаченко А.С.** «Синтез и физико-химическое исследование функциональных полимеров на основе сульфатов арабиногалактана и микрокристаллической целлюлозы», представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Защита назначена на 6 сентября 2016 года, однако, в связи с реорганизацией ИХХТ СО РАН и закрытием совета с 1 августа 2016 года, защита отменена и перенесена до открытия нового диссертационного совета при ФИЦ КНЦ СО РАН.

IX. Деятельность Совета молодых ученых

Состав Совета молодых ученых института (избран 14 июня 2016 г. на общем собрании молодых ученых): председатель Совета: к.х.н., с.н.с. Петерсон Иван Викторович; секретарь Совета: к.х.н., н.с. Обухова Анастасия Валерьевна; члены Совета: к.х.н., с.н.с. Кузьмин Дмитрий Владимирович; к.х.н., н.с. Левданский Александр Владимирович; к.х.н., н.с. Маляр Юрий Николаевич.

В марте 2016 г. СМУ была организована и проведена конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН. Представленные доклады опубликованы в сборнике трудов конференции. Координировано участие молодых ученых-победителей конференции ИХХТ СО РАН в конкурсе-конференции КНЦ СО РАН.

В течение 2016 года молодые ученые совместно с представителями институтов КНЦ СО РАН и ВУЗов Красноярска приняли участие в организации и проведении следующих научных и научно-популярных мероприятий:

- «Дни науки в Красноярском крае»;
- интерактивный научно-популярный фестиваль «Нулевое сентября»;
- Всероссийский фестиваль науки «NAUKA 0+»
- цикл лекций в рамках научно-образовательного проекта «Наука – это интересно»;
- выездная конференция молодых ученых в республике Хакасии на научной базе ОЭП «Ширинский».

Члены СМУ принимали участие в работе жилищной комиссии Института.

СМУ Института оказывал содействие молодым ученым при подготовке документации на гранты Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности. Молодые ученые Института принимали участие в спартакиаде трудовых коллективов Красноярского научного центра и Октябрьского района г. Красноярска.

Председатель СМУ принял участие во «Всероссийском съезде советов молодых учёных (Москва, ноябрь 2016).

Смета расходов СМУ в 2016 г. составила 100 000 рублей. Из этих средств были частично оплачены командировочные расходные двенадцати молодым ученым, выпущен сборник трудов конференции молодых ученых и закуплены канцелярские принадлежности.

Х. Состояние приборного парка

В институте работают приборы и оборудование:

- фотоэлектронный спектрометр UNI-SPECS (SPECS, Германия);
- ИК Фурье-спектрометр Vector 22 (Bruker, Германия);
- хроматографический анализатор HCNS-0 EA 1112 (Flash, США);
- ICP-MS спектрометр 7500a (Agilent, 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 Analyst 400 (Perkin Elmer, США);
- прибор Сорботмер 4.4М (ИК СО РАН, г. Новосибирск);
- анализатор частиц Анализетте-22 МикроТек (Fritsch, Германия);
- проточная каталитическая установка со встроенным хроматографическим анализатором BI-CATflow 4.2(A) и дополнительным блоком подготовки потоков газовых смесей BI-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 Series GC (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»)

В рамках соглашения с Красноярским региональным центром коллективного пользования СО РАН (КРЦКП СО РАН) сотрудники имеют доступ и выполняют исследования на следующих приборах и оборудовании:

- рентгеновский порошковый дифрактометр D8 ADVANCE с температурной приставкой (Bruker, Германия);
- Фурье-спектрометр ЯМР высокого разрешения AVANCE 200 DPX (Bruker, Германия);
- импульсный ЯМР-спектрометр AVANCE 300 DWS (Bruker, Германия);
- рамановский Фурье-спектрометр RFS 100/S (Bruker, Германия);

- рентгено-флуоресцентный спектрометр S 4 Pioneer (Bruker, Германия);
- прибор синхронного термического анализа STA 449 «Jupiter» с газоанализатором QMS 403 CF (NETZSCH, Германия);
- система капиллярного электрофореза с MS-газоанализатором (Agilent, США);
- монокристалльный рентгеновский дифрактометр Smart Apex II CCD System (Bruker, Германия);
- ЭПР Фурье-спектрометр Eleksys E580 (Bruker, Германия);
- ЯМР спектрометр AVANCE 600 (Bruker, Германия);
- хроматомасс-спектрометр с тройным квадруполом 7000A GS/MS (Agilent, США);
- настольный электронный микроскоп SEM TM-1000 (Hitachi, Япония);
- прибор лазерной вспышки LFA 427/3/G (NETZSCH, Германии);
- сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония);
- прибор STA 449 F1 «Jupiter» (NETZSCH, Германия);
- вакуумный ИК Фурье-спектрометр Vertex 80 (Bruker, Германия).

В рамках программы развития ФИЦ КНЦ СО РАН в 2016 году приобретен автоматизированный оптический анализатор ОСА 15ЕС для измерения краевого угла смачивания, комплекс газохроматографический "ХРОМОС ГХ-1000".

XI. Рекламная и выставочная деятельность

ИХХТ СО РАН активно участвует в международных и российских выставках соответствующего профиля, в постоянно действующих выставках СО РАН и Красноярского научного центра СО РАН.

Институт принимал участие в качестве соорганизатора выставки «Цветные металлы и минералы - 2016» в рамках VIII Международного конгресса.

В основном, участие производится согласно утвержденному плану выставочной деятельности СО РАН и по приглашению различных организаций, в частности, Администрации Красноярского края и г. Красноярска. Список выставок с участием Института приведен в таблице.

Перечень выставочных мероприятий с участием ИХХТ СО РАН в 2016 г.

п\п	Название мероприятия	Место проведения, дата
1.	Международная выставка «Цветные металлы и минералы Сибири-2016»	г. Красноярск, МВДЦ «Сибирь», 12-16 сентября
2.	Постоянно действующая выставка КНЦ СО РАН	г. Красноярск, КНЦ СО РАН
3.	Постоянно действующая выставка СО РАН	г. Новосибирск, Выставочный центр СО РАН

Научные достижения и разработки Института размещены на сайте по адресу: www.icct.ru; на сайте Президиума СО РАН; освещаются в средствах массовой

информации и в прессе: журнал «Промышленные страницы Сибири», дайджест «Наука, техника, образование», «Наука в Сибири» и др.

ХII. Участие в советах, экспертная деятельность

1. **Чесноков Н.В.** – заместитель директора ФИЦ КНЦ СО РАН, член ОУС по химическим наукам СО РАН, эксперт РАН, председатель Ученого совета ИХХТ СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, диссертационного совета Д 003.041.01 по присуждению ученой степени доктора наук ИХХТ СО РАН, эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.
2. **Пашков Г.Л.** – член Общего собрания РАН и СО РАН, ОУС по химическим наукам СО РАН, бюро Научного совета РАН по научным основам химической технологии, Комиссии по экстракции при Научном совете РАН по неорганической химии, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, Президиума КНЦ СО РАН, Ученого совета Сибирского федерального университета, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, Ученого совета ИХХТ СО РАН, председатель диссертационного совета Д 003.041.01 по присуждению ученой степени доктора наук ИХХТ СО РАН, эксперт РАН.
3. **Кузнецов Б.Н.** – член ОУС по химическим наукам СО РАН; Президиума КНЦ СО РАН, Научного совета по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья и научного совета по катализу ОХНМ РАН, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН и Ученого совета ИХХТ СО РАН, заместитель председателя докторского диссертационного совета при ИХХТ СО РАН, член докторского диссертационного совета при СибГТУ, эксперт РАН.
4. **Аншиц А.Г.** - член Научного совета РАН по катализу, комиссии РАН по разработке программы улучшения экологической обстановки в Норильском промрайоне, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, Президиума КНЦ СО РАН; двух докторских диссертационных советов при ИХХТ СО РАН и СибГТУ, эксперт РАН.
5. **Рубайло А.И.** – член Приборной комиссии СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, исполнительный директор КРЦКП СО РАН, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ИХХТ, член двух докторских диссертационных советов при ИХХТ СО РАН и ИФ СО РАН, эксперт РАН.
6. **Бурмакина Г.В.** – член докторского диссертационного совета при ИХХТ СО РАН; член Ученого совета ИХХТ СО РАН.
7. **Жижаев А.М.** – член Ученого совета ИХХТ СО РАН.
8. **Корниенко В.Л.** – член Научного совета РАН по физической химии, докторских диссертационных советов при ИХХТ СО РАН и ОД 53.39.01 при ТОО Институт органического синтеза и углехимии РК (г. Караганда, Республика Казахстан).

9. **Кузьмин В.И.** – член Научного совета РАН по научным основам химической технологии; член Президиума КНЦ СО РАН, Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН; диссертационного совета Д 003.041.01 по присуждению ученой степени доктора наук ИХХТ СО РАН; эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.
10. **Кузнецов П.Н.** - член диссертационного совета Д 003.041.01 по присуждению ученой степени доктора наук ИХХТ СО РАН.
11. **Михайлов А.Г.** – член Ученого совета ИХХТ СО РАН, диссертационного совета Д 003.041.01 по присуждению ученой степени доктора наук ИХХТ СО РАН, диссертационного совета Д 212.099.09 по присуждению ученой степени доктора наук, СФУ.
12. **Михлин Ю.Л.** – член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ИХХТ СО РАН; докторского диссертационного совета Д 003.041.01 ИХХТ СО РАН, эксперт РНФ и РАН.
13. **Павленко Н.И.** – ученый секретарь диссертационного совета Д 003.041.01 при ИХХТ СО РАН.
14. **Парфенов О.Г.** – член Ученого совета ИХХТ СО РАН, докторского диссертационного совета Д 003.041.01 ИХХТ СО РАН.
15. **Петерсон И.В.** – председатель совета молодых ученых ИХХТ СО РАН, член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН.
16. **Селютин Г.Е.** – эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.
17. **Тарабанько В.Е.** – член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член докторского диссертационного совета Д 003.041.01 ИХХТ СО РАН; член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт РАН.
18. **Шарыпов В.И.** – член Ученого совета ИХХТ СО РАН.
19. **Шор А.М.** – член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
20. **Шор Е.А.** – член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, секретарь Ученого совета ИХХТ СО РАН.

XIII. Члены редколлегии журналов

Ф.И.О.	Названия журналов
Пашков Г.Л.	Химия в интересах устойчивого развития, Химическая технология, Журнал СФУ серии «Химия», Известия ВУЗов (серия Химия и химическая технология), Специализированный журнал «Природные ресурсы Красноярского края»
Кузнецов Б.Н.	Химия твердого топлива, Химия растительного сырья, Хвойные бореальной зоны, Сибирский лесной журнал, ведущий редактор серии «Химия» Журнала СФУ
Кузнецов П.Н.	Монгольский журнал химии (Mongolian Journal of Chemistry)
Рубайло А.И.	Журнал СФУ серии «Химия»

Михлин Ю.Л.	Журнал СФУ серии «Химия»
Тарабанько В.Е.	Журнал СФУ серии «Химия», Химия растительного сырья
Чесноков Н.В.	Журнал СФУ серии «Химия», Химия в интересах устойчивого развития

XIV. Премии и награды

В 2016 году награжден Почетной грамотой ФАНО РФ д.х.н., проф., заместитель директора Б.Н. Кузнецов. Почетными грамотами СО РАН в связи с юбилейными датами отмечены в.н.с. лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, к.ф.-м.н. Н.Г. Максимов, н.с. лаборатории каталитической химии угля и биомассы Л.П. Скворцова, в.н.с. лаборатории каталитических превращений малых молекул О.М. Шаронова, в.н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов, к.х.н. Л.И. Кузнецова. Почетные грамоты ИХХТ СО РАН ко Дню Российской науки вручены заведующему лабораторией комплексной переработки биомассы, д.х.н., проф. В.Е.Тарабанько, н.с. лаборатории проблем освоения недр, к.т.н. А.В. Зашихину, н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов, к.х.н. А.В. Казбановой, м.н.с. лаборатории плазмохими и проблем материаловедения Р.А.Закирову, н.с. лаборатории рентгеновских и спектральных методов анализа Г.Н.Бондаренко, с.н.с. лаборатории каталитических превращений малых молекул Н.Н.Аншиц, м.н.с. лаборатории каталитической химии угля и биомассы к.х.н. Ю.Н.Маляру, с.н.с. лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа, к.х.н. А.А.Кондрасенко.

XV. Патентно-лицензионная работа

Основные результаты по патентованию разработок Института за 2016 г.:

- подано заявок на получение патента на изобретение РФ – 17
- получено патентов на изобретение РФ – 15

Фонд поддерживаемых Институтом охранных документов на 01.01.2015 г. составляет 142 единицы, из них 138 патентов на изобретения, 2 патента на полезные модели и 2 свидетельства на ноу-хау.

Ежегодные справочные данные

Сведения о кадровом составе на 01.01.2017

Численность работников	229
в т.ч. научных сотрудников	117
из них	
чл.корр.РАН	1
докторов наук	15
кандидатов наук	72
научных сотрудников в возрасте до 39 лет	42
аспирантов	8

Наукометрические показатели

Монографии	1
Статьи в рецензируемых журналах	137
в том числе зарубежных журналах	37
российских переводных реферируемых	39
Опубликованные материалы конференций	82
Патенты на изобретения РФ	15
Представлено в базе Web of Science	73
в том числе статей в журналах	69
общее цитирование по базе W&S	8700
цитирование по базе W&S в 2016 году	810
h-index по базе W&S	41
Сумма IF(Thomson Scientific, 5-летний на 2016) журналов, где были опубликованы статьи	101

Проекты государственного задания

Проекты программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы:

1. Проект V.44.1.14. Спектроскопические, квантово-химические и электрохимические методы в исследовании структуры и моделировании процессов образования новых соединений, включая комплексы благородных металлов, и материалов на их основе, руководитель Рубайло А.И.;
2. Проект V.45.3.1. Физико-химические основы получения функциональных материалов, включая микросферические, композитные, нано-структурированные системы, с прогнозируемыми свойствами, руководитель Аншиц А.Г.;
3. Проект V.46.1.2 Исследования гетерофазных процессов и развитие научных основ гидрометаллургических и комбинированных технологий рациональной переработки сложного природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологической продукции, руководитель Кузьмин В.И.
4. Проект V.46.1.3 Разработка научных основ экологически безопасных процессов обогащения, извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья флюидным массопереносом и изоляции жидких токсичных отходов в минералоподобных матрицах и геологических структурах, руководители Михайлов А.Г., Верещагина Т.А.;
5. Проект V.46.1.4 Развитие физико-химических основ технологических процессов получения индивидуальных веществ и материалов методами высокоскоростной металлургии, руководитель Парфенов О.Г.;
6. Проект V.46.4.2. Создание фундаментальных основ интегрированных процессов глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы в востребованные химические продукты и функциональные материалы с новыми свойствами, руководитель Кузнецов Б.Н.;
7. Проект V.46.4.3. Развитие физико-химических основ биотехнологической и термохимической конверсии твердого органического сырья в связующие и гуминовые вещества, наноструктурированные углеродные материалы, руководители Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В.

Проекты комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 «Интеграция и развитие»:

1. Проект II.2П.44-12 Исследование каталитической активности наночастиц редкоземельных оксидов, допированных частицами переходных металлов, руководитель Шор Е.А.;
2. Проект II.2П.44-13 Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров - перспективных предшественников, руководитель Рубайло А.И.;
3. Проект II.2П.46-3 Создание основ интегрированного процесса комплексной переработки древесины осины в биоэтанол и жидкие углеводороды, руководитель Кузнецов Б.Н.;
4. Проект II.2П.46-4 Разработка физико-химических основ новой технологии синтеза жаропрочных легких сплавов, руководитель Парфенов О.Г.;
5. Проект II.2П.46-5 Реакционно-ионообменный процесс получения прекурсоров в синтезе нанопорошков феррит-гранатов заданного состава, руководитель Пашков Г.Л.

Проекты дополнительного финансирования

КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности»:

1. Проект Исследование реакционной способности полимерных компонентов древесины в процессах каталитического окисления в ванилин и гидролиза в левулиновую кислоту (доп. соглашение от 15.11.2016г. № 04/16), руководитель Тарабанько В.Е.;
2. Проект Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами (доп. соглашение от 16.11.2016 № 05/16), руководитель Верпекин В.В.;
3. Проект Двойные перовскиты редкоземельных металлов: влияние структурного разупорядочения на физико-химические свойств (доп. соглашение от 16.11.2016г. № 06/16), руководитель Верещагин С.Н.;
4. Проект Теоретическое и экспериментальное обоснование управляемого формирования техногенных месторождений фильтрационного типа (доп. соглашение от 17.11.2016г. № 07/16), руководитель Михайлов А.Г.;
5. Проект Создание фундаментальных основ «зеленых» методов получения из биомассы лиственницы физиологически активных и наноструктурированных функциональных материалов, нанобиокомпозитных удобрений (доп. соглашение от 18.11.2016г. № 09/16), руководитель Кузнецов Б.Н.;
6. Мероприятие: «Проект организации XII конференции «Золото Сибири» в рамках VIII Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы» (доп. соглашение от 18.11.2016г. № 08/16), руководитель Чесноков Н.В.;
7. Мероприятие: Участие Сурсяковой В.В. в X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (доп. соглашение от 03.06.2016г. № 01/16), руководитель Сурсякова В.В.

Российский фонд фундаментальных исследований:

1. Проект № 16-45-241038 Проект организации XII конференции «Золото Сибири» в рамках VIII Международного конгресса «Цветные металлы и минералы» (договор от 18.10.2016 № 16-45-241038/16), руководитель Чесноков Н.В.;
2. Проект № 16-43-240505 Двойные перовскиты редкоземельных металлов: влияние структурного разупорядочения на физико-химические свойства (договор от 07.11.2016 № 16-43-240505/16), руководитель Верещагин С.Н.;
3. Проект № 16-43-243078 Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами (договор 03.11.2016 №16-43-243078/16),руководитель Верпекин В.В.;
4. Проект № 16-43-242083 Создание фундаментальных основ «зеленых» методов получения из биомассы лиственницы физиологически активных и наноструктурированных функциональных материалов, нанобиокомпозитных удобрени» (договор от 15.11.2016 № 16-43-242083/16), руководитель Кузнецов Б.Н.;
5. Проект № 16-33-00043 «Экспериментальное обоснование основных закономерностей ионообменного метода синтеза нанопорошков соединений со структурой граната» (договор от 03.02.2016 № 26 16-33-00043/16), руководитель Линок Е.В.;
6. Проект № 16-33-00094 Синтез, установление строения и интерпретация ЯМР спектров новых адамантильных и трет-бутильных производных 1,3 – 1,4 – дигидроскинафталинов и их таутомерных форм (договор 11.02.2016 № 16 16-33-00094/16), руководитель Петерсон И.В.;

7. Проект № 16-33-00578 Природа структурной чувствительности реакций разложения и окисления низших спиртов на платине (договор от 02.02.2016 № 26 16-33-00578/16), руководитель Лалетина С.С.;

8. Проект № 16-45-242048 Теоретическое и экспериментальное обоснование управляемого формирования техногенных месторождений фильтрационного типа (договор от 15.11.2016 г. № 16-45-242048/16), руководитель Михайлов А.Г.

Российский научный фонд:

1. Проект № 14-13-00289 Влияние состава и строения ценосфер и ферросфер системы $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на селективную проницаемость гелия и каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана (Соглашение от 20.06.2014 г. № 14-13-00289), руководитель Аншиц А.Г.;

2. Проект № 14-17-00280 Изучение наноразмерной «стереохимии» границы сульфид металла – водный раствор как путь к новым флотационным и гидрометаллургическим процессам переработки сырья цветных и благородных металлов (Соглашение от 19.06.2014 г. № 14-17-00280), руководитель Михлин Ю.Л.;

3. Проект № № 16-13-10326 Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольVENTных древесных лигнинов (Соглашение от 05.05.2016 г. № 16-13-10326), рук. Кузнецов Б.Н.

Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»:

1. Проект «Создание основ технологии комплексной переработки биомассы березы с получением биотоплив, биологически активных веществ и функциональных материалов» (Соглашение с Минобрнауки России от 05.06.2014г. № 14.607.21.0031), руководитель Кузнецов Б.Н.;

2. Проект «Разработка мультиплексных электрохимических сенсорных систем на основе наночастиц благородных металлов и ДНК-аптамеров для диагностики рака легкого» (Соглашение с Минобрнауки России от 05.08.2014 г. № 14.604.21.0105), руководитель Замай А.С.;

3. Проект «Разработка технических решений по методам получения высокостойких полимер-нанокуглеродных композиционных материалов и проведение испытаний их характеристик» (договор ИК СО РАН от 18.09.2014 № 101-з/14), руководитель Селютин Г.Е.

Хозяйственные договора с российскими и зарубежными заказчиками:

1. Договор от 01.02.2013 г. № 1-2013 «Проведение количественного химического анализа технологических проб», рук. Жижаев А.М. (ООО «Сибпроект»);

2. Договор от 15.04.2016 г. № 24-16-211/8759/604 «Изучение условий доочистки от радиоактивных примесей и эффективной регенерации щелочных растворов», рук. Кузьмин В.И. (ФГУП «Горно-химический комбинат»);

3. Договор от 15.04.2016 г. № 24-16-211/8759/602 «Изучение возможности выведения церия из растворов кислотного выщелачивания», рук. Кузьмин В.И. (ФГУП «Горно-химический комбинат»);

4. Договор от 25.08.2016г. № ИЦ/16 «Проведение лабораторных исследований по флотации флюоритовой руды Нижне-Березовского месторождения», рук. Зашихин А.В. (ООО «Сибцветметниипроект»);

5. Договор от 01.04.2016 г. № 2-у «Проведение рентгено-флуоресцентного анализа металлических образцов», рук. Жижаев А. М. (ООО «Специальные решения»)

6. Договор от 10.08.2015г. № 44/2014-ЮЛ/3 «Разработка технологии экстракционного извлечения РЗЭ и марганца из растворов гидрометаллургической переработки руд месторождения Чуктукон», рук. Кузьмин В.И. (ФГУП «ВИМС»)

7. Контракт от 14.07.2015 г. б/н «Комплексная переработка титановой руды методами высокоскоростной металлургии», рук. Парфенов О.Г. (Горное предприятие с ограниченной ответственностью Син Шен провинции Шаньдун (КНР)).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2016

Монографии

1. Михлин Ю.Л., Воробьев С.А., Романченко А.С., Карачаров А.А., С.В. Карасев, Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Гудкова Н.В., Жижаев А.М., Сайкова С.В. **Ультрадисперсные частицы в переработке руд цветных и редких металлов Красноярского края** / Под редакцией Ю. Л. Михлина. - 2016. - Изд. СФУ. – 8,75 печ.л. - 150 экз. - ISBN 978-5-7638-3599-1. – 105 с.

Статьи в журналах, реферируемых в базах Web of Science и Scopus:

В зарубежных журналах

1. Anshits A.G., Bayukov O.A., Kondratenko E.V., Anshits N.N., Pletnev O.N., Rabchevskii E.V., Solovyov L.A. **Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane**//APPLIED CATALYSIS A-GENERAL. – V. 524. - P. 192-199. - DOI: 10.1016/j.apcata.2016.06.032.
2. Bouznik V.M., Morozov E.V., Avilova I.A., Volkov V.I. **NMR applications for polymer composite materials moisture uptake investigation** //APPLIED MAGNETIC RESONANCE. – V.47. - Is.3. - P. 321-334.
3. Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Gavrilkin S.Y., Gorev M.V., Vereshchagin S.N., Solovyov L.A., Perov N.S., Ovchinnikov S.G., **Effect of Gd and Sr Ordering in A Sites of Doped $Gd_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-\delta}$ Perovskite on Its Structural, Magnetic, and Thermodynamic Properties**// JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. – V. 120. – Is. 25. – P. 13443-13449. - DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04810.
4. Gadzhiev O.B., Dodonov V.A., Petrov A.I. **Aluminum derivative peroxides in the (t-BuO)3Al–2t-BuOOH catalytic system as a source of electron-excited dioxygen: a quantum chemical study on a model** // RSC ADVANCES. – 2016. - № 6. - P.95542-95555. DOI: 10.1039/C6RA21471A
5. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Fierro V., Szczurek A., Kuznetsov B.N., Celzard A., **Biosourced, highly porous, carbon xerogel microspheres**//RSC ADVANCES. – V.6. - Is. 70. - P.65698-65708. - DOI: 10.1039/c6ra09462g.
6. Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Mikhaylova O.A., Anshits A.G. **Novel glass-crystalline membrane materials for helium capture based on fly ash cenospheres**// MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES. – 2016. – V. 10. – P.239-253.
7. Koroteev V.O., Kuznetsova I.V., Kurennya A.G., Kanygin M.A., Fedorovskaya E.O., Mikhlin Y.L., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. **Enhanced supercapacitance of vertically aligned multi-wall carbon nanotube array covered by MoS_2 nanoparticles** // PHYSICA STATUS SOLIDI (B) - 2016. - V.253. - P.2451–2456. DOI: 10.1002/pssb.201600366
8. Kuhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Anshits A.G., **Molecular dynamics simulation of helium diffusion in vitreous silica**//JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. – V.443. - P. 47-53. - DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.013.
9. Kustov A.D., Zakirov R.A., Kenova T.A., Parfenov O.G., Solovyov L.A. **Titanite processing by hydrobromic acid leaching and carbochlorination**//

10. Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V. **Study of Supercritical Coal Extraction in Toluene Containing Fluids** // AMERICAN JOURNAL OF APPLIED SCIENCES. 2016. – V.13. – Is. 3. - P. - 236-242. DOI:10.3844/ajassp.2016.236.242. (Scopus).
11. Kuznetsov P.N., Marakushina E. N., Kazbanova A. V., Kolesnikova S. M., Kuznetsova L.I., Buryukin F. A. and Kositsyna S.S. **Getting an Alternative Pitch Binder by Thermal Dissolution of Coal** // AMERICAN JOURNAL OF APPLIED SCIENCES. – V. 13. – Is. 1. - P. 7-13. DOI: 10.3844/ajassp.2016.7.13 (Scopus).
12. Levdansky V.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N., **Method for Preparing Betulonic Acid from Betula pendula Birch Bark**// CHEMISTRY OF NATURAL COMPOUNDS. – V. 52. – Is. 4. - P.766-768. DOI: 10.1007/s10600-016-1770-9.
13. Lutoshkin M.A., Petrov A.I., Golovnev N.N. **Acid-based, complexing and spectral properties of thiobarbituric acid and its 1,3-derivatives in aqueous solutions: spectrophotometric and quantum-chemical approach** // JOURNAL OF SOLUTION CHEMISTRY.– 2016. – V. 45. – No 10. – P. 1453-1467.
14. Lutoshkin M.A., Golovnev N.N. **Acid-base properties and keto-enol equilibrium of a 5-substituted derivative of 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid** // HETEROCYCLIC COMMUNICATIONS. – V.22. - Is. 2. - P. 111-116. DOI: 10.1515/hc-2016-0011.
15. Mikhailenko M.A., Shakhtshneider T.P., Eltsov I.V., Kozlov A.S., Kuznetsova S.A., Karacharov A.A., Boldyrev V.V., **Supramolecular architecture of betulin diacetate complexes with arabinogalactan from Larix sibirica** // CARBOHYDRATE POLYMERS. – V.138. – P. 1-7.
16. Mikhlin Y., Karacharov A., Tomashevich Y., Shchukarev A., **Interaction of sphalerite with potassium n-butyl xanthate and copper sulfate solutions studied by XPS of fast-frozen samples and zeta-potential measurement** // VACUUM. – V.125. - P. 98-105. - DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.12.006.
17. Mikhlin Y., Karacharov A., Tomashevich Y., Shchukarev A., **Cryogenic XPS study of fast-frozen sulfide minerals: Flotation-related adsorption of n-butyl xanthate and beyond** // JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA. – V.206 - P. 65-73. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.12.003.
18. Mikhlin Y., Tomashevich Y., Vorobyev S., Saikova S., Romanchenko A., Felix R., **Hard X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy characterization of oxidized surfaces of iron sulfides** // APPLIED SURFACE SCIENCE. – V.387. - P. 796-804. DOI: 10.1016/j.apsusc. 2016.06.190.
19. Mikhlin Y., Vorobyev S., Romanchenko A., Karasev S., Karacharov A., Zharkov S.M. **Ultrafine particles derived from mineral processing: A case study of the Pb-Zn sulfide ore with emphasis on lead-bearing colloids** // CHEMOSPHERE. – V.147. - P.60-66. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.096.
20. Mikhlin Y., Vorobyev S., Saikova S., Tomashevich Y., Fetisova O., Kozlova S., Zharkov S. **Preparation and characterization of colloidal copper xanthate nanoparticles** // NEW JOURNAL OF CHEMISTRY. – V. 40. - Is. 4. - P. 3059-3065. DOI: 10.1039/C6NJ00098C.

21. Morozov E.V., Falaleev O.V., Martyanov O.N. **New Insight into the Wax Precipitation Process: In Situ NMR Imaging Study in a Cold Finger Cell 2016 Source of the Document** // ENERGY & FUELS. – V. 30 (11). – P. 9003-9013.
22. Morozov E.V., Martyanov O.N. **Probing Flocculant-Induced Asphaltene Precipitation via NMR Imaging: from Model Toluene-Asphaltene Systems to Natural Crude Oils** // APPLIED MAGNETIC RESONANCE. – 2016. – V.47. – Is.2. – P.223-235.
23. Morozov E.V., Novikov M.M., Bouznik V.M. **MRI monitoring and non-destructive quality measurement of polymeric patterns manufactured via stereolithography** // ADDITIVE MANUFACTURING. – 2016. – V. 12. – P. 16-24.
24. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Bykova L.E., Zharkov S.M., Matsynin A.A., Volochaev M.N., Tambasov I.A., Bondarenko G.N., **Thermite synthesis and characterization of Co-ZrO(2) ferromagnetic nanocomposite thin films** // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. – V. 665. – P. 197-203. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.257.
25. Parfenov Oleg G., Kustov Andrey D., Solovyov Leonid A. **A new non-electrolytic aluminum extraction method** // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – V.26. – Is. 9. – P. 2509-2517. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64373-X.
26. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I., **H-1 and C-13 NMR spectral assignments of novel adamantyl and di-adamantyl derivatives of 1,2-dihydroxynaphthalenes, 1,8-dihydroxynaphthalenes, 2,3-dihydroxynaphthalenes, 2,6-dihydroxynaphthalenes and 2,7-dihydroxynaphthalenes** // MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY. – V.54.- Is. 11. – P. - 912-915. DOI: 10.1002/mrc.4477.
27. Shakhtshneider T.P., Kuznetsova S.A., Zamay A.S., Zamay T.N., Spivak E.A., Mikhailenko M.A., Malyar Y.N., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Boldyrev V.V., **New composites of betulin esters with arabinogalactan as highly potent anti-cancer agents** // NATURAL PRODUCT RESEARCH. – V.30. – Is.12. – P. 1382-1387. DOI: 10.1080/14786419.2015.1060591.
28. Solovyov L.A. **Accurate unrestrained DDM refinement of crystal structures from highly distorted and low-resolution powder diffraction data** // ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B. – 2016. – V. 72. – P. 738-743.
29. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. **Influence of analyte concentration on stability constant values determined by capillary electrophoresis** // JOURNAL OF CHROMATOGRAPHIC SCIENCE. – 2016. – V. 54. – № 7. – P. 1253-1262
30. Tarasov A.S., Rautskii M.V., Lukyanenko A.V., Volochaev M.N., Eremin E.V., Korobtsov V.V., Balashev V.V., Vikulov V.A., Solovyov L.A., Volkov N.V. **Magnetic, Transport, and Magnetotransport Properties of the Textured Fe₃O₄ Thin Films Reactively Deposited onto SiO₂/Si** // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. – 2016. – V. 688. – P. 1095-1100.
31. Teremova M.I., Petrakovskaya E.A., Romanchenko A.S., Tuzikov F.V., Gurevich Yu L., Tsibina O.V., Yakubailik E.K., Abhilash **Ferritization of industrial waste water and microbial synthesis of iron-based magnetic nanomaterials from sediments** // ENVIRONMENTAL PROGRESS & SUSTAINABLE ENERGY. – 2016. – V.35 – №.5. – P.1407–1414. DOI: 10.1002/ep.12368

32. Tsyganova S.I., Mazurova E.V., Bondarenko G.N. & Chesnokov N.V. **Influence of prolonged exposure of wood to water on wood structure and biochar properties** // WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY. – 2016. – V. 50. – P. 963–972. (DOI 10.1007/s00226-016-0831-3).
33. Utegenov, K.I., Krivykh, V.V., Mazhuga, A.M., Chudin, O.S., Smol'yakov, A.F., Dolgushin, F.M., Goryunov, E.I., Ustynyuk, N.A. **Reactions of Manganese and Rhenium Vinylidene Complexes with Hydrophosphoryl Compounds** // ORGANOMETALLICS. – 2016. – V.35. – Is. 23. - P. 3903-3913.
34. Vasilchenko D., Vorob'eva S., Tkachev S., Baidina I., Belyaev A., Korenev S., Solovyov L., Vasiliev A. **Rhodium(III) Speciation in Concentrated Nitric Acid Solutions** // EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY. – Is. 23 P.3822-3828. - DOI: 10.1002/ejic.201600523.
35. Vereshchagina T.A., Fedorchak M.A., Sharonova O.M., Fomenko E.V., Shishkina N.N., Zhizhaev A.M., Kudryavtsev A.N., Frank L.A., Anshits A.G. **Ni²⁺-zeolite/ferrosphere and Ni²⁺-silica/ferrosphere beads for magnetic affinity separation of histidine-tagged proteins** // DALTON TRANSACTIONS. – V. 45. - Is. 4. - P. 1582-1592. - DOI: 10.1039/c5dt03827h.
36. Volova T.G., Vinogradova O.N., Zhila N.O., Peterson I.V., Kiselev E.G., Vasiliev A.D., Sukovaty A.G., Shishatskaya E.I., **Properties of a novel quaterpolymer P(3HB/4HB/3HV/3HHx)** // POLYMER. – V.101. - P. 67-74. DOI: 10.1016/j.polymer. 2016.08.048.
37. Zamay G.S., Zamay T.N., Kolovskii V.A., Shabanov A.V., Glazyrin Y.E., Veprintsev D.V., Krat A.V., Zamay S.S., Kolovskaya O.S., Gargaun A., Sokolov A.E., Modestov A.A., Artyukhov I.P., Chesnokov N.V., Petrova M.M., Berezovski, Zamay A.S, **Electrochemical aptasensor for lung cancer-related protein detection in crude blood plasma samples** // SCIENTIFIC REPORTS. – V.6. – Art. N. 34350. - DOI: 10.1038/srep34350.

В отечественных переводных журналах:

1. Algebraistova N.K., A. V. Razvyaznaya, M. I. Teremova, and E. V. Mazurova **Effect of Pseudomonas Japonica Bacteria on Selection of Sulfides** // Journal of Mining Science. – 2016. - V. 52. - № 1. - P. 190-195.
2. Burmakina G.V., Mokh N.S., Maksimov N.G., Zimonin D.V., Zhizhaev A.M., Rubaylo A.I. **Determination of manganese(II) in wines by stripping voltammetry on solid electrodes** // JOURNAL ANALYTICAL CHEMISTRY – 2016. – V. 71. – Is. 1. – P. 71–76.
3. Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Kalinina T.B., Vasilieva N.Yu. **Dose Dependence of the Anticoagulant Effect of Intravenously Administered Cellulose Sulfate** // BULLETIN OF EXPERIMENTAL BIOLOGY AND MEDICINE. – V.160. - Is. 6. - P. 767-770. - DOI: 10.1007/s10517-016-3305-6.
4. Chzhan, A.V., Patrusheva, T.N., Podorozhnyak, S.A., Seregin, V.A., Bondarenko, G.N. **Effect of alkali reagents on the crystal structure of chemically deposited CoP**

- films** // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. - 80 (6). - P. 692-694. (Scopus)
5. Fedorchak M.A., Sharonova O.M., Mazurova Y.V., Vereshchagina T.A., Anshits A.G. **Magnetic affine sorbents for the isolation of recombinant proteins** // INORGANIC MATERIALS: APPLIED RESEARCH. – 2016. – V. 7. – №2 – P. 233-239. (Scopus)
 6. Fomenko E.V. Anshits N.N., Vasil'eva N.G., Rogovenko E.S. Mikhaylova O.A, Mazurova E.V., Solovyev L.A., Anshits A.G., **Composition and structure of the shells of aluminosilicate microspheres in fly ash formed on the combustion of Ekibastuz coal** // SOLID FUEL CHEMISTRY. – V.50. - Is.4. – P. 238-247. - DOI: 10.3103/S0361521916040030.
 7. Gavrilova N.A., Semichenko, E.S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. **Synthesis and reduction of N-substituted 5-nitrosoquinolin-8-amines** // RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. -2016 – V. 52. - Is. 3. - P. 368-372.
 8. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., **Crystal structure and some properties of europium(III) Catena-{tris(1,3-diethyl-2-thiobarbiturate)}** // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. – V. 57. - Is.1. - P. 167-174. - DOI: 10.1134/S0022476616010200.
 9. Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Nasluzov V.A., Rubailo A.I. **A Quantum chemical study of the effect of phosphine ligand on the structure of the Mn and Fe vinylidene binuclear complex** // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. – 2016. – V. 57. - № 2. – P. 267-274.
 10. Kalyakin, S. N.; Kuzmin, V. I.; Mulagaleeva, M. A. **Binary extraction of lanthanides (III) nitrates with carboxylates and dialkylphosphates of secondary and tertiary amines** // THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING. – V.50. - Is.5. - P. 878-883. DOI: 10.1134/S0040579516050080.
 11. Kamenskii E.S., Manina T.S., Kuznetsov P.N., Ismagilov Z.R., Polyakov B.V., Suboch G.A. **Preparation and properties of sorbents from the coals of Mongolia** // SOLID FUEL CHEMISTRY. - NOV 2016. V. 50. – Is.6. - P.357-363.
 12. Karacharov A.A., Likhatskii M.N., Mikhlin Yu.L., **Water emulsions of dibutyl dixantogen and their interaction with the surface of highly oriented pyrolytic graphite and silicon dioxide** // JOURNAL of MINING SCIENCE. – V.52 - Is.1. - P.184-189.
 13. Kenova T.A., Vasil'eva I.S., Kornienko V.L., **Removal of thiocyanates and heavy metal ions from simulated wastewater solutions by electro- and peroxyelectrocoagulation** // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. – V.89. - Is. 9. - P. 1440-1446.
 14. Kim P.D. Zamay S.S., Zamay T.N., Prokopenko V.S., Kolovskaya O.S., Zamay G.S., Princ V.Y., Seleznev V.A., Komonov A.I., Spivak E.A., Rudenko R.Y., Dubinina A.V., Komarov A.V., Denisenko V.V., Komarova M.A., Sokolov A.E. , Narodov A.A., Zjivaev V.P., Zamay A.S., **The antitumor effect of magnetic nanodisks and DNA aptamer conjugates** // DOKLADY BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS. – V.466. - Is.1. - P. 66-69. - DOI: 10.1134/S1607672916010154.

15. Kolesnikova S.M., Kamenskii E.S., Perminov N.V., Pavlenko N.I., Kuznetsov P.N. **Generation of Pitch-Like Products by the Thermal Dissolution of Coal in Heavy Semicoking Tar** // COKE & CHEMISTRY. – 2016. - Vol. 59. - No.10. - P. 384–388.
16. Kolyagin G. A., Kornienko V. L. **The effect of carbon black mixture composition on the structural and electrochemical characteristics of gas diffusion electrodes for electrosynthesis of hydrogen peroxide** // RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY. – V. 52. – Is. 2. - P.185-191.
17. Kornienko G. V., Kolyagin G. A., Kornienko V. L. **Graphitized carbon materials for electrosynthesis of De(2)D(2) from D-2 in gas-diffusion electrodes**//RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY. – OCT 2016. - V.52. – Is.10. – P.983-987.
18. Kornienko G.V., Kenova T. A., Kornienko, V. L. et.al. **Indirect electrochemical oxidation of aniline in acid electrolyte with active oxygen species**//RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. - V. - 89. - Is. 10. - P. 1612-1618 DOI: 10.1134/S1070427216100086
19. Kukushkin A.A., Kulumaeva E.V., Kondrasenko A.A., Root E.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. **Preparation of New Completely Substituted 4-Nitrosophenols with a Pyridine Residue** // RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. – V.52. – Is.8. – P. 1212-1214. DOI: 10.1134/S1070428016080224.
20. Kuz'min V.I., Kuz'mina V.N., Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M., **Rare and rare-earth elements in the metal-bearing coals of the north of the Lena Coal Basin** // SOLID FUEL CHEMISTRY. – V. 50. - Is.2 – P. 120-126.
21. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M., **Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood** //SOLID FUEL CHEMISTRY. – V. 50 - Is. 1 - P. 23-30. DOI: 10.3103/S0361521916010067.
22. Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Fetisova O. Yu. **Formation of WO_x-ZrO₂ Isomerization Catalysts from Anion-Modified Zirconium Hydroxide** // PETROLEUM CHEMISTRY - V.56. - Is. 7. - P. 629-633. DOI: 10.1134/S0965544116070094.
23. Mikhailov A.G., Kharitonova M.Yu, Vashlaev I. I., et al. **Method to make nests of useful components by way of accumulation** // Journal of Mining Science. – V.52. - Is.3. - P.565-568.
24. Mikhlin, Yu. L.; Vorob'ev, S. A.; Karasev, S. V.; et al. **Composition and properties of highly dispersed particles generated under sulfide ore milling**// Journal of Mining Science. – V.52 Is. 5 - P. 982-988.
25. Mikova N. M., Chesnokov N. V., Mazurova E. V., Pavlenko N. I., Ivanchenko N. M. **Thermal Transformation of Betulin by Alkaline Activation** // RUSSIAN JOURNAL OF BIOORGANIC CHEMISTRY. – 2016. – V. 42. – No. 7. – P. 57–63.
26. Myagkov V.G., Bykova L.E., Yakovchuk V.Y., Zhigalov V.S., Volochaev M.N., Matsynin A.A., Tambasov I.A., Seredkin V.A., Patrin G.S., Bondarenko G.N., **Structural and magnetic features of solid-phase transformations in Mn/Bi and Bi/Mn films** //JETP LETTERS. – V. 103. - Is. 4. - P. 254-259. - DOI: 10.1134/S0021364016040111.

- 27.Orlov Y.S., Dudnikov V.A., Gorev M.V., Vereshchagin S.N., Solov'ev L.A., Ovchinnikov S.G., **Thermal properties of rare earth cobalt oxides and of La_{1-x}Gd(x)CoO₃ solid solutions**//JETP LETTERS. – V. 103. - Is.9. - P. 607-612.
- 28.Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Linok E.V., Evsevskaya N.P., Bondarenko G.N., Zhizhaev A.M., Tarasova L.S., **Anion-Exchange Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Powders**//GLASS AND CERAMICS. – V. 73. – Is. 3-4. – P. 107-110.
- 29.Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V., **Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis**//THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING. – V.50. - Is. 4. - P. 575-581. - DOI: 10.1134/S0040579516040254.
30. Parshin A.S., Kushchenkov S.A., Pchelyakov O.P., Mikhlin Y.L., **Layer-by-Layer Analysis of the Thickness Distribution of Silicon Dioxide in the Structure SiO₂/Si(111) by Inelastic Electron Scattering Cross-Section Spectroscopy** // SEMICONDUCTORS. – V.50. - Is.3. – P. 339-344.
- 31.Parshin A.S., Igumenov A.Y., Mikhlin Y.L., Pchelyakov O.P., Zhigalov V.S. **Comparative analysis of characteristic electron energy loss spectra and inelastic scattering cross-section spectra of Fe** // PHYSICS OF THE SOLID STATE. – V. 58. – Is.5. – P. 908-914. DOI: 10.1134/S106378341605019X.
- 32.Parshin A.S., Igumenov A.Y., Mikhlin Y.L., Pchelyakov O.P., Zhigalov V.S., **Electron spectroscopy of iron disilicide** // TECHNICAL PHYSICS. - V.61. - Is. 9. - P. 1418-1422. - DOI: 10.1134/S1063784216090176.
- 33.Platunov M.S., Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Kazak N.V., Solovyov L.A., Zubavichus Y.V., Veligzhanin A.A., Dorovatovskii P.V., Vereshchagin S.N., Shaykhutdinov K.A., Ovchinnikov S.G. **Crystal structure and electronic states of Co and Gd ions in a Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{2.85} single crystal** // JETP LETTERS. – V. 103. - Is. 3. - P. 196-200.- DOI: 10.1134/S0021364016030139.
34. Purevsuren B., Batbileg S., Dabaajav Y., Namkhainorov D., Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., **Composition and properties of coal from the Tsaydam Nuur deposit in Mongolia**// SOLID FUEL CHEMISTRY. – V.50. - Is.1. - P. 1-6. DOI: 10.3103/S0361521916010079.
- 35.Ruseikina A.V., Solov'ev L.A. **Crystal Structures of alpha- and beta-SrCeCuS₃**//RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY. – V.61. - Is.4. - P. 482-487.
- 36.Starkov A.K., Zamay T.N., Savchenko A.A., Ingevatkin E.V., Titova N.M., Kolovskaya O.S., Luzan N.A., Silkin P.P., Kuznetsova S.A. **Antitumor effect of arabinogalactan and platinum complex** // DOKLADY BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS. – V. 467. - Is. 1. - P. 92-94. - DOI: 10.1134/S1607672916020046.
- 37.Tsyganova S.I., Fetisova O.Y., Bondarenko G.N., Mazurova E.V., Chesnokov N.V., **Synthesis of Highly Porous Zinc-Carbon Composites Based on Modified Pine Wood**// RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. - Volume: 89. - Issue: 3. - Pages: 400-405. DOI: 10.1134/S1070427216030095.
- 38.Vorobyev S.A., Saikova S.V., Karimov E.E., **Synthesis of gelatin-stabilized concentrated hydrosols of copper nanoparticles**// RUSSIAN JOURNAL OF

39. Zamay G.S., Zamay T.N., Kolovskaya O.S., Krat A.V., Glazyrin Y.E., Dubinina A.V., Zamay A.S., **Development of a biosensor for electrochemical detection of tumor-associated proteins in blood plasma of cancer patients by aptamers** // DOKLADY BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS. – V. 466. - Is. 1. - P.70-73. - DOI: 10.1134/S1607672916010208.

*Статьи в отечественных журналах, реферируемых в РИНЦ
(список ВАК)*

1. Bragin Viktor I., Kharitonova Margarita J. **Possibilities and Specifics of Arctic Mineral Resources Development** / Journal of Siberian Federal University. Humanities & Social Sciences. – 2016.- V.9 - №10. – P. 2374-2382.
2. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Kondrasenko A.A., Morozov A.A., Tarabanko N.V. **Synthesis of copolymers of furandicarboxylic acid, ethylene glycol, and poly(angela lactone)** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2016. - V.9. - № 3. – P. 345-352.
3. Marakushina E.N., Frizorger V.K., Lazarev D.G., Krak M.I., Kuznetsov P.N. and Buryukin F. **Study of Alternative Methods for Preparing the Pitch Binder for the Anode Paste** // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2016. – V.9. - №5. - P.714-723.
4. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. **1-Adamantanol Alkylation of 1,8-and 1,3- Dihydroxynaphthalenes** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2016. - V.9. - № 1. – P.134-139.
5. Tarabanko V.E., Pervishina E.P., Tarabanko N.V., Chernyak M.Y., Kaygorodov K.L., Chelbina Y.V., Boyarchuk D.V. **Kinetics of fir wood oxidation by oxygen in aqueous alkaline media** // Химия растительного сырья. - 2016. - № 4. - С. 57-63.
6. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Колотушкин А.М. Кыласов Ф.А. **Осаждение металлов платиновой группы из растворов аффинажного производства** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - №1. - С. 6-12.
7. Бурмакина, Г.В., Верпекин, В.В., Зимонин, Д.В., Чудин, О.С., Ергаев, Р.О., Рубайло, А.И. **Редокс-свойства биядерных рений-платиновых винилиденовых комплексов с фосфорсодержащими лигандами** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 13-19
8. Бурмакина Г.В., Киринов В.П., Максаков В.А., Рубайло А.И. **Редокс-свойства гетерометаллических кластерных соединений осмия** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 4. - С. 483-495.
9. Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Казаченко А.С., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. **Модификация сульфатированного арабиногалактана аминокислотами методом ионного обмена** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 20-28.

10. Васильева Н. Ю., Левданский А. В., Казаченко А. С., Скворцова Г. П., Кузнецов Б. Н., Дьякович Л., Пинель К. **Синтез производных сульфатированного арабиногалактана с гистидином и аргинином** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. - С. 318-325.
11. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. **Получение органоминеральных удобрений на основе древесной коры (обзор)** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - №4. - С. 414-429.
12. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Ульянова О.А. **Влияние органоминеральных азотных удобрений на основе коры и луба березы на свойства почвы** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. - С. 258-266.
13. Верещагин С.Н., Дудников В.А., Соловьев Л.А. **Изучение фазового перехода порядок-беспорядок в нестехиометрическом Sr-Gd-кобальтате методами ДСК, ТГ и РСА** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. - С. 326-336.
14. Вохмин С.А., Брагин В.И., Курчин Г.С., Ананенко К.Е., Требуш Ю.П. **Нормирование разубоживания при добыче полезных ископаемых** // Маркшейдерия и недропользование. - №2. - 2016. - С. 43-46.
15. Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю. **Экстракция цветных металлов и железа (III) из сульфатных растворов гидразидами монокарбоновых кислот Versatic 10** // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. - № 6. – С. 745-751.
16. Гришечко Л.И., Микова Н.М., Кузнецов Б.Н. **Оптимизация процесса синтеза лигнин-танин-формальдегидных органических аэрогелей** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 212-220.
17. Иванов И.П., Микова Н.М. **Оптимизация процесса синтеза нанопористых углеродных материалов при термохимической активации лигнина древесины березы** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 78-88.
18. Иванов И.П., Теремова М.И., Еремина А.О., Головина В.В., Козлова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. **Влияние аэробной биопереработки на состав и сорбционные свойства бурого угля Березовского месторождения** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 49-59.
19. Залогов А.Н., Дубинин П.С., Кирик С.Д., Мулагалеев Р.Ф., Соловьев, Л.А., Якимов И.С. **Моделирование кристаллической структуры комплексных соединений платиновых металлов с помощью параллельных вычислений на основе генетических алгоритмов и данных рентгеновской дифракции** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Техника и технологии». – 2016. – Т. 9. - № 1. – С. 105-116.
20. Замай А.С., Коловская О.С., Кондрасенко А.А., Фалалеев О.В., Самойлова А.А., Титова Н.М., Пац Ю.С., Толмачева Т.В., Замай Т.Н. **Изменение энергетического статуса опухоли в процессе развития** // Сибирское медицинское обозрение. - 2016. - № 3 (99). - С. 17-26.

21. Кайгородов К.Л., Парфенов В.А., Пономаренко И.В., Самойло А.С. **Применение пористых силикатных материалов различного строения для ацеталирования фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола метанолом** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. – С 267-280.
22. Козлова С.А., Зайцева Ю.Н., Парфёнов В.А. **Стабильность сульфидных сорбентов на основе оксида кремния в водных средах. Часть 1. Носитель SBA-15** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 177-187.
23. Корниенко В.Л., Кошелева А.М., Корниенко Г.В. **Электросинтез карбоновых кислот непрямым электрокаталитическим окислением алифатических спиртов с участием активных форм кислорода** // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - №.5. - С. 613-617.
24. Кузнецов Б.Н., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Карачаров А.А., Крылов А.С., Мазурова Е.В., Бондаренко Г.Н., Левданский В.А., Казаченко А.С. **Исследование методами КР, РФА, РЭМ и АСМ сульфатов арабиногалактана, полученных с использованием сульфаминовой кислоты** // Химия растительного сырья.– 2016. – №4.– С. 43-48.
25. Кузнецов Б.Н., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Максимов Н.Г., Казаченко А.С., Скворцова Г.П., Djakovitch L., Pinel C. **Синтез и изучение медьсодержащих полимеров на основе сульфатов арабиногалактана** // Химия растительного сырья.– 2016.– №4.– С. 49-55.
26. Кузнецов Б. Н., Маляр Ю.Н., Кузнецова С. А., Гришечко Л.И., Казаченко А. С., Левданский А.В., Пестунов А.В., Бояндин А.Н., Селзард А. **Выделение, изучение и применение органосольVENTных лигнинов (обзор)** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 4. - С. 454-482.
27. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Яковлев В.А. **Исследование процесса гидрирования микрокристаллической целлюлозы в среде воды в присутствии катализаторов NiCu/SiO_2 и NiCuMo/SiO_2** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 230-242.
28. Кузнецов П.Н., Колесникова С.М., Кузнецова Л.И., Обухова А.В., Каменский Е.С., Перминов Н.В. **Получение пекоподобных продуктов методом терморазложения каменного угля в тяжелой смоле полукоксования** // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. - Т. 24. - № 3. - С.325-334.
29. Кузнецов П.Н., Малолетнев А.С., Исмагилов З.Р. **Влияние свойств ископаемых углей на их склонность к самовозгоранию** // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т.24. - № 3. - С.335-346.
30. Кузнецов П.Н., Маракушина Е.Н., Бурюкин Ф.А., Исмагилов З.Р. **Получение альтернативных пеков из углей** // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 3. - С. 325-333.
31. Кукушкин А.А., Роот Е.В., Кондрасенко А.А., Скрипальщикова А.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. **Спектроскопическое изучение строения, таутомерии и димеризации новых перзамещенных нитрозофенолов с пиридиновыми**

заместителями// Успехи современного естествознания. - 2016. - № 4-0. - С. 32-37.

32. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. **Композитные циркономолибдатные сорбенты для иммобилизации катионов f-металлов (III) в минералоподобной матрице**// Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 159-170.
33. Лалетина С. С., Шор Е. А., Маматкулов М., Юданов И. В., Каичев В. В., Бухтияров В. И. **Теоретическое исследование дегидрирования метанола на нанокластере платины**// Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 4. - С. 430-442.
34. Левданский В.А., Казаченко А.С., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. **Изучение сульфатов микрокристаллической целлюлозы, полученных с использованием хлорсульфоновой и сульфаминовой кислот** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 119-133.
35. Левданский В.А., Кондрасенко А.А., Левданский А.В., Кузнецов, Б.Н. **Синтез диацетата и дипропионата бетулина** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. – С. 337-344.
36. Левданский В.А., Левданский А.В., Пен Р.З., Кузнецов Б.Н. **Оптимизация процесса сульфатирования микрокристаллической целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в диоксане** // Химическая технология. - 2016. - № 9. - С. 391-397.
37. Мацко Н.А., Харитонов М.Ю. **Тенденции нефтяного рынка** // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. - № 7. - С. 61-70.
38. Михайленко М.А., Козлов А.С., Шарафутдинов М.Р., Ельцов И.В., Шахтшнейдер Т.П., Кузнецова С.А., Петров А.К. **Надмолекулярная структура арабиногалактана и его комплексов с диацетатом бетулина** // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 2. - С. 257-261.
39. Михайлов А.Г., Харитонов М.Ю., Вашлаев И.И., Свиридова М.Л. **Выщелачивание золота и цветных металлов нецианистыми растворителями**// Успехи современного естествознания. - 2016. - № 7-0. - С. 132-136.
40. Наслузова О.И., Наслузов В.А. **Расчет методом Дугласа-Кролла-Кона-Шэма g-тензоров ЭПР** // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. - 2016. - № 5 (116). - С. 99-105.
41. Наслузов В.А., Нейман К.М., Шор А.М., Лалетина С.С., Иванова-Шор Е.А. **Расчёты адсорбции кислорода на комплексах наночастицы $\text{Ce}_{21}\text{O}_{42}$ с атомами, тримерами и тетрамерами серебра методом функционала плотности** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. – С. 281-295.
42. Паршин А.С., Игуменов А.Ю., Михлин Ю.Л., Пчеляков О.П., Жигалов В.С. **Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов моносилцида железа** // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2016. - Т. 59. - № 10. - С. 82-86.

- 43.Пашков Г.Л., Евсеевская Н.П., Линок Е.В., Пантелеева М.В., Бондаренко Г.Н. **Анионообменный синтез наноразмерных порошков оксида диспрозия**/ Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. – С. 371-376.
- 44.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 Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 171-176.
- 45.Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. **Повышение прочности углеродных сорбентов из экстрагированной коры лиственницы путем использования добавок нефтебитума** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 243-251.
- 46.Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. **Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами из коры лиственницы сибирской** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 109-118.
- 47.Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. **Особенности парогазовой активации в реакторе с псевдоожиженным слоем коры лиственницы и твердых остатков ее экстракционной переработки** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 4. - С. 525-535.
- 48.Сурсякова, В.В., Бурмакина, Г.В., Рубайло, А.И. **Определение органических кислот во фруктовых и овощных соках методом капиллярного электрофореза** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 100-108.
- 49.Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И. **Получение препарата на основе взаимодействия соли транс-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном и его свойства** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 1. - С. 42-48.
- 50.Тамбасов И.А., Жандун В.С., Михлин Ю.Л., Мягков В.Г., Тамбасова Е.В. **Исследование зонной структуры тонких In_2O_3 пленок с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и первопринципных расчетов в рамках пакета VASP**// Актуальные проблемы авиации и космонавтики. - 2016. - Т. 1. - № 12. - С. 335-336.
- 51.Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю., Кайгородов К. Л., Орловская Н. Ф., Морозов А. А., Кондрасенко А. А., Безбородов Ю. Н. **Синтез и антидетонационные свойства производных фурфурола** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 221-229.
- 52.Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Черняк М.Ю., Мазурова Е.В., Кайгородов К.Л. **Взаимодействие паров тетрахлорида титана с хлопковой целлюлозой и каталитические свойства получаемого диоксида титана**// Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. - С. 378-387.

- 53.Флейтлих И.Ю., Никифорова Л.К., Григорьева Н.А. **Экстракционная очистка сульфатных цинковых растворов от хлорид-иона** // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. - № 5. – С. 661-667.
- 54.Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Морозов А.А., Кондрасенко А.А. **Препаративный синтез диэтилацетата фурфурола прямым взаимодействием спирта и альдегида** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С. 146-151.
- 55.Чесноков Н. В., Микова Н. М., Дроздов В. А., Кузнецов Б. Н. **Получение углеродных адсорбентов из бересты коры березы** // Химия в интересах устойчивого развития. –2016. – №6. – С. 769-780.
- 56.Шарыпов В.И., Киселев В.П., Береговцова Н.Г., Кеменев Н.В., Кузнецов Б.Н. **Использование жидких продуктов пиролиза шин для приготовления модификаторов нефтяного битума на основе маслостойких нитрильных каучуков** // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 1. - С. 89-95.
- 57.Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Мирошникова А.В., Кузнецов Б.Н. **Изучение состава и термических превращений этаноллигнина, выделенного из древесины осины** // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 3. - С. 296-307.
- 58.Шепелев И.И., Бочков Н.Н., Алгебраистова Н.К., Жижаяев А.М. **Изменение степени гидрофобности минерального порошка при активации его различными реагентами-гидрофобизаторами** // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. - 2016. - № 2 (55). - С. 200-207.
- 59.Шепелев И.И., Стыгин И.С., Еськова Е.Н., Жижаяев А.М. **Исследование химических и токсичных свойств нефелиновых шламов для использования в сельском хозяйстве** // Вестник КрасГАУ. 2016. №2. – С.13-18.
- 60.Яценкова О.В., Пен Р.З., Скрипников А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. **Оптимизация процесса гидролиза микрокристаллической целлюлозы концентрированной серной кислотой** // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – №6. – С. 811-819.
- 61.Яценкова О.В., Судакова И.Г., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. **Влияние условий пероксидной каталитической делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозных продуктов**// Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. - Т.9. - № 2. - С.188-200.

Доклады и тезисы в сборниках конференций

- 1.Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Fierro V., Lenze Silva G.F.B., Kuznetsov B.N., Pizzi A. and Celzard A. **Synthesis, mechanical and physical properties of elastic materials based on flavonoid tannin**// Book of Abstr. of Int. Conf. New Achievements in Materials and Environmental Sciences (NAMES'16). Nancy, FRANCE. November 7-9, 2016.
- 2.Ivanova-Shor E.A., Nasluzov V.A., Shor A.M., Laletina S.S., Neyman K.M. **Modeling of ceria-supported silver species** // Abstracts of the IV German-Russian Seminar on

Catalysis “Bridging the Gap between Model and Real Catalysis” September 5-7, 2016, Kloster Banz. P. 50-51.

3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., Djakovitch L., Pinel C. **Development of green catalytic processes of wood lignins depolymerization to valuable chemicals**// Book of Abstr. of the 16th Int. Congress on Catalysis (16th ICC). Beijing, China. July 5-7 2016. PE 156.
4. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Tarabanko V.E., Garyntseva N.V., Sudakova I.G. **Kinetic studies of green catalytic processes of wood oxidative delignification**// Book of abstracts of the X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reaction” (MCR-X). October 2-6, 2016, Svetlogorsk, Kaliningrad Region, Russia. - P. 33.
5. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Garyntseva N.V., Sharypov V.I., Djakovitch L., Pinel C. **Development and integration of optimized catalytic processes of birch wood components transformation to valuable products**// Book of Abstr. of Int. Symp. on Catalytic Conversion of biomass (ISCCB). Taipei, Taiwan. June 27-30 2016. OP-07.
6. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., A.M. Skripnikov, Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V. **Novel approach for green catalytic valorization of birch-wood biomass to valuable chemicals**// Book of Abstr. of the Int. Symp. on Catalytic Conversion of Energy and Resources (ISCCER). Seoul, Korea. June 30–July 2 2016. GO A11.
7. Kuznetsov P.N., Buryukin F.A., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Tarasova L.S. **Study of the reasons of deactivation of platinum promoted WO_x–ZrO₂ in the isomerization of n-heptane-benzene mixture** // Conf. Catalytic hydro-processing in oil refining. II Scientific-Techno-logical Symp. (STS-II) (17-23 April, 2016, Belgrade, Serbia) [Electronic resource]: Abstracts – Novosibirsk : BIC, 2016. – 1 electronic optical disc (CD-R). ISBN 978-5-906376-13-8. P. 150.
8. Khanchich O.A., Kuznetsova S.A. **The formation of dissipative structures in polymers as a model of synergy**// International Conference Education Environment For The Information AGE (EEIA-2016) Book Series: SHS Web of Conferences. - V.29. - Article Number: UNSP 02020. DOI: 10.1051/shsconf/20162902020
9. Laletina S.S., Mamatkulov M., Yudanov I.V., Shor E.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. **DFT Study of CO Adsorption on Platinum Clusters** // Abstracts of the 16th International Congress on Catalysis, 3-8 July, Beijing, China, 2016.
10. Laletina S.S., Shor E.A., Mamatkulov M., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. **DFT Study of Methanol Decomposition on Platinum Clusters** // Book of abstracts of the X International Conference “Mechanisms of Catalytic Reaction” (MCR-X). October 2-6, 2016, Svetlogorsk, Kaliningrad Region, Russia. - P. 103.
11. Mikhailenko M.A., Sharafutdinov M.R., Kozlov A.S., Kuznetsova S.A., Shakhtshneider T.P., Zolotarev K.V. **Study of arabinogalactan supramolecular structure using synchrotron radiation SAXS and terahertz laser ablation methods**// Proceedings of the International Conference Synchrotron and Free Electron Laser Radiation: Generation and Application (SFR-2016) Book Series: Physics Procedia. – V. 84. - P. 382-385.

12. Mikhlin Yu., Romanchenko A., Tomashevich Ye., Nasluzov V., Shurupov V., Vorobyev S. **Near-surface regions of chalcopyrite studied using XPS, HAXPES, XANES and DFT**// Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (SFR-2016) Book of Abstracts. Budker INP. 4-7 July 2016. - P.28.
13. Nasluzov V.A., Parker S.M., Genest A., Shor A.M., Ivanova-Shor E.A., Röscher Notker. **A DFT-QM/MM theoretical study of small bare and hydrogenated Ta₃ clusters grafted to surface of hydroxylated silica** // Abstracts of the 16th International Congress on Catalysis, July, 3-8, 2016, Beijing, China.
14. Nasluzov V.A., Shor A.M., Ivanova-Shor E.A., Laletina S.S., Neyman K.M. **A Density Functional Study of Active Oxygen Species at Ceria-supported Silver Clusters** // Book of abstracts of the X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reaction" (MCR-X). October 2-6, 2016, Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia. P. 25.
15. Tarasov I.A., Solovyov L.A., Volochaev M., Rautskii M.V., Nemtsev I.V., Yakovlev I.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. **Self-organized α -FeSi₂ nanocrystals on Si(100): their origin and physical properties** // Book of abstracts XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials. Moscow, 23-27 мая 2016 г. – P. 74.
16. Yudanov I.V., Mamatkulov M.M., Laletina S.S. **Size Effects in Adsorption Properties of Metal Nanoparticles: an Insight from the DFT Computational Modeling** Book of abstracts of the X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reaction" (MCR-X) // Book of abstracts of the X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reaction" (MCR-X). October 2-6, 2016, Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia. P.16.
17. Shepelev I.I., Bochkov N.N., Zhizhaev A.M. **Study of composition and morphology features of alumina producing waste for its application in road building technologies** // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V.1698. - C.070013-1–070013-5.
18. Белоусов О.В., Борисов Р.В. **Влияние дисперсности на термо-динамические характеристики гетерогенных процессов с участием металлов платиновой группы** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С. 476.
19. Белоусов О.В., Рюмин А.И., Белоусова Н.В., Гризан Н.В. **Обогащение бедных промпродуктов аффинажного производства в автоклавных условиях** // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 14-18 ноября 2016 г.- С.69.
20. Борисов Р.В. **Взаимодействие углеродного наноматериала с солянокислыми растворами H₂AuCl₄ в автоклавных условиях** // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия»: Красноярск.- 2016.- С. 4-7.
21. Борисов Р.В. **Взаимодействие углеродного наноматериала с солянокислыми растворами благородных металлов при повышенных температурах.** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) С. 47-48.

- 22.Борисов Р.В., Белоусов О.В. **Получение наноразмерных порошков благородных металлов в автоклавных условиях.** // Доклады IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар.- 2016. 476 с. (Коми научный центр УрО РАН). - С. 27-30.
- 23.Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижаев А.М. **Особенности взаимодействия углеродных наноматериалов с солянокислыми растворами благородных металлов в гидротермальных условиях** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С. 480.
- 24.Борисов Р.В., Белоусов Р.В. **Окислительно-восстановительные потенциалы наноразмерных порошков на основе палладия в растворах H_2PdCl_4** // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 14-18 ноября 2016 г. - С.70.
- 25.Верпекин В.В., Чудин О.С., Бурмакина Г.В., Кондрасенко А.А., Павленко Н.И., Зимонин Д.В., Рубайло А.И. **Синтез и физико-химические свойства винилиденовых комплексов, содержащих марганец и родий** // Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 14-18 ноября 2016 г. - С. 95.
- 26.Воробьев С.А., Романченко А.С., Карачаров А.А., Сайкова С.В., Бурдакова Е.А., Сарычева А.А., Михлин Ю.Л. **Синтез, исследование и свойства коллоидных наночастиц сульфида меди, ксантогенидов меди и свинца применительно к флотации** // В кн.: Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения – 2016)/ ред. В.А. Чантурия, сост. Т.В. Чекушина. М., АО Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. С.119-120.
- 27.Ганусова М.К., Шор Е.А., Шор А.М. **Квантово-химическое исследование гидролиза гидратных комплексов плутония (IV)** // Тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии”, 15-20 мая 2016 г., г. Омск. С.330.
- 28.Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю. **Дисульфид бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновой кислоты - новый селективный экстрагент для извлечения серебра** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 482.
- 29.Гришечко Л.И. Микова Н.М., Скворцова Г.П., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. **Полимерные аэрогели на основе полифенолов древесной коры**// Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения». ФГБОУ СибГАУ. Красноярск. 9 декабря 2016. 5 стр.
- 30.Гришечко Л.И. **Получение легированных азотом танин-формальдегидных аэрогелей**// Сб. тр. конф. молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2016. С. 7-10.
- 31.Евсевская Н.П. **Изоморфное замещение в структуре железо-иттриевого граната: синтез феррит-гранатов состава $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)** // Конференция -

конкурс молодых ученых ИХХТ СО РАН, апрель 2016 г., г. Красноярск. - С. 11-13.

32. Евсеевская Н.П., Пашков Г.Л., Линок Е.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. **Изоморфное замещение в структуре железо-иттриевого граната: синтез феррит-гранатов состава $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$)** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 416.
33. Зимонин Д.В., Верпекин В.В. **Редокс-свойства гетерометаллических винилиденовых комплексов марганца и рения** // Конференция-конкурс молодых ученых ИХХТ СО РАН, Красноярск, 26 марта 2016. - С.14-17.
34. Казаченко А.С., Карачаров А.А., Левданский А.В. **Физико-химическое исследование функциональных полимеров на основе сульфатированного арабиногалактана** // Сб. тр. конф. молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2016. С. 18-21.
35. Казаченко А.С., Левданский А.В. **Синтез и физико-химическое исследование функциональных полимеров на основе сульфатированного арабиногалактана** // Сб. тр. Международной науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных с межд. участ. «Молодёжь и наука: проспект Свободный» (Электронный ресурс) 15-25 апреля 2016 года. Красноярск.
36. Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В., Морозов А.А. **Активация древесины сосны для ферментативного гидролиза методом каталитического окисления** // 9-я Всероссийская научно-практической конференция с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (ТОХБиПП-2016), 18-20 мая 2016 года г. Бийск.
37. Карачаров А.А., Лихацкий М.Н., Михлин Ю.Л. **Влияние адсорбции бутилксантогената калия и дибутилдиксантогената на свойства поверхностей сульфидных минералов и ВОПГ: изучение методами крио-РФЭС и in situ АСМ/АСС** // В кн.: Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения – 2016)/ ред. В.А. Чантурия, сост. Т.В. Чекушина. М., АО Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. С.116-118.
38. Козлова С.А., Зайцева Ю.Н., Парфёнов В.А., Самойло А.С., Кирик С.Д. **Влияние pH раствора и температуры обработки на привитый покров SBA-15** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С. 418
39. Корниенко В.Л., Кошелева А.М., Корниенко Г.В. **Электросинтез карбоновых кислот непрямым окислением алифатических спиртов на оксидно-гидроксидном никелевом и допированном бором алмазном электродах** // Тезисы докладов. VIII Всероссийская международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. 19-23 сентября 2016г. г. Плес, Ивановская обл., Россия. С.107.
40. Корниенко Г.В., Кенова Т.А., Корниенко В.Л., Максимов Н.Г. **Электрохимическое окисление анилина с участием активных форм кислорода в водных электролитах** // Тезисы докладов. VIII Всероссийская международная научная

конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. 19-23 сентября 2016г. г. Плес, Ивановская обл., Россия. С.108.

- 41.Коробейников А.И. **Изучение сложных сопряженных равновесий в концентрированных растворах с участием соединений РЗМ при щелочной переработке монацита** // Конференция - конкурс молодых ученых ИХХТ СО РАН, апрель 2016 г., г. Красноярск - С. 22-24.
- 42.Коробейников А.И., Калякин С.Н. **Создание автоматизированного электронного справочника для расчета физико-химических свойств многокомпонентных растворов** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 432.
- 43.Коробейников А.И., Калякин С.Н. **Создание автоматизированного электронного справочника для расчета термодинамических и физико-химических свойств сложных химических систем** // IV международная молодежная научная конференция «Математическое и программное обеспечение информационных, технических и экономических систем», 20-21 мая 2016 г., г. Томск. Томский государственный университет. С. 22-25.
- 44.Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Шарыпов В. И., Кузнецова С. А., Л. И. Гришечко, Микова Н. М., Лутошкин М. А. **Новые методы получения химических продуктов из лигнина**// Сб. тез. докл. XXX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (РЕАКТИВ-2016) г. Уфа, 14–16 ноября 2016 г. С. 197.
- 45.Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Шарыпов В.И., Гарынцева Н.В., Яковлев В.А., Восьмериков А.В., Лавренев А.В. **Новые методы каталитической переработки древесного лигнина в химические продукты**// Сб. тез.докл. V Рос. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород Московской обл. 18 – 21 октября 2016 г. П-13. С. 53-54.
- 46.Кузнецов П.Н., Обухова А.В., Кузнецова Л.И. **Динамика каталитических и структурных свойств $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ катализатора совместной гидроизомеризации гептана и бензола** // «Актуальные проблемы нефтехимии»: сборник тезисов докладов V Российской конференции (18-21 октября 2016 г., г. Звенигород). - М.: ИНХС РАН, 2016. - 450 с. ISBN 978-5-9905815-3-1. Р. 259-260.
- 47.Кузьмин В.И., Жидкова Т.И., Кузьмин Д.В. **Экстракция иридия (III) из хлоридных растворов в системе «трибутилфосфат – хлорноватистая кислота**»// Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 14-18 ноября 2016 г. – С. 76.
- 48.Кузьмин В.И., Калякин С.Н., Кузьмин Д.В., Гудкова Н.В., Мулагалеева М.А. **Разработка схем противоточного экстракционного разделения РЗМ в системах «азотнокислые растворы – алкилфосфиновые кислоты**» // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 430.
- 49.Кузьмина А.А., Кузьмин В.И., Гудкова Н.В. **Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода** // Сборник

докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 428.

50. Кустов А.Д., Парфенов О.Г. **A new method for the synthesis of titanium silicide**// Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 437.
51. Кустов А.Д., Закиров Р.А., Кенова Т.А., Парфенов О.Г., Соловьев Л.А. **Advanced processing of alkaline earth titaniferous ore**// Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 425.
52. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. **Композитные циркономолибдатные сорбенты для извлечения катионов f-металлов из жидких радиоактивных отходов и их иммобилизации в минералоподобной форме** // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН. – Красноярск, 2016. – С. 25-28.
53. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. **Композитные циркономолибдатные сорбенты для извлечения катионов f-металлов из жидких радиоактивных отходов и их иммобилизации в минералоподобной форме** // Сборник тезисов XIX Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН 12 апреля 2016, Красноярск. – С. 17.
54. Левданский А.В. Кондрасенко А.А. **Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы сульфаминовой кислотой в присутствии основного катализатора – мочевины** // Сб. тр. конф. молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2016. С. 29-32
55. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. **Получение дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы сибирской**// Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения». ФГБОУ СибГАУ. Красноярск. 9 декабря 2016. 4 стр.
56. Линок Е.В. **Сольвотермический синтез оксидных микрофаз: получение Co_3O_4 из гибридного органо-неорганического материала на основе слоистого гидроксида кобальта (II)** // Конференция - конкурс молодых ученых ИХХТ СО РАН, апрель 2016 г., г. Красноярск – С. 33-36.
57. Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Михлин Ю.Л. **Изучение водных эмульсий бутилдиксантогенена и их взаимодействия с поверхностями галенита, ВОПГ и SiO_2** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 438.
58. Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Романченко А.С., Михлин Ю.Л. **О роли и превращениях преднуклеационных жидких интермедиатов в процессах формирования наночастиц сульфидов золота, платины и палладия** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 474.
59. Маракушина Е.Н., Бурюкин Ф.А., Кузнецов П.Н., Исмагилов З.Р. **Получение альтернативных пеков из углей** // Полнотекстовые докл. в ХИУР конф.

“Перспективы развития углехимической науки, углехимических технологий и углехимических производств в РФ”. - Кемерово. 25-27 янв. 2016г.

- 60.Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. **Исследование термического растворения ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии твердых полиметаллических катализаторов**// Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения». ФГБОУ СибГАУ. Красноярск. 9 декабря 2016. 5 стр.
- 61.Михлин Ю.Л., Наслузов В.А., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Шурупов В.В. **Строение металлдефицитной приповерхностной области сульфидных минералов и механизм «пассивации» при окислительном выщелачивании** // В кн.: Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения – 2016)/ ред. В.А. Чантурия, сост. Т.В. Чекушина. М., АО Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. С.552-554.
- 62.Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Шурупов В.В., Воробьев С.А., Наслузов В.А., Félix R. **Строение приповерхностных слоев сульфидов металлов: изучение методами фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии поглощения с разрешением по глубине**// Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь. XXII Всероссийская конференция, 20-23 сентября 2016 г., Владивосток. ДФУ. Тезисы докладов. - С. 18.
- 63.Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Романченко А.С., Шурупов В.В., Наслузов В.А. **Пассивация сульфидных минералов при выщелачивании и ее связь с изменениями состава, строения и свойств приповерхностного слоя по глубине** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С.400-401.
- 64.Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В., Романченко А.С., Шурупов В.В., Наслузов В.А. **Пассивация сульфидных минералов при выщелачивании и ее связь с изменениями состава, строения и свойств приповерхностного слоя по глубине** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 400.
- 65.Павликов А.Ю., Евсевская Н.П. **Анионообменный синтез феррит-граната состава $Y_3Fe_4In_06O_{12}$ с использованием анионита АВ-17-8.** // Сб. тр. Международной науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных с межд. участ. «Молодёжь и наука: проспект Свободный» (Электронный ресурс) 15-25 апреля 2016 года. Красноярск. – С. 78-81.
- 66.Петерсон И.В., Свирская Н.М., Кондрасенко А.А., Рубайло А.И. **Синтез 2-(адамантил-1)-1,8-дигидрокси-нафталина и оксимирование адамантильных производных 1,3- и 1,4-дигидрокси-нафталинов** // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. - Т. 4. - С.535.
- 67.Романченко А.С., Воробьев С.А., Карасев С.В., Карачаров А.А., Каменский А.А., Бурдакова Е.А., Михлин Ю.Л. **Состав, свойства и поведение высокодисперсных частиц, образующихся при измельчении сульфидных руд цветных металлов** // В кн.: Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения –

2016)/ ред. В.А. Чантурия, сост. Т.В. Чекушина. М., АО Издательский дом «Руда и Металлы», 2016. - С.50-53.

68. Рюмин А.И., Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В. **Автоклавная переработка концентратов и промпродуктов, содержащих благородные металлы**// Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С. 486.
69. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. **Реакционно-ионообменные процессы в технологии неорганических веществ** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. – С. 390.
70. Сарычева А.А., Воробьев С.А., Бурдакова Е.А. **Исследование возможности применения наночастиц CuS в технологиях флотации** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С. 524.
71. Скрипников А.М. **Изучение гидролиза гемицеллюлоз древесины березы в присутствии катализаторов**// Сб. тр. конф. молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии СО РАН. Красноярск, 2016. С. 36-41.
72. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. **Стратегия поискового ионного анализа методом капиллярного электрофореза с УФ детектированием** // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. - Т. 4. - С. 222.
73. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. **Набор расчетных инструментов ElphoSeparation для проведения нецелевого анализа методом капиллярного электрофореза** // Материалы X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», г. Барнаул, 12-17 сентября 2016 г. - С. 189.
74. Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. **Поисковый химический анализ объектов окружающей среды методом капиллярного электрофореза с УФ детектированием** // Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2016», Углич, 26 июня – 2 июля 2016 г. - С. 167.
75. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л. **Модификация промышленных полимеров α-Ангеликалактоном** // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. - Т. 2б. – С. 120.
76. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Скиба Е.А., Челбина Ю.В., Байбакова О.В. **Новый процесс конверсии сосновой древесины в ванилин, глюкозу и этанол** // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. - Т. 4. - С. 81.
77. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Скиба Е.А., Черняк М.Ю., Челбина Ю.В., Байбакова О.В., Тарабанько Н.В., Дубынин Е.В. **Последовательный процесс каталитического окисления и ферментативного гидролиза древесины сосны в ванилин и глюкозу** // Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения», г. Красноярск, 9 декабря 2016 г.

78. Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Сайкова Д.И., Чистяков Д.И. **Синтез наночастиц золота, обладающих анизотропией оптических свойств** // Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. - С. 484.
79. Цыпленкова Д.И., Попова О.В., Сурсякова В.В., Маляр Ю.Н. **Оценка термодинамической устойчивости комплексов включения β -циклодекстрина с бетулиновой и бетулоновой кислотами** // Сб. тр. Международной науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных с межд. участ. «Молодёжь и наука: перспектив Свободный» (Электронный ресурс) 15-25 апреля 2016 года. Красноярск. - С. 103-106.
80. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. **Development of fundamental basis of novel processes of renewable lignocellulosic biomass complex valorization into valuable chemicals** // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, г. Екатеринбург, 26-30 сентября 2016 г. - Т. 4. - С. 38.
81. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Пестунов А.В., Кузнецов Б.Н. **Изучение состава жидких продуктов конверсии древесины осины в сверхкритическом этаноле в присутствии катализатора на основе цеолита** // Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения». ФГБОУ СибГАУ. Красноярск. 9 декабря 2016. 5 стр.
82. Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А. **Моделирование кластеров металлов на оксидных носителях** // Тезисы докладов V Всероссийской научной молодежной школы-конференции "Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии", 15-20 мая 2016 г., г. Омск. - С.82.

Патенты

1. Патент РФ 2573853 МПК C22B 11/00, C22B 3/24 (2006.01). **Способ сорбционного извлечения и разделения родия и рутения** / Кузьмин В.И., Жидкова Т.И.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2014104946/02; заявл. 11.02.2014; опубл. 27.01.2016. Бюл. № 3.
2. Патент РФ 2576271 МПК C01F 17/00, B82B 1/00, B82Y 30/00 (2006.01). **Способ получения наноразмерного порошка алюмо-иттриевого граната** / Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Линок Е.В.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2014152402/05; заявл. 23.12.2014; опубл. 27.02.2016. Бюл. № 6.
3. Патент РФ 2579519 МПК C07J 63/00 (2006.01). **Способ получения дипропионата бетулинола** / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015115864/04; заявл. 27.04.2015; опубл. 10.04.2016. Бюл. № 10.
4. Патент РФ 2579593 МПК C01G 55/00, C01B 9/02, C01B 21/084 (2006.01). **Способ получения нитрозильно-хлоридных соединений палладия** / Мулагалеев Р.Ф.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2014151796/05; заявл. 19.12.2014; опубл. 10.04.2016. Бюл. № 10.
5. Патент РФ 2580106 МПК C07J 63/00 (2006.01). **Способ получения бетулоновой кислоты** / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и

- патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015111749/04; заявл. 31.03.2015; опубл. 10.04.2016. Бюл. № 10.
6. Патент РФ 2582132 МПК C01B 31/08 (2006.01). **Способ получения активного угля**/ Микова Н.М, Чесноков Н.В., Дроздов В.А.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015100729/05; заявл. 12.01.2015; опубл. 20.04.2016. Бюл. № 11.
7. Патент РФ 2587083 МПК C01G 15/00 (2006.01). **Способ получения высокодисперсных порошков оксида индия** / Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Евсеевская Н.П.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015123455/05; заявл. 15.06.2015; опубл. 10.06.2016. Бюл. № 16.
8. Патент РФ 2587449 МПК B01D 11/04 (2006.01). **Способ очистки серноокислых и азотноокислых растворов от хлорид-иона** / Кузьмин В.И, Кузьмин Д.В.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2014151811/05; заявл. 19.12.2014; опубл. 20.06.2016. Бюл. № 17.
9. Патент РФ 2590550 МПК C01F 17/00; C01F 1/26; B01D 11/04 (2006.01). **Способ извлечения скандия из хлоридных растворов** / Кузьмин В.И., Кузьмина А.А.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2014147162/05; заявл. 24.11.2014; опубл. 10.07.2016; Бюл. № 19.
10. Патент РФ 2590882 МПК D21C 3/04 (2006.01). **Способ получения целлюлозы** / Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Чесноков Н.В.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015115985/12; заявл. 27.04.2015; опубл. 10.07.2016. Бюл. № 19.
11. Патент РФ 2599632 МПК C10M 125/02, B82B 3/00, C10N 30/06 (2006.01). **Смазочная композиция с использованием углеродных нанотрубок и нановолокон** / Кузнецов В.Н., Селютин Г.Е., Попова О.Е. и др.; заявители и патентообладатели ООО «НПО ГЕЛАР» (RU) и ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015112993/04; заявл. 08.04.2015; опубл. 10.10.2016. Бюл. № 28.
12. Патент РФ 2599990 МПК C07J 53/00; C07J 63/00 (2006.01). **Способ получения диацетата бетулинола** / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015145560/04; заявл. 22.10.2015; опубл. 20.10.2016. Бюл. № 29.
13. Патент РФ 2600134 МПК C13K 1/02, C12P 7/06/ (2006.01). **Способ получения глюкозного гидролизата из древесины березы** / Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А.М.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015124642/13; заявл. 23.06.2015; опубл. 20.10.2016. Бюл. № 29.
14. Патент РФ 2600251 МПК B03D 1/02, B03D 101/02, B03D 103/02 (2006.01). **Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд** / Тимошенко Л.И., Малышева С.Ф., Маркосян С.М., Белогорлова Н.А.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015143194/02; заявл. 09.10.2015; опубл. 20.10.2016. Бюл. № 29.
15. Патент РФ 2604030 МПК A61K 31/715, A61K 31/282 (2006.01). **Способ получения препарата на основе взаимодействия транс-дихлородиаминоплатины (II) с арабиногалактаном** / Старков А.К., Павленко Н.И., Кожуховская Г.А.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). - № 2015126133/05; заявл. 30.06.2015; опубл. 10.12.2016. Бюл. № 34.

Ответственный за выпуск – Е.А. Шор
Технический редактор – М.Ю. Селина

Тираж 60 экз.
Отпечатано в типографии ИФ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.