ИСКУССТВО
НАУКА И СПОРТ

UNESCO

2019 IYPT

IUPAC

XXI МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД
по общей и прикладной химии

Том 3

Сборник тезисов в 6 томах

9 –13 сентября
Санкт-Петербург

XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т.
Т. 3: тез. докл. – Санкт-Петербург, 2019 г.. – 472 с.
ISBN - 978-5-6043248-4-4
Т. 3. Физико-химические основы металлургических процессов.
Энергоресурсоэффективность, экологическая безопасность
и управление рисками химических производств.
Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители.

Том 3 содержит тезисы пленарных докладов съезда, а также ключевые,
приглашенные, устные и постерные доклады, сообщения заочных участников
секций «Физико-химические основы металлургических процессов»,
«Энергоресурсоэффективность, экологическая безопасность и управление рисками
химических производств», «Химические аспекты современной энергетики
и альтернативные энергоносители»
авторский указатель, рекламные блоки партнеров и спонсоров.

ISBN 978-5-6043248-4-4
9 785604 324844

© Оформление. Оргкомитет XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2019

XXI МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД
по общей и прикладной химии

Том 3

Сборник тезисов в 6 томах

9 –13 сентября
Санкт-Петербург

ПАРТНЕРЫ И СПОНСОРЫ

Генеральный партнер

ИСКУССТВО
НАУКА И СПОРТ

Партнер

NAUKA 0+

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

Генеральный спонсор

PHOSAGRO®

Золотой спонсор

CAS®
A DIVISION OF THE
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

SciFinder^{n}
A CAS SOLUTION

Серебрянные спонсоры

СИБУР

Reaxys®

Спонсор-участник

ГАЛАХИМ
+7 (495) 151-01-50
Все для Вашей Лаборатории
Надежность. Сервис. Качество.
mailbox@galachem.su
www.galachem.su
аналитические приборы
лабораторное оборудование
все для хроматографии
лабораторное стекло
химические реактивы
проточные реакторы
фотореакторы
электросинтез
мебель

MERCK

Экспонент

ДИА•М
современная лаборатория

АНАЛИТ

ФЛП
ФизЛабПрибор

АВРОРА
ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ

SPECS™ ТИ

ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОДДЕРЖКЕ

mesol

ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ
ОПЕРАТОР КОНГРЕССОВ

WWW.MESOL.RU

XXI МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПРОВОДИТСЯ ПОД ЭГИДОЙ МЕЖДУНАРОДНОГО СОЮЗА ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ (IUPAC)

ОРГАНИЗАТОРЫ СЪЕЗДА

Российская академия наук

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Министерство науки и высшего образования РФ

Правительство Санкт-Петербурга

Санкт-Петербургский государственный университет

Санкт-Петербургский горный университет

Российский союз химиков

Российский фонд фундаментальных исследований

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады..... 7

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ СЕКЦИИ 3

«Физико-химические основы металлургических процессов» 25

Ключевые доклады..... 26

Приглашенные доклады 30

Устные доклады..... 50

Постерные доклады 105

Заочные доклады..... 128

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ СЕКЦИИ 4

«Энергоресурсоэффективность, экологическая безопасность и управление рисками химических производств»..... 187

Ключевые доклады..... **188**

Приглашенные доклады 194

Устные доклады..... 211

Постерные доклады 251

Заочные доклады..... 295

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ СЕКЦИИ 5

«Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители»..... 351

Ключевые доклады..... 352

Приглашенные доклады 356

Устные доклады..... 368

Постерные доклады 390

Заочные доклады..... 447

Партнеры и спонсоры..... 461

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

THE STORY OF SINGLE MOLECULES, FROM EARLY HIGH-RESOLUTION SPECTROSCOPY IN SOLIDS, TO SUPER-RESOLUTION NANOSCOPY IN CELLS AND BEYOND

Moerner W.E.

Departments of Chemistry and Applied Physics (courtesy)
Stanford University, Stanford, CA USA 94305

In the late 1970s and 1980s, many researchers around the world were exploring a novel optical storage concept, frequency domain optical storage, which was based on spectral hole-burning in the zero-phonon lines of impurities in solids at low temperatures. In 1989, experiments aimed at establishing the ultimate limits this optical storage idea led to the first optical detection and spectroscopy of a single molecule in the condensed phase using laser FM spectroscopy. This represented optical exploration of the ultimate limit of one individual molecule at a time, an amount of material equal to (1/Avogadro's Number) of mol. As one might expect from an unexplored new regime, many surprises occurred where single molecules showed both spontaneous changes (blinking due to spectral diffusion) and also light-driven control of emission. These properties were subsequently also observed in 1997 at room temperature with single green fluorescent protein variants, and blinking, or reversible entry into dark states, was found to occur in many situations. In 2006, PALM and related approaches showed that Abbe's optical diffraction limit of ~200 nm can be circumvented to achieve super-resolution fluorescence microscopy, or nanoscopy, with relatively nonperturbative visible light. Essential to imaging with single molecules beyond the diffraction limit are several requirements: single-molecule fluorescence imaging, active control of the emitting concentration, and sequential localization of single fluorophores decorating a structure. Super-resolution microscopy has opened up a new frontier in which biological structures and behavior can be observed in live cells or other materials with resolutions down to 20-40 nm and below. Examples range from protein superstructures in bacteria to bands in axons to details of the shapes of cytoskeletal structures, amyloid fibrils and much more. Current methods development research addresses ways to extract more information from each single molecule such as 3D position and orientation, and to assure not only precision, but also accuracy. Still, it is worth noting that in spite of all the current interest in super-resolution microscopy of extended structures, even in the "conventional" single-molecule tracking regime where the motions of individual biomolecules are recorded in solution or in materials, much can be learned about the dynamics of nanoscale processes when ensemble averaging is removed.

FROM CATENANES AND ROTAXANES TO MOLECULAR MACHINES

Sauvage J.-P.

Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires and International Center for Frontier Research in Chemistry, Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France
jpsauvage@unistra.fr

The simplest catenane, a [2] catenane, consists of two interlocking rings. Rotaxanes consist of rings threaded by acyclic fragments (axes). Interlocking ring compounds have attracted much interest in the molecular sciences, first as pure synthetic challenges and, more recently, as components of functional materials. In particular, these compounds appear as perfect precursors to dynamic systems for which motions can be triggered and controlled in a precise manner. This property led to the use of catenanes and rotaxanes as *molecular machine prototypes*.

Subsequently, the research field of artificial molecular machines has experienced a spectacular development, in relation to molecular devices at the nanometric level or mimics of biological motors. In biology, motor proteins are of the utmost importance in a large variety of processes essential to life (ATPase, a rotary motor, or the myosin-actin complex of striated muscles behaving as a linear motor responsible for contraction or elongation). A few recent systems are based on simple or more complex rotaxanes or catenanes acting as switchable systems or molecular machines. Particularly significant examples include a "swinging catenane", "molecular shuttles" as well as multi-rotaxanes reminiscent of muscles or able to act as molecular compressors or switchable receptors. The molecules are set in motion using electrochemical, photonic or chemical signals. Examples will be given which cover the various approaches used for triggering the molecular motions implied in various synthetic molecular machine prototypes. The work of various groups using non interlocking compounds will also be briefly discussed. Potential applications of rotaxanes and molecular machines will also be mentioned.

References:
J.-P. SAUVAGE, "From Chemical Topology to Molecular Machines", Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 11080.

CHEMISTRY OF 2D MATERIALS: FROM 2D MOLECULAR MAGNETS TO HYBRID MOLECULAR/2D HETEROSTRUCTURES

Coronado E.

ICMol-Univ. Valencia, 46980 Paterna, Spain
eugenio.coronado@uv.es

Graphene and other 2D materials are a hot focus of interest in physics, chemistry and materials science. These materials are almost exclusively based on inorganic lattices and cover a wide range of electronic and magnetic properties: from insulators to superconductors, from diamagnetic to ferromagnetic (FM) and from metallic to non-metallic compositions. Except for the chemical functionalization of the surface of the 2D material, molecules have been scarcely considered in this field. In this talk I will emphasize the role of chemistry in this area paying particular attention to the magnetic properties. In the first part I will show how coordination chemistry can provide examples of molecular 2D magnets that, in contrast to what happens with the inorganic 2D magnets, are chemically stable in open air, keeping their magnetic properties preserved upon functionalizing their surface with different organic molecules.1 In the second part I propose to create hybrid heterostructures by interfacing a layer of a functional molecular material with a 2D material. The aim is that of tuning the properties of the "all surface" 2D material via an active control of the hybrid interface.[2] To reach this goal the molecular system of choice will be based on spin-crossover complexes able to switch between the two spin states upon the application of an external stimulus (temperature, light or pressure). This concept will provide an entire new class of stimuli-responsive molecular/2D heterostructures, which may be at the origin of a novel generation of hybrid materials and devices of direct application in highly topical fields like electronics, spintronics and molecular sensing.

References
1. J. Lopez-Cabrelles et al. Nature Chem. 2018, 10, 1001
2. J. Dugay et al. Nano Lett. 2017, 17, 186

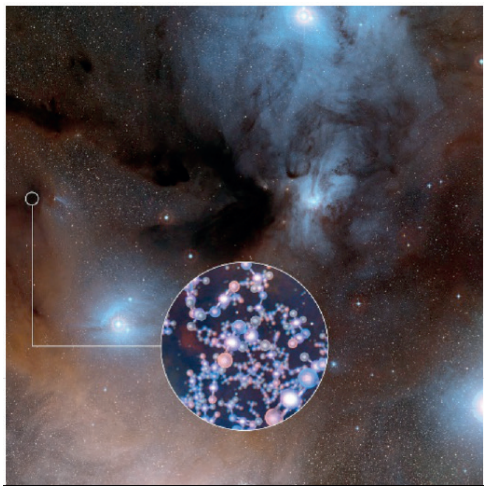
ORIGIN OF ELEMENTS AND CHEMISTRY IN SPACE

Van Dishoeck E.F.[a,b]

[a] *Leiden Observatory, Leiden University, P.O. Box 9513, 2300 RA Leiden, the Netherlands, ewine@strw.leidenuniv.nl*
[b] *Max Planck Institute for Extraterrestrial Physics, Garching, Germany*

'We are all stardust'. Most of the elements in the periodic table were formed in space. The simplest species - H, D, He, and Li - were made shortly after the Big Bang in the early Universe, whereas the rest of the elements that make 'us' were produced by nuclear fusion in the interior of stars, gradually enriching the Universe with heavier elements. A brief overview of the production of the main elements that are important for interstellar chemistry will be given.[1]

Chemistry starts in the cold and tenuous clouds between the stars. In spite of extremely low temperatures and densities, these clouds contain a surprisingly rich and interesting chemistry, as evidenced by the detection of more than 200 different molecules, from simple to complex[1]. Chemistry takes place both in the gas and on the surfaces of interstellar dust grains.[1,2] New facilities such as ALMA allow us to zoom in on the formation sites of new stars and planets with unprecedented sharpness and sensitivity. Spectral scans of young protoplanetary disks contain tens of thousands of rotational lines[3], revealing water and a surprisingly rich variety of organic materials, including simple sugars[3], molecules with peptide bonds[4] and high abundances of deuterated species[3]. What are the dominant chemical processes at work? How common are they? What material is available to build new exo-cometary and planetary systems?



References
1. van Dishoeck, E.F. Faraday Discussions 2014, 168, 9
2. Herbst, E., van Dishoeck, E.F. Ann. Rev. Astron. Astrophys. 2009, 47, 427
3. Jørgensen, J.K. et al. Astron. Astrophys. 2018, 620, A170
4. Ligterink, N. et al., Mon. Not. Royal Astron. Soc. 2017, 469, 221

NON-CRYSTALLINE NANOSTRUCTURED MATERIALS: THE WAY TO NEW SOLIDS WITH NEW STRUCTURES AND PROPERTIES

Gleiter H.

Karlsruhe Institute of Technology - KIT D-76021 Karlsruhe, GERMANY
herbert.gleiter@kit.edu

Institute of Nanoscience
Nanjing University of Science and Technology Nanjing 10094, CHINA

Today's technologies are based primarily on utilizing crystalline materials (e.g. metals, semiconductors or crystalline ceramics). The way to new technologies may be opened by nanostructured materials that are totally or partially on non-crystalline. One group of them are nano-glasses. They consist of nanometer-sized glassy regions connected by (nanometer-wide) interfacial regions with atomic and electronic structures that do not exist in melt-cooled glasses. Due to their new atomic/electronic structures, the properties of nano-glass differ from the corresponding properties of melt-cooled glasses. For example, their ductility, their biocompatibility, their catalytic and ferromagnetic properties are changed by up to several orders of magnitude. Moreover, they permit the alloying of components e.g. ionic materials (e.g. SiO) and metallic materials (e.g. PdSi glasses) that are immiscible in the crystalline state. The properties of nano-glasses may be controlled by varying the sizes and/or chemical compositions of the glassy clusters which opens the perspective of a new age of technologies - a "glass age". A second group of nanostructured partially non-crystalline materials with tunable properties are nano-porous metals with electrolyte filled prores. By applying an external voltage between the electrolyte and the nano-porous metal their properties e.g. their superconductivity, magnetic moment, electric resistivity may be varied. Single or multi-atom switchable contacts represent a third group of these materials. They open the way to spontaneously formed single-atom or multi-atom transistors which allow quasi solid state bi-stable switching between quantized conduction levels of $2e^2/h$ or multiples of $2e^2/h$.

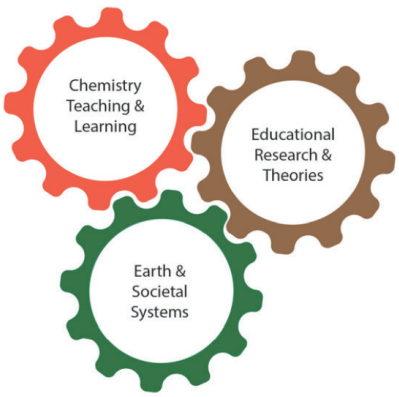
SYSTEMS THINKING TO EDUCATE ABOUT THE MOLECULAR BASIS OF SUSTAINABILITY

Mahaffy P.G.

The King's University Chemistry Department and the King's Centre for Visualization in Science, Edmonton, AB, Canada
Peter.Mahaffy@kingsu.ca, web site: www.kcvs.ca

A Systems Thinking in Chemistry Education (STICE) frameworki has been developed by a global IUPAC project team with the goal of moving learners from fragmented knowledge of chemical reactions and processes toward a more holistic understanding of the field. Systems thinking shows promise in guiding students to see the relevance of their chemistry education for addressing multiple emerging global challenges such as sustainability, alternative energy, planetary boundaries, and the UN Sustainable Development Goals. We will explore progress to date in implementing the IUPAC STICE project and suggest approaches that can be used by chemistry educators to help students develop a deeper understanding of the molecular basis of sustainability.ii To give chemists and educators a concrete example of how systems thinking can be used, we will consider the Haber-Bosch process for the synthesis of ammonia, and the way systems thinking visualization tools can help students move beyond a narrow view of this process to consider chemical and energy inputs, reaction conditions, outputs such as the Ostwald Process leading to ammonium nitrate, and the intended uses of nitrogenous compounds derived from ammonia in agriculture and munitions, as well as unintended consequences resulting from the overuse of reactive nitrogen. Next steps for the IUPAC STICE project will be discussed, including suggestions arising from contributions to a special issue of the Journal of Chemical Education on "Reimagining Chemistry Education: Systems Thinking and Green & Sustainable Chemistry," to be published in late 2019.iii

Abstract graphic (if one can be used):



References
1. Mahaffy, P. G.; Krief, A.; Hopf, H.; Matlin, S. A. (2018) "Reorienting Chemistry Education through Systems Thinking," Nature Reviews Chemistry, 2, 1-3.
2. Mahaffy, P.G.; Matlin, S.; Holme, T.A.; MacKellar, (2019) J. "Systems Thinking for Education about the Molecular Basis of Sustainability," Nature Sustainability, in-press.
3. Mahaffy, P.G.; Brush, E.J.; Haack, J.A; Ho, F.M. (2018). "Journal of Chemical Education Call for Papers-Special Issue on Reimagining Chemistry Education: Systems Thinking, Green & Sustainable Chemistry," Journal of Chemical Education, 95 (10), 1689-1691.

THE CHEMICAL ELEMENT: HOW CHEMISTRY IS KEY TO SOLVING OUR GLOBAL CHALLENGES

Martínez G.J.

University of Alicante,
Carretera San Vicente s/n. Alicante, 03690, Spain
j.garcia@ua.es

Chemistry is a global endeavor that has greatly contributed to improving our quality of life by protecting us against illness and by putting food and clean water on our table.[1] But now, our global challenges are so big that only if we focus all our efforts in solving our most pressing problems we can create a sustainable and better future for all.[2] From climate change to our dependence on finite natural resources, many of our most global challenges require a technical solution that only better science and technology in general and chemistry in particular can provide.[3] During its almost 100 years of existence, IUPAC has created universally accepted chemistry nomenclature and terminology as well as a global platform to discuss and advance some of the most relevant topics on pure and applied chemistry.

Chemistry education is of particular importance. We must train, engage, and inspire the new generation of young chemists able and committed to building a more sustainable future.[4,5] In order to get there, science education, from primary school to college, needs to be reinvented to put the student at the center of the learning process and provide him or her with the skills needed to become a more complete and creative scientist.

There is still a significant gap between academia and industry that needs to be bridged by bold entrepreneurs able to connect these two worlds and successfully commercialize the new and exciting research carried out in universities. Entrepreneurship is another important part of the equation, taking the discoveries made in the lab to the market place is essential to implementing the solutions we need, and scientists have a key role to play here.[6]

During the presentation some examples and various ideas will be shared to accelerate the discovery and application of chemistry breakthroughs that, hopefully, will ignite a thriving and constructive discussion.

References

1. Serrano Torregrosa, E.; Garcia Martinez J. The Chemical Element: Chemistry´s Contributions to our Global Challenges, WILEY-VCH, 2011
2. Garcia Martinez J. This is how we save the planet, The Washington Post, February 14, 2013
3. Garcia Martinez J. The four elements of modern chemistry, The Washington Post, November 25, 2011
4. Serrano Torregrosa, E.; Garcia Martinez J. Chemistry Education: Best Practices, Opportunities and Trends, WILEY-VCH, 2014
5. Atkins, P.; Garcia Martinez J. A Perspective on Chemistry Education, Chemistry International, 8-14, July-August, 2015
6. Garcia Martinez J., The Third Way: Becoming an Academic Entrepreneur, Science Careers, March 20, 2014

ELECTROCATALYTIC PRODUCTION OF H_2 FROM WATER WITH F-ELEMENT-BASED MOLECULAR CATALYSTS

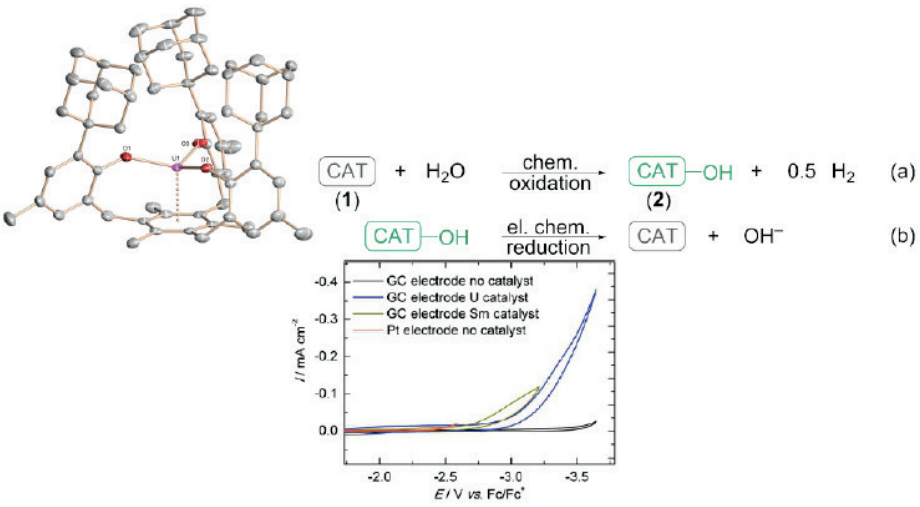
Meyer K.

Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen, Germany,
karsten.meyer@fau.de

Research on renewable energies and energy storage, such as H_2 production from H_2O, has become a key challenge for our society. The low efficiency of conventional H_2O electrolysis precludes large-scale applications. Thus, catalysts are desired to make this otherwise convenient strategy more applicable. Due to the high reactivity and oxophilicity of trivalent uranium complexes, as well as the large-scale availability of depleted uranium, uranium complexes are widely discussed as effective and economic catalysts for stable substrates.

In our previous studies of the arene-anchored tris-aryloxide uranium complex [U(^{Ad,Me}ArO)$_3$mes)] (1), unique electrochemical and well-defined synthetic behavior were found, rendering 1 a perfect candidate for electrocatalysis.

Indeed, trivalent uranium coordination complex 1 was found to be the first molecular uranium catalyst for electrocatalytic H_2 production. Utilization of 1 during H_2O electrolysis lowered the overpotential by 0.5 V, increased the steady-state electrolysis current by a factor of 10, and lowered the faradaic resistance by 3 orders of magnitude. Isolation of key intermediates and *in situ* EPR experiments allowed to determine the reaction mechanism of H_2O reduction with low valent U(III). This reactivity is now studied in a series of lanthanide complexes [Ln(^{Ad,Me}ArO)$_3$mes)] (2–Ln), which allows for fine-tuning of overpotential and reactivity of the catalyst by choice of the 4*f* ion.



References
1. Halter, D.P.; Heinemann, F.W.; Bachmann, J.; Meyer, K. Nature 2016, 530, 317.
2. Halter, D.P.; Heinemann, F.W.; Maron, L.; Meyer, K. Nature Chem. 2018, 10, 259.
3. Halter, D.P.; Palumbo, C.T.; Ziller, J.W.; Gambicki, M.; Rheingold, A.L.; Evans, W.J.; Meyer, K. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 2587.

PERIODIC TABLE AFTER 150 YEARS

Oganessian Y.Ts.

Flerov Laboratory of Nuclear Reactions
Joint Institute for Nuclear Research

One of the fundamental consequences of the modern theory of atomic nuclei (1969) is the prediction of an 'Islands of Stability' in the region of hypothetical super heavy elements (SHEs). In a heavy nucleus, going through the large-scale deformation on the way to fission, the motion of single nucleons is coupled with the collective degrees of freedom of the whole system. The most striking effect of this coupling is obtained for the case of fission of the heaviest nuclei, whose existence is defined entirely by the nuclear structure, i.e. by the shell effect.

From this point of view, the synthesis and study of properties of super heavy nuclei (SHN) is a direct way for checking the basic statements of the microscopic nuclear theory. On the nuclide map, SHN outline the border of the heaviest nuclear masses. SHN set the limits of the periodic system of chemical elements. The study of possible existence of SHN in nature offers a way for testing different scenarios of astrophysical nucleosynthesis.

The talk presents results concerning the synthesis and decay properties of the super heavy nuclei from this 'Stability Islands' of SHEs obtained in cold and hot fusion reactions. The region of heavy nuclei have expanded and advanced up to mass of 294. New elements filled the 7th row of the Periodic Table of Elements. The results of the first chemical experiments and theoretical predictions about the influence of the "relativistic effect" on the electronic structure of the SH atom are presented.

Super heavy atoms are synthesized today in unit quantities. Theoretical expectations of the chemical properties of the new elements with respect to their light homologues is discussed in connection with the synthesis of elements heavier than 118. A significant increase in the sensitivity of experiments is expected with accelerator complexes of the new generation. At one of them, the "SHE Factory" in JINR (Dubna) the first beam was obtained in the end 2018.

The talk used results of the experiments conducted in 2000-2015 at FLNR (JINR, Dubna) at the U400 heavy ion accelerator in collaboration with researchers from national laboratories and universities: LLNL (Livermore, USA), ORNL (Oak-Ridge, USA), IAR (Dimitrovgrad, Russia), Vanderbilt, Knoxville and Texas A & M Universities (all in USA), as well as data obtained at national nuclear centers: GSI (Darmstadt, Germany), GANIL (Caen, France) and RIKEN (Wako-shi, Japan).

THE PERIODIC TABLE AT 150: METALS, HEALTH AND MEDICINAL APPLICATIONS

Reedijk J.

Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, P.O. 9502, 2300 RA, Leiden, The Netherlands
reedijk@chem.leidenuniv.nl

Elements of the Periodic Table have been known since ancient times, even before elements were known and recognized as such. No doubt Gold, Silver and Copper were the first of such metals, and were generally used in jewelry and coins, and in some cases also as weapons (Cu). By the time the Periodic System was tabulated in 1869, one was already aware that some elements and metal-containing compounds were needed for life (like Fe) and others were known to be very toxic, like As, Hg.

Already in the ancient times, some of the elements were used to treat diseases, like colloidal gold. The dosage of many of such metallic elements to humans, to cure or prevent diseases has been a subject of study for many decades. In the last 50 years the usage of metal compounds to diagnose or cure diseases has been rapidly grown.[1] The Periodic Table shown below, has elements that are known to play a role in health of humans bold printed.

Elements needed for live and used in curing and diagnosis

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H																	He
	Li	Be											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	Ne
	Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	Ar
	K	**Ca**	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	Br	Kr
	Rb	**Sr**	**Y**	Zr	Nb	**Mo**	**Tc**	**Ru**	Rh	Pd	**Ag**	Cd	**In**	**Sn**	**Sb**	Te	**I**	Xe
	Cs	**Ba**	*Ln*	Hf	**Ta**	**W**	Re	Os	Ir	**Pt**	**Au**	Hg	Tl	Pb	**Bi**	Po	At	Rn
	Fr	**Ra**	*An*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
	Lantha noids:		La	Ce	Pr	Nd	Pm	**Sm**	Eu	**Gd**	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Actin oids:		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

In the lecture examples of drugs to cure diseases will be presented, with a focus on treatment of cancers by metal compounds, in particularly by certain platinum compounds.2,3 The mechanism of action of such compounds will be discussed as well.

References
1. Barry N.P.E.; Sadler, P.J. Chem. Commun., 2013, 49, 5106.
2. Reedijk, J. Inorg. Chim. Acta, 2016, 452, 268.
3. Casini A.; Reedijk J. Chem. Sci., 2012, 3, 3135

MENDELEEV'S GIFT TO EDUCATION (AND TO ME)

Sir Poliakoff M.

School of Chemistry, University of Nottingham, UK, NG7 2RD
www.periodicvideos.com; www.nottingham.ac.uk/go/photo-electro
martyn.poliakoff@nottingham.ac.uk

2019 has been declared the International Year of the Periodic Table in celebration of the 150th anniversary of Dmitri Mendeleev's first publication of his Periodic Table.[1] The purpose of this lecture is to demonstrate that Mendeleev's genius was to create something that anyone can use as a highly flexible framework for expressing their chemical ideas. I shall do this by giving examples of a whole variety of periodic tables ranging from one of the oldest surviving examples of periodic table intended to be shown in a lecture theatre[2] to the periodic table recently devised specifically by the European Chemical Society (EuChemS) for the IYPT, highlighting some of the elements which are becoming scarce.[3] I shall also highlight how the Periodic Table has impacted my own career and research. as well as mentioning our own contribution to the debate about designs of the periodic table.[4]

Acknowledgements: I thank all of my colleagues, collaborators, co-workers as well as our technicians. In particular, I thank Professor Mike George, Brady Haran and Neil Barnes. I also thank the Engineering and Physical Sciences Research Council, The Bill and Melinda Gates Foundation and The Garfield Weston Trust for financial support.

References:
1. www.IYPT2019.org accessed 24th March 2019.
2. https://news.st-andrews.ac.uk/archive/worlds-oldest-periodic-table-chart-found-in-st-andrews/ and https://www.youtube.com/watch?v=FfC4OGbbHLc accessed 24th March 2019.to
3. https://www.euchems.eu/euchems-periodic-table/ accessed 24th March 2019.
4. Poliakoff M.; Makin A. D. J.; Tang S. L. Y.; Poliakoff E. Nature Chem. 2019, 11, doi.org/10.1038/s41557-019-0253-6.

FROM MATERIALS INNOVATIONS TO NEW SUSTAINABLE BATTERY CHEMISTRIES

Tarascon J.M.

Collège de France, - UMR CNRS 8260, 11 Place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France
Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) - FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France
jean-marie.tarascon@college-de-france.fr

Research's progresses in rechargeable batteries are driven by ever increasing demands for portable electronic devices as well as for powering electric vehicles and providing load-leveling for mass storage of renewable energy. Li-ion batteries are the systems of choice for the aforementioned applications. Therefore, for this to fully happen, new concepts and new sustainable chemistries are sorely needed, and this is what this presentation will address.

Firstly, regarding new concepts, we will show how the discovery of a new Li reaction mechanism that involves the anionic network with the reversible formation of dimers (O-O) represents a transformational approach for creating electrode materials with exacerbated capacities. Towards, higher energy density systems, recent advances on solid state Li batteries will be discussed. Concerning new chemistry, our new findings with the Na-ion chemistry which enlists novel materials/electrolyte designs together with the assembly of 18650 prototypes together with our work on Zn-MnO2 aqueous systems will be presented. Lastly, an indirect way to enhance simultaneously energy density and sustainability via the use of sensing and self-healing functionalities will be introduced. Through these examples, the importance of materials design will be emphasized together

Altogether, these examples have been selected to show that the future of battery offers new opportunities for materials scientists as long as we are willing to play with the Mendeleev table and explore new risky paths. .

КАТАЛИЗ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Белецкая И.П.[1], Анаников В.П.[2]

[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Воробьевы горы, Москва, 119899;
beletska@org.chem.msu.ru
[2] Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, РАН, Ленинский проспект 47, Москва, 119991;
val@ioc.ac.ru

Каталитические технологии в настоящее время используются при производстве подавляющего большинства химических веществ и материалов, порядка 90% всех современных промышленных технологий используют в своем составе каталитические процессы. Как мы уже отмечали ранее, междисциплинарные проекты в области катализа, органического синтеза, и металлорганической химии за краткий промежуток времени существенно изменили лицо химического производства [1]. Важно отметить, что многие разработки химиков-органиков в области каталитических технологий очень быстро реализуются в индустрии развитых стран.

В настоящем докладе мы рассмотрим явление катализа в разрезе многообразия каталитических процессов и уникальных особенностей различных элементов Периодической системы химических элементов находить свое применение в каталитических реакциях.

Литература
[1] И. П. Белецкая, В. П. Анаников, "Почему развитая страна не может существовать без органической химии", ЖОрХ, 2015, No 2, 159 - 161. [DOI: 10.1134/S1070428015020013]

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ АРКТИКИ И ХОЛОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Бузник В.М., Каблов Е.Н.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
105005, Москва, ул. Радио, 17, Россия
bouznik@ngs.ru

Успех освоения холодных территорий, включая Арктику, во многом зависит от наличия материалов, способных эффективно работать в суровых климатических условиях. Освоение холодных зон имеет многовековую историю, однако арктическое материаловедение (АМ) как современная наука сформировалось лишь несколько десятилетий. Сейчас идет интенсивный поиск, синтез и экспериментальные исследования требуемых материалов, однако практически отсутствует обобщающий анализ современного состояния АМ и не сформулированы тенденции его развитие1. Отечественное АМ значительно отстает от показателей производственного освоения Арктики в РФ, хотя для достижения успеха тенденция должна быть обратной, а потому требуются активные действия.

Количество и многообразие материалов, эксплуатируемых в зонах холодного климата велико: конструкционные, функциональные, горюче-смазочные и другие вспомогательные материалы природного и антропогенного происхождения и различного химического состава (металлические, керамические, низко- и высокомолекулярные и др.). Специфические особенности и требования к эти материалам дают основание выделить АМ в особый раздел наук о материалах. Эволюция АМ имеет черты характерные для всего современного материаловедения: переход от природных материалов к антропогенным, усложнение химического и морфологического состава и строения, многофункциональность и придание материалам элементов «интеллектуальности» и пр.

В докладе обсуждаются климатические факторы Арктики и механизмы их воздействия на свойства материалов, сформулированы требования к арктическим материалам, необходимые для их эксплуатации. Предложена классификация арктических материалов, с учетом их свойств, строения и применения в технических устройствах и сооружениях. Получение арктических материалов происходит адаптацией уже существующих материалов к условиям Арктики и разработкой новых, специально для арктического применения. В докладе будут проведены примеры, создания некоторых арктических материалов, полученных в отечественных научных организациях. А также обсуждены методы и методики изучения строения арктических материалов, их лабораторных и натурных испытаний, включая влияние климатических факторов.

Анализом опроса экспертов и международных библиометрических баз данных, выявлены исследовательские организации, имеющие наибольшие компетенции в определенных направлениях АМ. Дана оценка особенностей взаимодействия как между исследователями, так и между научными структурами, и высказаны предложения по улучшению кооперационного климата. Предлагаются рекомендации по действиям со стороны государственных структур, научных фондов, исследовательских организаций, и материаловедческого сообщества, направленные на активизацию АМ.

Исследования поддержаны РНФ (проекты № 14-13-032 и №18-13-0392)

Литература

1. В.М. Бузник, Е.Н. Каблов. Вестник РАН, 2017, 87, с. 827.

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Бухтияров В.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Ак. Лаврентьева 5, Новосибирск
vib@catalysis.ru

В последние годы прогресс в развитии материаловедения и связанных с этим таких областей, как энергетика, катализ, мембранные и сенсорные технологии, элементная база микро- и наноэлектроники во многом определяется уровнем исследовательской инфраструктуры той или иной страны, включая источники синхротронного излучения и нейтронов, другими словами наличием в стране установок “мега-science”. Можно, конечно, надеяться на международную кооперацию в проведении таких исследований, предполагая использование международных центров компетенции в данной области – HZB (ранее BESSY-II) и DESSY в Германии, ESRF во Франции, Daresbury в Великобритании, центры СИ при Национальных лабораториях США. Действительно, такие возможности существуют и должны использоваться, пусть и на конкурсной основе, однако существование отечественных установок “мега-science”, их постоянное использование и модернизация позволяют не только увеличить время на проведение таких исследований и расширить круг объектов на технологические задачи, но и, самое главное, сохранять научный и методологический уровень исследователей, участвующих в таком международном разделении труда, а также технологический уровень производства нестандартного оборудования различного назначения.

В своей лекции я попытаюсь аргументировано доказать важность использования возможностей синхротронного излучения для каталитических исследований, представив не только складывающиеся тенденции, но и последние научные результаты, полученные в последние годы при исследовании структуры активных центров гетерогенных катализаторов в различных центрах СИ. Будут также представлены последние результаты наших экспериментов по исследованию биметаллических Pd-Au катализаторов низкотемпературного окисления CO (эксперименты методом РФЭС выполнены на станциях RGBL и ISISS Берлинского источника синхротронного излучения, HCB), нанокатализаторов Pt/Al_2O_3 полного окисления метана (использовалась станция структурного материаловедения Курчатовского центра синхротронного излучения, которая была модернизирована с нашим участием для in-situ XRD и XAFS измерений), реакции окисления метана в режиме автоколебаний на Ni катализаторе (исследование выполнялось на XRD станции Сибирского центра СИ в Институте ядерной физики СО РАН).

В заключение лекции будет предложен анализ возможных путей развития данного подхода к фундаментальным исследованиям в области катализа, как уже реализуемых в ряде передовых стран (Германия, США, Великобритания, Скандинавия), например путем создания национальных каталитических хабов с целью координации сил и средств на проведение ориентированных исследований, в том числе и в интересах индустриальных партнеров, так и планируемой к созданию в РФ сети установок “мега-science”.

ХИМИЯ БИОМАССЫ: БИОТОПЛИВА И БИОПЛАСТИКИ

Варфоломеев С.Д.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук,
119334, Москва, улица Косыгина 4,
sdvarf@sky.chph.ras.ru

Лекция посвящена анализу достижений и тенденций конверсии возобновляемого сырья в энергоносители и биоматериалы.

Востребованность новых технологий получения топлив и полимерных материалов определяется растущим дефицитом сырьевых источников и необходимостью создания принципиально новых крупномасштабных экологически приемлемых методов химической индустрии.

В лекции обсуждаются:

- Тенденции развития производства и использования биотоплив;
- Биометан и биоводород, химические процессы и основы технологии получения биогаза;
- Каталитические процессы конверсии этанола;
- Новые топлива на основе биоресурсов;
- Биотехнологические процессы получения бутанола, ацетона, других органических растворителей и топлив;
- Получение «бионефти» и «синтезнефти» путем пиролиза биомассы и полимерных материалов;
- Биокаталитический синтез органических кислот и пластиков на их основе;
- Полигидрооксиалканоаты – природные биодеградируемые полимеры;
- Полиамиды на основе твердофазной полимеризации природных аминокислот;
- Бактериальная целлюлоза – биокаталитический синтез и применение;
- Натуральный каучук – новые биотехнологические методы синтеза.

Рассмотрены темпы освоения новых возобновляемых ресурсных источников, качественно новые свойства биотоплив и биопластиков.

РОЛЬ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Каблов Е.Н.

Генеральный директор ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ,
Руководитель приоритетного технологического направления
«Технологии материаловедения», академик РА

Материалы нового поколения являются основой создания конкурентоспособной на мировом рынке гражданской и специальной техники. Разработанные по инициативе ВИАМ в 2011 году «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», одобренные НТС ВПК РФ, определяют направления и этапы реализации фундаментальных и прикладных исследований в области материаловедения.

Основные принципы создания материалов нового поколения реализуются на базе парадигмы единства «материал–технология–конструкция». При этом при разработке материалов нового поколения применяется многоуровневый подход: моделирование материала на нано-, микро-, мезо- и макроуровнях, исследование механизмов поведения элементарных образцов с валидацией результатов для элементов конструкций и изделий. Разработка материалов нового поколения сегодня невозможна без применения компьютерного конструирования состава материалов и математических моделей их производства, что позволяет: оптимизировать технологию изготовления деталей и конструкцию по условиям напряженно-деформированного состояния; оценивать влияние исходного сырья на физико-механические характеристики материалов; снижать стоимость разработки новых материалов.

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения – важнейшее направление развития российской экономики. Для этого необходимы новые высокопрочные, высокомодульные наполнители, в первую очередь – углеродное волокно. Следует отметить, что в настоящее время в России отсутствуют не только производство среднемодульных углеродных волокон, аналогичных по свойствам Т700 и Т800, но и мощности полного цикла производства ПАН-волокна, качество которого во многом определяет свойства углеродных волокон. При этом развитие отрасли ПКМ напрямую зависит от достижений химической отрасли. Основной задачей является создание компонентов полимерных матриц – олигомеров, каталитических систем, отвечающих высоким требованиям не только по свойствам, но и по экологичности получения. В современных условиях технологический прорыв связан, прежде всего, с интенсивной разработкой и широким применением принципов «зеленой химии» и молекулярного дизайна, созданием технологий атомно-молекулярного конструирования при получении новых соединений. Необходимо разработать программу организации производства особо чистых веществ для микроэлектроники, фотоники, оптоэлектроники и биомедицины, а также определить центр компетенции – отраслевую организацию, ответственную за разработку технологий и развитие производства химических соединений особо чистых веществ.

Ключевую роль в совершенствовании технологического процесса изготовления деталей сложных технических систем играют цифровые и аддитивные технологии. Они позволяют с минимальными затратами посредством прямого синтеза («добавления») материала создавать детали высокого качества, которые невозможно изготовить традиционными, «вычитающими» технологиями: литьем, механообработкой и т.д. Аддитивные технологии с полным основанием относятся к технологиям XXI века и имеют огромный потенциал в вопросе снижения энергетических затрат при создании разнообразных видов продукции. Таким образом, очевидно, что показатель интенсивности использования аддитивных технологий является одним из индикаторов индустриального и инновационного развития государства.

В целом именно совместные достижения Российской академии наук, государственных научных центров и ведущих вузов в химии и материаловедении позволяют создать фундамент для разработки материалов нового поколения. В настоящее время необходимо расширять сферы применения научных знаний, открытий и повышать инновационную активность научных организаций и бизнеса путем создания консорциумов для реализации крупных проектов полного инновационного цикла (идея-материал-технология-выпуск инновационной продукции).

3 СЕКЦИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

WORK AT KTH ON INCLUSION CHARACTERISTICS TO ENABLE AN IMPROVED STEEL QUALITY DESIGN

Jönsson P.G., Karasev A., Glaser B.,

KTH Royal Institute of Technology, Brinellvägen 23, SE-100 44 Stockholm, Sweden
e-mail: parj@kth.se

Work at KTH Royal Institute of Technology (Stockholm, Sweden) focusing on steel quality design (SQUID) with an emphasis on non-metallic inclusions is presented. Laboratory experiments have been carried out to study the influence of ferroalloys on the inclusion content[1-4] and clusters[5] in steels using the 3D electrolytic extraction method in combination with SEM and EDS. Moreover, experiments have been carried out to determine how the lime dissolution into slags can be improved[6] and how the slag penetration into refractories can be decreased[7]. In addition, plant trials have been carried out to determine the inclusion characteristics in steels. Studies of the influence of the top slag composition of the steel and treatment times on the inclusion characteristics during vacuum degassing has shown that too long treatment times can lead to an increase of the oxygen and inclusion contents.[8-10] Plant trials have also been carried out to study the influence of the final stirring during the vacuum treatment on the inclusion characteristics. The results show that it is possible to lower the amount of especially large inclusions by lowering the gas stirring intensity during the final vacuum treatment period.[11-13] Initial studies have also been carried out to use on-line methods such as the pulse distribution analysis with optical emission spectroscopy (PDA/OES) method to determine the inclusion characteristics in steel under industrial conditions.[14-16]

References

1. Y. Bi, A.V.Karasev and P.G. Jönsson: ISIJ Int., 2013, 53 , 2099.
2. Y. Bi, A. Karasev and P.G. Jönsson: Steel Res. Int., 2014, 85, 659.
3. Y. Bi, A.V. Karasev and P.G. Jönsson: Ironmaking and Steelmaking, 2014, 41, 756.
4. Y. Bi, A.V. Karasev, P.G. Jönsson: Proc. of the Iron and Steel Technology Conference (AISTech), May 5-8, Indianapolis, USA, 2014, 1849.
5. D. Janis, R. Inoue, A. Karasev and P.G. Jönsson: Advances in Materials Science and Engineering, 2014 (2014), Article ID 210486.
6. H. Wang, B. Glaser and S. Du: Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46B, 749.
7. T. Deng, B. Glaser and S. Du: Steel Research International, 2012. 83, 259..
8. K. Steneholm, M. Andersson, M. Nzotta and P. Jönsson: Steel Research International. 2007, 522.
9. K. Steneholm, NA.I. Andersson, A. Tilliander and P.G. Jönsson: Ironmaking and Steelmaking, 2018, 45, 114.
10. K. Steneholm, M. Andersson, P. Jönsson and Mselly Nzotta: Proc. Clean Steel 7, Balatonfured, Hungary, OBMKE, June 4-6, 2007, 391.
11. K. Malmberg, M. Nzotta, A. Karasev and P.G. Jönsson: Ironmaking and Steelmaking, 2013. 40, 231.
12. K. Malmberg; A. Karasev; M. Nzotta; J. Alexis; P. G. Jönsson: Ironmaking and Steelmaking, 2013, 40, 407.
13. C. Medioni, P. Jönsson, D. Sichen: Steel Research International, 2015, 1498.
14. D. Janis, P.G. Jönsson, A. Appell and J. Janis: Ironmaking and Steelmaking, 2016, 43, 121.
15. D. Janis, A. Karasev, P. Jönsson, T. Engkvist and G. Runnsjö: The 8th Inter. Conf. on CLEAN STEEL, Budapest, Hungary, 14-16 May, 2012, 1.
16. P.G. Jönsson, A. Karasev, F. Larsson, J. Janis, D. Janis, and A. Bengtson: The 147th annual TMS conference, Phoenix, Arizona, USA, March 11-15, 2018.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ЧИСТЫХ СТАЛЕЙ

Григорович К.В., Комолова О.А.

[a] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук (ИМЕТ РАН), 119991, Москва, Ленинский проспект 49,*
e-mail: konstantin.grigorovich@gmail.com

Понятие чистых сталей появилось в конце прошлого века, когда стало ясно, что одними ограничениями по концентрациям отдельных примесных элементов нельзя обеспечить высокие служебные характеристики современных высокопрочных сталей. Одной из важнейших контролируемых характеристик чистых сталей является чистота по неметаллическим включениям с контролем их состава, морфологии и размерных распределений. Разработка и оптимизация промышленных металлургических технологий производства чистых сталей является сложным процессом, требующим значительных материальных и временных затрат. Математическое компьютерное моделирование технологий позволяет существенно минимизировать затраты в том случае, если разработанные модели адекватно описывают реальные высокотемпературные химические и физические процессы в металлургических агрегатах. Поэтому разработка комплексных динамических моделей агрегатов выплавки и внепечной обработки, включающие модели отдельных агрегатов, является весьма актуальным направлением исследований. Модели и разработанные на их основе цифровые двойники агрегатов позволят оптимизировать технологии производства, а в будущем создать системы гибкого управления полностью роботизированного металлургического предприятия. Это обеспечит снижение себестоимости стали, высокую стабильность производства и конкурентоспособность предприятия на рынке металла, повысит рессурсосбережение и приведет к снижению вредных выбросов.

В докладе будет показаны возможности разработанного метода фракционного газового анализа для мониторинга неметаллических включений в стали. Будут продемонстрированы возможности разработанных с использованием уравнений неравновесной термодинамики моделей и программного обеспечения для оптимизации технологий внепечной обработки стали. Будут приведены примеры анализа и оптимизации технологий выплавки и внепечной обработки различных марок сталей в условиях действующего производства.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

Карпов М.И.

Институт физики твердого тела РАН
142432 г.Черноголовка, Моск. обл., ул. Академика Осипьяна, 2
karpov@issp.ac.ru

Сплавы на основе ниобия, упрочненные частицами силицидов, карбидов и других тугоплавких соединений в настоящее время рассматриваются как основа для создания нового поколения особо жаропрочных сплавов для газотурбинных двигателей. В докладе сделан обзор состояния исследований в этой области и представлены результаты, полученные в ИФТТ РАН при участии ВИАМ при исследовании сплавов систем Nb-Si и Nb-C эвтектического типа. Исследовались структура, кратковременные механические свойства, проводились испытания на длительную прочность в интервале температур 1200-1500°C. Полученные результаты показали, что предельными температурами, при которых могут применяться сложнолегированные сплавы системы Nb-Si, не превышают 1300°C. Ограничение связано с сопротивлением ползучести собственно упрочняющей фазы Nb5Si3. Сплавы системы Nb-C способны работать при более высоких температурах. Так образцы сплава Nb40Mo40C20 сохраняют высокую длительную прочность при 1500°C, благодаря более высокому сопротивлению ползучести фазы NbC. На основе полученных данных о зависимости скорости ползучести от напряжения определены величины энергии активации ползучести и параметра n, характеризующего зависимость скорости ползучести от напряжения. Сделаны предположения о механизмах высокотемпературной деформации исследованных сплавов

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты 16-02-00384 и 19-02-00434 в рамках Государственного задания ИФТТ РАН и Программы Президиума РАН «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий»

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ

Рашев Ц.В., Елисеев А.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В.

ООО „Исибичи", София 1799, Болгария, ж.к. Младост 2, бл. 236-4
e-mail: tsolo_rashev@yahoo.com

Представен короткий обзор и собственные результаты по способам развития Металлургии под (газовым) Давлением – МД при производстве ВысокоАзотистых Сталей – ВАС. МД – это новая металлургия, которая начала развиваться в конце XX в. Азот - рабочая среда, важнейший, высокоэффективный и самый дешевый легирующий элемент, с практически неограниченным ресурсом.

Исследованиями и промышленными результатами в Республике Болгарии и СССР - РФ доказали, что в сравнении с традиционными аналогами достигается: увеличение Re до 4-х раз при сохранении остальных характеристик; уменьшение расхода электроэнергии в 3,2 раза; избежание или уменьшение расхода дорогих легирующих элементов (Ni, Co, Mo, W, V и др.); расширение металлургической области в табл. Менделеева Д. И. эффективным и экологичным легированием ВАС и обычных сталей легкоиспаряющимися и/или токсичными элементами (Ca, Zn, Pb, Mn); высокая экономическая эффективность; высокая экология; устойчивое развитие. Подобные исследования велись в Германии, Австрии, Франции, США, КНР, Индии и ряде других стран, которые достигли замечательных результатов в энергетике, самолетостроении, оборонной промышленности и др. Применялись различные методы, но теперь в промышленности остался практически способ Компрессионно ЭлектроШлакового Переплава – КЭШП (PESR = ЭШПД – электрошлаклвый переплав под давлением; Австрия, Германия). Состоялись 13 международных научных конференций, посвященных ВАС и способам их производства, в т.ч. во Франции, Болгарии (1989), Германии, РФ (2006), КНР, Индии, Германии.

Теперь встала дискуссионная проблема – каким способом идти дальше? Мы считаем способ Большой Сталеплавильной Ванны – БСВ более перспективным (в сравнении с КЭШП) на основе следующих показателей: скорость легирования азотом выше более чем в 66 раз; производительность выше в 11 раз; расход электроэнергии ниже в 3,2 раза; можно обеспечить 100% сортамента против ≈10%.

Литература
Rashev Ts. V., Hign nitrogen steels. Metallurgy under pressure. Bolgarian Academy of Sciences, Sofia, 1995, c. 268

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Алымов М.И.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской Академии Наук, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 8,
e-mail: alymov@ism.ac.ru

К настоящему времени разработаны технологии порошковой металлургии, позволяющие получать порошки металлов и их соединений с заданной дисперсностью, беспористые материалы конструкционного и функционального назначения, а также пористые материалы с регулируемой пористостью, размером и формой пор, и заданными свойствами[1,2,3,4].

Пористый никель применяется во многих технических приложениях, таких как гетерогенный катализ, в теплообменных аппаратах, твердотельных топливных элементах. В последние годы активно развиваются методы их получения способами порошковой металлургии с использованием временных наполнителей пор – порообразователей. При этом последовательно проводится процессы прессования смесей порошков металла и порообразователя, удаления порообразователя и спекания металлических порошков. Особый интерес представляют материалы, имеющие мультимодальное распределение пор по размерам, иначе – материалы с иерархической пористостью. Методами порошковой металлургии в процессе спекания-испарения впервые синтезирован проницаемый высокопористый материал на основе нанопорошка никеля, обладающий ярко выраженной иерархической структурой и содержащий поры трех пространственных масштабов: макропоры, соединяющие их окна-перешейки и межчастичные микропоры в стенках макропор[5].

Литература
1. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. - М.: Академиздат, 2007. - 169 с.
2. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник. / Коллектив авторов; под редакцией М.И. Алымова и Ю.В. Левинского. – М.: Научный мир, 2018. – 610 с.
3. Технологическое горение. Коллективная монография. Под общей редакцией академика С.М. Алдошина и чл.-корр. РАН М.И. Алымова. Издатель – Российская академия наук. 2018. – 611 с.
4. Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Алымов М.И. Критические явления и размерные эффекты в автоволновых процессах с экзотермическими реакциями. - Саратов: Издательство «КУБиК», 2019. - 338 с.
5. Gnedovets A.G., Zelenskii V.A., Ankudinov A.B., Alymov M.I. Doklady Chemistry. 2019. 484. 64.
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-13-00013.

ПАРАДОКСАЛЬНОСТЬ В НЕКОТОРЫХ ГРУППАХ МЕТАЛЛОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В СОВРЕМЕННОМ ВЗГЛЯДЕ

Бажин В.Ю.

Санкт-Петербургский горный университет (Россия),
199106, г. Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, дом 2
e-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

Аномалии, связанные с некоторыми группами металлов, присутствующие в Периодическом законе Д.И. Менделеева и его таблице, связаны с некоторыми несоответствиями физико-химических свойств в комплексных металлических соединениях с местом расположения элементов в группах, которые в первую очередь относятся к металлам с разной валентностью. В настоящее время с развитием технических средств и условий, уровня аналитических приборов, появилась возможность нового взгляда на структурные изменения металлов, сплавов, и их соответствия с механическими свойствами. При этом, удается объяснить некоторые противоречия, которые имели место в первых вариантах Периодической системы химических элементов, особенно в группах металлов. Проведен анализ архивных материалов Горного музея Горного университета в Санкт-Петербурге, связанных с деятельностью Д.И. Менделеева касательно исследований в области металлургии. Изучены архивные данные Фрайбергской горной академии, в которой были открыты индий и германий. Изучение различных методов прогнозирования расстановки химических элементов в Д.И. Менделеева, указывает на то, что некоторые несоответствия в группах металлов, были устранены в процессе ее формирования. Аналитическое исследование работ российского ученого методы его прогнозирования некоторых элементов («экабора», «экасилиция», «экаалюминия»), доказаны и подтверждены последующими открытиями скандия, германия, бора, галлия. Рассмотрены на примере некоторых элементов, три по достоинству неоцененных обобщения Д.И. Менделеева, таких как изменяющиеся свойства элементов относительно переходных металлов, наличие функциональной зависимости атомного веса при соответствии с теорией чисел как инструмента осмысления периодичности.

Литература
1. Иванов М.А., Литвиненко В.С., Пашкевич Н.В., Полярная Ж.А., Суслов А.П. Горный музей. Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербург, - 2008, 128 с.
2. Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И. Выдающиеся химики мира. - М.: ВШ, 1991. 656 с.
3. Эмсли Дж. Элементы. - М.: Мир, 1993. 258 с.
4. Алюминиевая энциклопедия. Алюминий: Тринадцатый Элемент / под ред. Бажина В.Ю. и др. // Библиотека РУСАЛа. – 2007. –240 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Дмитриев А.Н., Витькина Г.Ю., Петухов Р.В.

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
e-mail: andrey.dmitriev@mail.ru

Россия обладает крупнейшими в мире запасами титаномагнетитовых руд. Качканарская группа месторождений титаномагнетитовых руд состоит из двух месторождений: Гусевогорского и собственно Качканарского. В настоящее время АО «ЕВРАЗ НТМК» перерабатывает титаномагнетитовые агломерат и окатыши, полученные из руд Гусевогорского месторождения[1,2]. Для переработки титаномагнетитовых руд собственно Качканарского месторождения с учетом их специфических особенностей, в частности, повышенного содержания TiO2 в железорудном концентрате с 2,5 % до 3,6 %, потребуется внести изменения в технологию доменной плавки. В связи с этим осуществлено исследование металлургических свойств окускованного железорудного сырья, полученного из концентратов с различным содержанием диоксида титана. Для выяснения фазовых составляющих окатышей использовали метод рентгенофазового анализа. Результаты расчета вязкости полученных шлаков показали, что она находится в пределах, характерных для вязкости реальных доменных шлаков, то есть нарушений шлакового режима не ожидается. Согласно расчетам по методике[3] увеличение горячей прочности и температуры начала размягчения окатышей с повышенным содержанием диоксида титана положительно скажется на основных технико-экономических показателях доменной плавки – расходе кокса и производительности.

Литература
1. Dmitriev A.N., Vitkina G.Yu., Petukhov R.V. et al. Advanced Materials Research, 2014, 834-836. 364.
2. Dmitriev A.N., Vitkina G.Yu., Petukhov R.V. Pure and Applied Chemistry, 2017, 89, 1543.
3. Dmitriev A.N., Vitkina G.Yu., Chesnokov Yu.A. Advanced Materials Research, 2013, 602-604, 365.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и по проекту № 18-5-2345-56 Комплексной программы Уральского отделения РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

ТЕРМОДИНАМИКА КАК ОСНОВА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Казаков А.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29,
e-mail: kazakov@thixomet.ru

На примере сталей и сплавов показаны возможности термодинамического моделирования для решения следующих металлургических задач: 1) выбор перспективных составов силуминов для их обработки в полутвердом состоянии (semi-solid processing, SSP)1, 2) управление природой d-феррита в высокоазотистых сталях для повышения их технологических свойств при горячей пластической обработке2 и сварке3, 3) интерпретация природы неметаллических включений в сталях4.

На основе фундаментальной кривой «доля жидкости от температуры» разработаны критерии выбора перспективных составов силуминов для технологии SSP[1].

Методами термодинамического моделирования найдены критические параметры, определяющие поведение δ-феррита при кристаллизации и последующем охлаждении твердой высокоазотистой стали при ее производстве и сварке. Усовершенствована диаграмма Шефлера и предложена ее более эффективная альтернатива[2-3].

Разработан пошаговый метод термодинамической интерпретации природы как одиночных, так и объединенных в кластеры по составу неметаллических включений, найденных автоматическим анализом частиц с помощью SEM EDS метода[4].

Литература
1. Kazakov A.A. Alloy compositions for semisolid forming, Advanced Materials and Processes. 2000. Vol. 157(3), p. 31-34.
2. Казаков А. А., Орыщенко А. С., Фомина О. В., Житенев А. И., Вихарева Т. В. Управление природой δ-феррита в азотсодержащих хромоникельмарганцевых сталях, Вопросы материаловедения. 2017. № 1. С. 7-12, https://doi.org/10.22349/1994-6716-2017-89-1-00-00.
3. Казаков А.А., Фомина О.В., Житенев А.И., Мельников П.В. Физико-химические основы управления природой δ-феррита при сварке аустенитно-ферритными материалами. Вопросы материаловедения. 2018; (4(96)):42-52, https://doi.org/10.22349/ 1994-6716-2018-96-4-42-52.
4. Kazakov, A., Zhitenev, A., and Ryaboshuk, S., “Interpretation and Classification of Non-Metallic Inclusions,” Materials Performance and Characterization, Vol. 5, No. 5, 2016, pp. 535-543, https://doi.org/10.1520/MPC20160040. ISSN 2165-3992.

ОЦЕНКА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ И КЛАСТЕРОВ В СТАЛЯХ, ОБРАБОТАННЫХ КАЛЬЦИЕМ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СОВРЕМЕННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Карасев А.В.,[а] Горкуша Д.В.,[б] Комолова О.А.,[б,в]Григорович К.В.,[б,в] Йенссон П.Г.[а]

[а] KTH Королевский Технологический Институт, Brinellvägen 23, SE-100 44 Стокгольм, Швеция, e-mail: karasev@kth.se
[б] Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия
[в] Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Россия

Модифицирование различных неметаллических включений (НВ) и кластеров добавлением Ca было исследовано в образцах стали, раскисленной алюминием. После электролитической экстракции (ЭЭ) НВ из металлических образцов, характеристики нерастворенных включений и кластеров (такие как морфология, размер, количество и состав) в сталях до и после добавления Ca были оценены с использованием сканирующего электронного микроскопа (ЭЭ+СЭМ метод).1-2

Результаты, полученные в результате исследований включений после электролитического расствoрения образцов стали, были дополнены исследованиями фракционного газового анализа (ФГА).3-4 Состав и объемные доли основных оксидных включений в образцах металлов до и после обработки кальцием были исследованы с использованием метода ФГА.

В этом исследовании методы ФГА и ЭЭ были успешно применены для исследований НВ и кластеров в стальных образцах, полученных в лабораторных экспериментах и на разных стадиях производства стали. Результаты, полученные с помощью обоих методов, хорошо согласуются. Более того, эти методы хорошо дополняют друг друга в отношении оценки модификации включений при обработке кальцием различных марок сталей.

Литература
1. Karasev A.V., Suito H.: Metall. Mater. Trans. B, 1999, 30B, 259.
2. Karasev A.V., Jönsson P.G.: V-th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (SCANMET-V), 2016, Luleå, Sweden, 7 p.
3. Krasovskii P.V., Gruner W., Grigorovitch K.V.: Steel Res. Int., 2006, 77, 50.
4. Karasev A., Gorkusha D., Grigorovich K.V., Jönsson P.G.: 10-th Inter. Conf. on CLEAN STEEL, 2018, Budapest, Hungary, f05-02, 7 p.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ

Костина М.В.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН Российской академии наук,
119334, Москва, Ленинский пр., 49
e-mail: mvk@imet.ac.ru

Легированные азотом аустенитные стали демонстрируют высокую статическую и циклическую прочность, коррозионную стойкость. С использованием собственных и литературных данных рассмотрена коррозионная стойкость азотосодержащих сталей, в том числе – влияние на нее концентраций азота и основных легирующих элементов в составе сталей, особенности коррозионного поведения азотосодержащих сталей в различных средах. Приведены известные к настоящему времени эмпирические зависимости влияния азота и других легирующих элементов на критические температуры питтинговой и щелевой коррозии, выражения для эквивалентов питтингообразования, а также данные о корреляции этих эквивалентов с электрохимическими потенциалами питтингообразования. Уделено внимание влиянию структурно-фазового состояния азотосодержащих сталей, на их сопротивление коррозии. Процессы, приводящие к выделению из твердого раствора избыточных нитридных фаз, снижают коррозионную стойкость азотсодержащих сталей.

Положительное влияние легирования сталей азотом заключается в блокировании анодного растворения за счет репассивации и изменения механизма развития зарождающегося питтинга. Азот абсорбируется на поверхности формирующихся пассивных оксидных пленок, которые обогащены в поверхностном слое азотом, тем сильнее, чем выше содержание азота в объеме материала. Исследованиями анодной потенциодинамической поляризации в хлоридсодержащих растворах аустенитных азотсодержащих сталей показано, что азот концентрируется на поверхности оксида металла, вызывая отталкивание ионов хлора; ионы азота взаимодействуя с ионами H+ в растворе, повышают pH среды, что, в свою очередь, замедляет коррозию стали. Это влияет на интенсивности щелевой и общей коррозии. Присутствие ионов азота может предотвращать зарождение питтингов за счет подавления процессов адсорбции ионов хлора на поверхности пассивной пленки. С учетом этого при оценке коррозионной стойкости азотосодержащей стали следует принимать во внимание количество азота, находящегося в твердом растворе.

Приведены результаты исследований и испытаний в хлорид-содержащих средах сталей Fe-(18-20)Cr-(0,4-1,2)N; Fe-(21-22)Cr-15Mn-8Ni-1,5 Mo-0,5N; Fe-16Cr-5Ni-0,12N. Продемонстрировано их преимущество по коррозионной стойкости перед не содержащими азота аналогами.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ КАК ЭЛЕМЕНТ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Леонтьев Л.И. [a,b], Чесноков Ю.А. [b] , Танутров И.Н. [b]

[a] Президиум РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 14,
e-mail: leo@presidium.ras.ru
[b] Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016, Россия, Екатеринбург, Амундсена 101

Специфика мировой практики в металлургии состоит в том, что технология современного производства металлов состоит из нескольких этапов:

- добыча и подготовка сырья к переработке;
- собственно металлургический передел;
- утилизация или переработка отходов основного производства с вовлечением отвалов и шлаков в основное производство.

На каждом из этих этапов, как правило, можно выделить пиро- и гидрометаллургические способы получения целевого продукта либо их комбинацию. Сложность и многостадийность технологических схем комплексной переработки многокомпонентного минерального сырья зависят от концентрации металла в исходном сырье, содержания в нем различных примесей, требований к чистоте получаемого металла или его химического соединения, экономической целесообразности и обоснования предлагаемых вариантов[1].

Предложена экологически безопасная технология использования высокотитанистых шлаков для получения отечественного пигментного диоксида титана. Рассмотрены вопросы получения германия из руд и техногенных отходов с использованием пиро- и гидрометаллургических методов его извлечения из зольных остатков углей. Для ванадийсодержащего сырья показана необходимость использования обжига и спекания с щелочными реагентами для селективного выщелачивания и получения пентаоксида ванадия. Приведены варианты комбинированных схем комплексного использования бокситов[2] с извлечением редкоземельных компонентов, получением металла и шлака, пригодного для нужд строительной индустрии.

Литература
1. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков В.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
2. Деревянкин В.А., Кузнецов В.И., Чупраков В.Я., Бенеславский С.И., Венков Д.А., Федяев Ф.Ф., Леонтьев Л.И., Кудинов Б.З., Головин А.А. Комплексное использование низкокачественных бокситов. – М.: Металлургия, 1972. – 240 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГРАНУЛЬНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Логачёва А.И.

Акционерное общество «Композит», 141070, г. Королёв, ул. Пионерская, д. 4,
e-mail: info@kompozit-mv.ru

Развитие современной техники требует создания изделий, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками в условиях сложного высокотемпературного нагружения, воздействия агрессивной среды, износа, которые весьма эффективно могут быть получены методами металлургии гранул[1]. Для получения гранул методом центробежного распыления разработано семейство специализированного технологического оборудования УЦР. Для увеличения выхода годного по содержанию мелких гранул (< 100 мкм) разработана установка нового поколения УЦРТ-9[2].

Одной из самых современных и перспективных технологий аддитивного производства является технология селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС). В АО «Композит» получен порошок из сплава ВТ6С фракции 40–100 мкм с пиком гранулометрического распределения 60–70 мкм. Из данного порошка методом СЭЛС получены образцы для механических испытаний (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты механических испытаний

	Предел прочности σв, МПа	Предел текучести σ0.2, МПа	Относительное удлинение δ, %	Относительное сужение φ, %
ВТ6С производства АО «Композит» (СЭЛС + т/о)	1234	1066	9,02	19,9
Grade 5 производства «Arcam AB» (СЭЛС + ТО)	1020	950	14	40
Пруток ВТ6С по ГОСТ	755–935	-	6–9	15–22

Анализ представленных данных показывает, что образцы, полученные методом СЭЛС из порошков производства АО «Композит», сопоставимы по свойствам со сплавом Grade 5, полученным аналогичным методом, и превосходят сплав ВТ6С, полученный по стандартной технологии.

Литература
1. Логачева А.И. Разработка технологии гранульной металлургии комбинированных деталей для двигателей ракетно-космической и авиационной техники: Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: МАИ, 2008.
2. Логачева А.И. Комплексная технология изготовления тонкостенных элементов методом порошковой металлургии для производства деталей из конструкционных и функциональных сплавов на основе титана и никеля для изделий ракетно-космической техники: Автореф. дис. докт. техн. наук. М.: ИМЕТ РАН, 2017.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАСПЛАВАХ ТРУБНОЙ СТАЛИ

Михайлов Г.Г., Танклевская Н.М.

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: tanklevskaianm@susu.ru

Проблема получения сплавов с заданными свойствами непосредственно связана с глубоким пониманием особенностей взаимодействия составляющих их компонентов с присутствующими элементами-примесями. В работе выполнен анализ фазовых равновесий, реализующихся в системе Fe-Mn-Si-Ca-Al-Cr-V-Nb-Ni-Mo-P-S-O при температурах существования жидкого металла. При проведении расчетов варьировали концентрации кальция и алюминия, содержание прочих элементов фиксировали на уровне: (мас.%): [Mn]=0,5; [Si]=0,2; [V]=0,05; [Cr]=0,1; [Nb]=0,03; [Ni]=0,5; [Mo]=0,1; [P]=0,01, [S]=0,005.

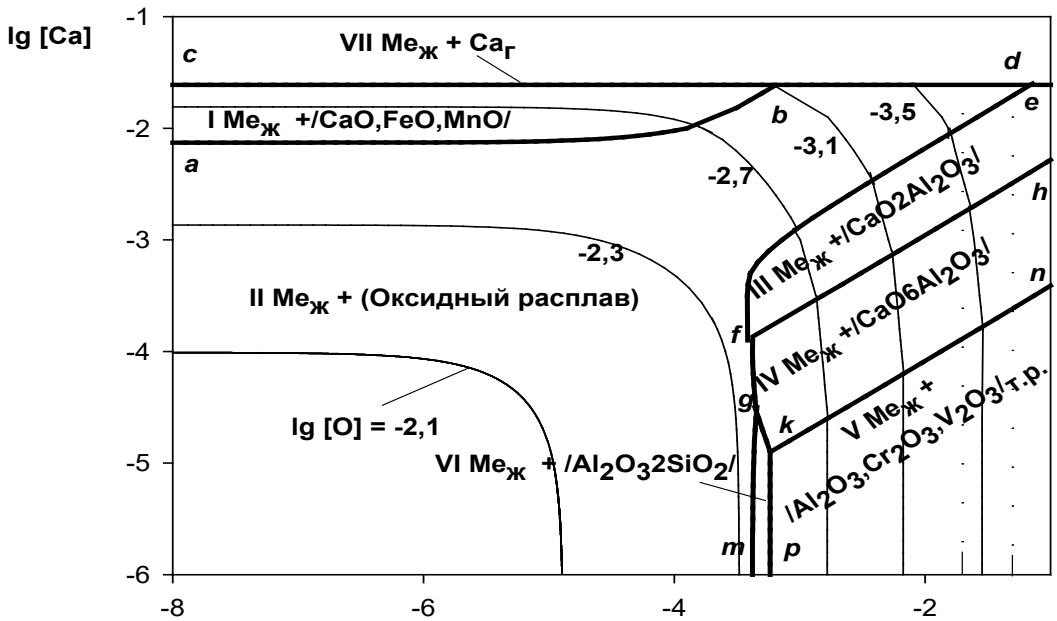


Рис. Фазовые равновесия в системе Fe–Ca–Al–Mn (0,5)-Si (0,2)-Cr (0,1)-V (0,05)-Nb (0,03)-P (0,01)-S (0,005)-Ni (0,03)-Mo (0,1)-O (мас. %) при 1873 K

Расчеты показали, что T=1873 K в зависимости от содержания растворенных кальция и алюминия в равновесии с жидким металлом могут находиться твердый раствор на основе CaO (область I), расплав оксидов (FeO, MnO, SiO2, CaO, Al2O3, Cr2O3, CrO, V2O3, VO) (область II), би- и гексаалюминат кальция (области III и IV), твердые растворы на основе корунда (область V), муллит (область VI) и пары кальция (область VII).

Штриховыми линиями выделена область составов исследуемой стали.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И НЕКОНДИЦИОННЫХ РУД ПРИ ИХ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Михеенков М.А.[б], Шешуков О.Ю. [а,б], Некрасов И.В.[а,б], Егиазарьян Д.К. [а,б], Лобанов Д.А. [б]

[а]ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: o.j.sheshukov@urfu.ru
[б]Институт металлургии УрО РАН,620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена,101

В настоящее время в металлургической отрасли страны наблюдается возрастание дефицита металлолома для нужд сталеплавильной отрасли при одновременном истощении традиционных железорудных месторождений и снижении содержания соединений железа в руде[1,2]. В связи с этим актуальными становятся вопросы использования при выплавке стали нетрадиционных источников железосодержащего сырья. К нетрадиционным источникам железосодержащего сырья можно отнести техногенные и природные образования бедного железорудного сырья.

Сложность переработки подобных техногенных и природных железосодержащих образований заключается в том, что при незначительном содержании в них оксидов железа, они еще прочно связаны с силикатными минералами, что не позволяет извлечь железо простейшими способами обогащения железорудного сырья, например магнитной сепарацией. Кроме того, значительное содержание в данных продуктах силикатных минералов создает дополнительную нагрузку на окружающую среду, поскольку силикатные минералы не вовлекаются в переработку и после извлечения железа вывозятся в отвал.

Управление фазовым составом техногенных образований в процессе пирометаллургической переработки позволяет разделить силикатные и железосодержащие минералы и обеспечить комплексную их переработку с полным извлечением железа и преобразованием силикатных продуктов в минеральные вяжущие вещества или огнеупорные продукты.

Литература
1. Плещенко, В. И. Краткий анализ конкурентных сил на рынке металлолома в Российской Федерации / В. И. Плещенко // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». – 2015. – № 11. – С. 64-67.
2. Юрьев, Б. П. Технологические и теплотехнические основы подготовки сидеритовых руд к металлургическим переделам / Б. П. Юрьев, С. Г. Меламуд, Н. А. Спирин, В. В. Шацилло. – Екатеринбург: ООО АМК «День РА», 2016. – 428 с.

УНИФИКАЦИЯ СУДОСТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Орыщенко А.С.

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
E-mail: mail@crism.ru

Обеспечение конкурентоспособности российской продукции, постоянно возрастающая потребность в улучшении ее характеристик требуют поиска новых решений, в том числе при создании конструкционных материалов, обладающих уникальным сочетанием свойств: высокой пластичности при заданной высокой прочности, хладостойкостью и коррозионной стойкостью. Создание новых сталей будет способствовать развитию судостроительной промышленности, атомной энергетики, нефтегазового комплекса и других ключевых отраслей российской экономики.

Развитие технологий производства конструкционных сталей в сочетании с повышением уровня автоматизации промышленного оборудования позволяет серьезно ограничить содержание дорогостоящих легирующих элементов в стали, компенсировав при этом вклад легирования в обеспечение высокого уровня физико-механических свойств и сопротивления хрупким и вязким разрушениям путем применения специальных высокоточных технологических воздействий [1].

Выполненный комплекс исследований, включающий моделирование процессов горячей пластической деформации, их реализацию в условиях опытно-промышленного производства, а также структурные исследования на нескольких масштабных уровнях[2] позволят создать стали с существенно более низким уровнем легирования по сравнению с существующими сталями. При этом открывается возможность унификации химического состава сталей с регулируемым уровнем прочности и уменьшением их номенклатуры для всех отраслей промышленности. Общее количество марок стали, отличающихся химическим составом, может быть при этом сокращено в 4-5 раз при обеспечении в полном объеме требуемых показателей качества в прокате наиболее востребованного сортамента.

Литература
1. Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Петров С.Н., Шумилов Е.А. Взаимосвязь уровня легирования, структуры и механических свойств высокопрочных сталей // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т.61. №3. С. 179-186.
2. Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Петров С.Н., Шумилов Е.А. К вопросу унификации химического состава высокопрочных сталей в судостроении // Вопросы материаловедения. 2018. №1 (93). С. 7-14.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МАРОЧНОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СВАРНЫХ И БЕСШОВНЫХ ТРУБ

Пышминцев И.Ю.

Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, 454139, Челябинск, Новороссийская, 30, pyshmintseviu@tmk-group.com

Устойчивое развитие металлургических технологий, с одной стороны, и повышение требований основных групп потребителей труб, с другой, определяют современное развитие трубной промышленности. Доля стали, используемой для производства труб, составляет около четверти внутреннего потребления это важнейшего материала в России, что определяется стабильно высоким объемом добычи и транспортировки углеводородов. Это оказывает определяющее влияние на развитие технологий в трубной промышленности и металлургии вследствие непрерывного роста требований к продукции, повышения ее надежности в усложняющихся условиях эксплуатации. Кроме того, определяющим условием конкурентоспособности стали и продукции из нее является снижение себестоимости за счет рационального выбора химического состава и применения эффективных методов упрочнения.

В докладе приведены результаты и обсуждены перспективы дальнейшего развития технологий производства сварных и бесшовных труб в части:

- применения непрерывно литой заготовки непосредственно для производства горячедеформированных бесшовных труб различного назначения;
- выбора состава сталей и режимов термической обработки для производства высокопрочных труб в хладостойком исполнении;
- основных принципов легирования и микролегирования сталей для труб, упрочняемых путем закалки и отпуска;
- влияния химического и фазового состава сталей для изготовления труб, стойких к воздействию сред, содержащих сероводород и углекислый газ;
- упрочнения плоского проката из микролегированных сталей методами термомеханической обработки;
- основных подходов и методов обеспечения прочности, пластичности и вязкости в различных зонах сварных соединений труб.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СОВРЕМЕННЫХ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Родионова И.Г., Амежнов А.В.

ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,
г. Москва, ул. Радио, д. 23/9 стр. 2, igrodi@mail.ru

Вопросам повышения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей, эксплуатируемых в водных средах (нефтепромысловые трубопроводы, морские условия и др.), уделяется большое внимание. Показано[1], что оптимизация химического состава и структурного состояния сталей, а также обеспечение чистоты стали по определенным типам неметаллических включений являются важными условиями повышения коррозионной стойкости стали в таких условиях.

Эволюция состава неметаллических включений, связанная с развитием металлургических технологий, привела к тому, что в современных сталях неметаллические включения на основе алюмомагниевой шпинели имеют сложный химический и фазовый состав. Оксидная составляющая таких включений может содержать кальций, магний, алюминий и некоторые другие элементы в разных соотношениях. От соотношений содержания таких элементов зависит коррозионная активность включений и, соответственно, коррозионная стойкость сталей. Таким образом, повысить коррозионную стойкость современных сталей можно путем оптимизации технологии сталеплавильного передела не только для повышения их чистоты по неметаллическим включениям, но и для формирования неметаллических включений благоприятного химического и фазового состава, не оказывающих отрицательного влияния на коррозионную стойкость.

При разработке технологий прокатного передела сталей, эксплуатируемых в водных средах, необходимо предусмотреть технологические приемы, предупреждающие формирование неблагоприятных компонентов структуры, оказывающих отрицательное влияние на коррозионную стойкость. К таким компонентам относятся наноразмерные выделения избыточных фаз неблагоприятной морфологии, ферритно-перлитная полосчатость и др.

Литература
1. И.Г. Родионова, А.И. Зайцев, О.Н. Бакланова и др. Современные подходы к повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности сталей для нефтепромысловых трубопроводов. – М.: Металлургиздат, 2012. – 172 стр.

УПРОЧНЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Сагарадзе В.В., Козлов К.А., Катаева Н.В.

Институт физики металлов им. М.Н.Михеева УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18. E-mail: vsagaradze@imp.uran.ru

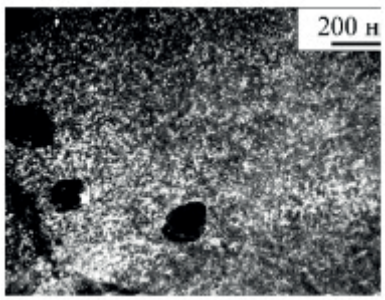


Рис. 1 Структура железа, упрочненного дисперсными оксидами FeO размером ~ 2.5 нм

Получение дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сталей включает механическую обработку смеси порошков стали и оксидов в шаровой мельнице с дроблением и растворением достаточно крупных оксидов в стальной матрице. Последующее спекание механолегированного порошка приводит к выделению упрочняющих наноразмерных оксидов Y, Ti, Fe и др. В предлагаемом новом способе обработки в качестве носителя кислорода служат поверхностные окислы, которые формируются в процессе предварительного воздушного окисления порошка железа или стали. В настоящей работе процесс деформационного растворения оксидов и других фаз при низких и криогенных температурах, когда диффузия осуществляется в результате миграции междоузельных атомов, анализируется мессбауэровским, электронно-микроскопическим и резистометрическим методами.

Структура железа (рис. 1) получена после обработки в мельнице предварительного окисленного порошка железа, проведения спекания (при 1000 °С и напряжении 80 МПа), холодной прокатки с обжатием 88% и рекристаллизационного отжига при 1100 °С. Показано, что в отсутствие каких либо легирующих элементов, за исключением кислорода воздуха, образцы ДУО-железа обладают повышенной прочностью ($\sigma_{0.2}$ ~ 570 МПа, σ_B ~ 632 МПа).

Работа выполнена по теме «Структура» при частичной финансировой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00216.

СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ АЗОТОМ

Свяжин А.Г.[a], Капуткина Л.М.[a], Киндоп В.Э.[a], Смарыгина И.В.[a]

[a] *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва, Ленинский проспект 4, e-mail: svyazhin@misis.ru*

В настоящее время легированные азотом стали различных структурных классов широко применяются в различных областях промышленности[1]. Сформировались типовые технологии производства сталей с азотом. Стали с азотом различают на азотистые и высокоазотистые. Азотистые – это стали, выплавляемые при нормальном давлении в обычных сталеплавильных агрегатах. Высокоазотистые стали выплавляются при давлении выше атмосферного в специальных гипербарических процессах. При этом содержание азота в стали может быть одинаковым в обоих случаях. Чтобы получить высокое содержание азота в азотистой стали, содержание хрома и марганца должно быть значительно выше, чем в высокоазотистой стали.

Введение азота даже в небольших количествах приводит к заметному изменению свойств стали, табл. 1[2].

Таблица 1. Некоторые азотистые стали

Сталь	HV, МПа	σB, МПа	σ0,2, МПа	δ, %	ψ, %	M_S, °C
Cr18Ni10Ti, N ≤ 0,01	210	515	230	47	51	23
Cr18Ni10N, N=0,220 %	240	750	400	63	84	-15
Cr19Ni6Mn10Mo2N, N=0,310 %	300	926	690	33	84	-254

Перспективным направлением разработки и применения легированных азотом сталей может быть создание новых сталей со специальными функциональными свойствами[1], такими как стойкость в биоактивных средах, бактерицидность, высокая прочность и др.

Литература
1. Svyazhin A.G, Kaputkina L.M. 11th Intern. Conference on High Nitrogen Steels and Interstitial Alloys (HNS 2012), Chennai, India, VRK Printing House, 2013, 11.
2. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Известия вузов. Черная металлургия, 2019, № 3, 173.

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Гуляева Р.И.

ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
e-mail: pcmlab@mail.ru

Методами термического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов выявлена последовательность превращений при нагреве основных типов уральских окисленных никелевых руд в инертной и восстановительной средах. Выявлены температурные зависимости восстановления никеля и железа из оксидов и силикатов[1]:

$NiFe_2O_4 + 2CO \rightarrow Ni + 2FeO + 2CO_2$,

$(Mg_{1-x-y}Fe_xNi_y)_2SiO_3 + 2(x+y)CO \rightarrow$

$\rightarrow 2xFe + 2yNi + 2(x+y)SiO_2 + Mg_{2-2x-2y}Si_{1-2x-2y}O_{4-2x-2y} + 2(x+y)CO_2$.

Использование кокса в качестве восстановителя позволяет выделять железо и никель (рис.) из серпентинитов при температуре выше 1200 °С.

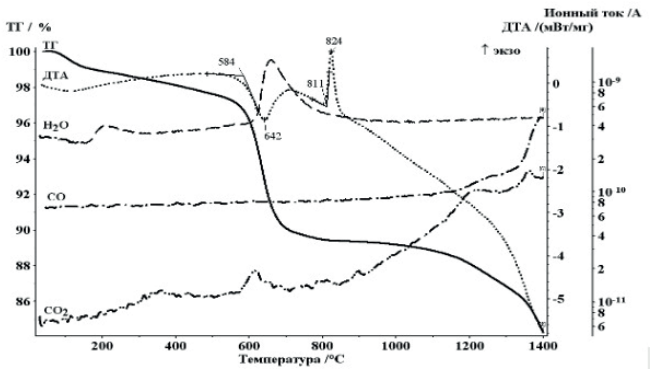


Рисунок. Термограмма смеси руды и кокса (10%) при нагреве (10 град/мин) в токе аргона и данные масс-спектрометрического анализа газов

Полученные данные использованы для обоснования параметров работы обжиговых и электрических печей при выплавке ферроникеля из окисленных руд Серовского, Сахаринского, Буруктальского и Куликовского месторождений.

Литература
1. Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Гуляева Р.И. Известия вузов. Цветная металлургия, 2019, 1, 16.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

ИНЖЕКЦИОННАЯ ДЕФОСФОРАЦИЯ ВЫСОКО- И НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

Смирнов Л.А.,[а,б] Спирин С.А.,[а] Шульмин Д.С.,[а] Михайлова Л.Ю.[б]

[а] ОАО «Уральский институт металлов»,
620062, г. Екатеринбург, улица Гагарина 14, e-mail: uim@ural.ru
[б] Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
120016, Екатеринбург, улица Амундсена 101

Процессы дефосфорации железоуглеродистых расплавов с различным содержанием углерода в методически сопоставимых условиях изучены недостаточно. Проведены исследования по изучению в лабораторных условиях дефосфорации ванадийсодержащего и передельного чугунов, высоко- и низкоуглеродистых полупродуктов инжекцией 3-5 % шлакообразующих смесей (ШОС) в токе аргона.

Установлена связь содержания фосфора в металле после инжекции ШОС с исходной концентрацией для всех исследованных систем.

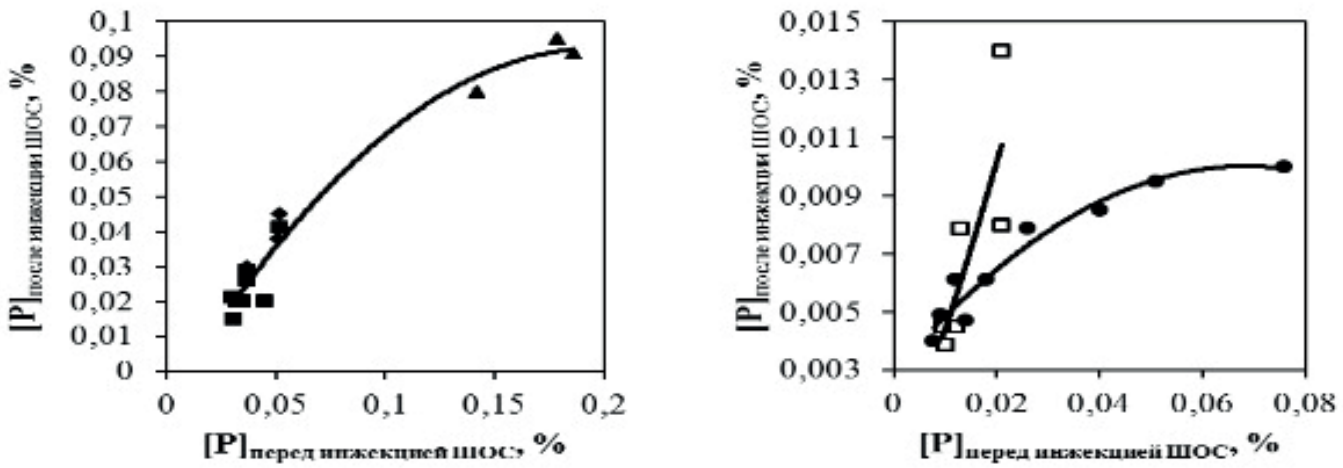


Рисунок 1. Зависимость содержания фосфора в металле после инжекции ШОС от его начальной концентрации: - ванадийсодержащий чугун, - передельный чугун, - высокоуглеродистый полупродукт (от продувки ванадийсодержащего чугуна), - низкоуглеродистый полупродукт (от бесфлюсовой продувки ванадийсодержащего чугуна), - низкоуглеродистый полупродукт (от продувки передельного чугуна)

Инжекция в расплав ШОС CaO-FeO обеспечивает одновременную десиликонизацию (90-95 %) и дефосфорацию (45-50 %) передельного чугуна (4,1-4,5 % C; 0,40-0,45 % Si; 0,14-0,19 % P), степень дефосфорации ванадийсодержащего чугуна (4,3-4,7 % C; 0,07-0,10 % Si; 0,04-0,05 % P; 0,40-0,45 % V) и высокоуглеродистого полупродукта (2,2-3,1 % C; 0,07-0,08 % V; 0,03-0,04 % P) при использовании ШОС CaO-FeO-CaF2 или CaO-Na2CO3 составляет 25-40 %. Показана возможность глубокой дефосфорации низкоуглеродистого стального полупродукта (0,04-0,12 % C; 0,008-0,076 % P) с достижением содержания фосфора 0,004-0,005 %.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА СУРЬМЫ В РОССИИ НА ОСНОВЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИИ

Соложенкин П.М.

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В.Мельникова Российской академии наук
111020,Москва, Крюковский Тупик4
e-mail: solozhenkin@mail.ru

Россия занимает ведущее место по запасам сурьмы в мире . Имеются в основном три провинции : Саха (Якутия), Красноярский и Забайкальский края. Основная сырьевая база для производства сурьмы в России в настоящее время сосредоточена в Республике Саха (Якутия).

В Красноярском крае перспективны Олимпиадинское, Удерейское месторождения. Ресурсы сурьмы Забайкальского края представлены Жипкожинским и Солонеченским месторождениями.

Обогащение руд месторождений России

В работе показана эффективность компьютерной технологии и химических программ для изыскания собирателей для флотации сурьмы, мышьяка и Au(I,III).Выбраны перспективные собиратели для флотации сурьмяно - золотосодержащих руд на основе P(V) и соединении с атомами S,O и N. Изучен механизм взаимодействия смеси собирателей с двумя, тремя компонентами собирателей с сульфидами сурьмы и атомами золота.

Высокие результаты извлечения сурьмы и золота достигнуты при переработке Au-Sb руд месторождения Сарылах и Сентачан Саха (Якутия) и Олимпиадинского месторождения. Предложены рентгенорадиометрические методы сепарации сурьмяных руд Жипкожинского, Солонеченского месторождении Забайкальского края.

Гидрометаллургические методы переработки Sb, Au-содержащих концентратов

Рассмотрены гидрометаллургические методы переработки Sb, Au-содержащих концентратов: феррохлоридные, сульфидно-щелочные, электролиз пульпы.

Обоснованы методы выбора эффективных растворителей на основе определения величины переноса растворителя к кластеру минерала сурьмы. Теоретически выявлена природа потерь Au при сульфидно-щелочном процессе за счет образовании различных комплексов золота, природа которых установлена.

Анализируется практика переработки золото - сурьмяных концентратов на предприятии в условиях Крайнего Севера с получением высококачественного триоксида сурьмы и сурьмяного золото - содержащего сплава (СЗСС). Рассмотрен аффинаж СЗСС с получением катодной сурьмы, золотосодержащего шлама и лигатурного золота.

УПРАВЛЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЕМ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Фомина О.В.

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
e-mail: oknir@crism.ru

Производство азотсодержащих сталей связано с рядом технологических трудностей, таких, как обеспечение необходимого содержания азота при выплавке стали, образование трещин при горячей деформации и др. При промышленном производстве необходимо также обеспечивать стабильное получение полуфабрикатов с заданным уровнем механических и эксплуатационных свойств. Важнейшее значение имеет формирующаяся при термомеханической и термической обработке структура стали[1].

В ходе исследования установлена взаимосвязь между различными технологическими параметрами азотсодержащей стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ и процессами, происходящими в ней при термомеханической и термической обработке[2,3]. Полученные закономерности послужили основой для разработки технологий изготовления листового и профильного проката, поковок различного сортамента и обеспечили освоение выпуска полуфабрикатов в промышленных условиях.

Разработанные технологические принципы управления структурообразованием высокопрочной азотсодержащей стали на всех стадиях производства позволяют в рамках одного марочного состава получать полуфабрикаты различного сортамента с широким диапазоном механических и служебных свойств.

Литература
1. Коджаспиров Г.Е., Сулягин Р.В., Карьялайнен Л.П. Влияние температурно-деформационных условий на упрочнение и разупрочнение азотсодержащих коррозионно-стойких сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 11(605). - С. 22–26.
2. Фомина О.В., Вихарева Т.В., Калинин Г.Ю., Грибанова В.Б. Исследование динамической и статической рекристаллизации в аустенитной азотсодержащей стали в процессе ВТМО // Металлург. – 2016. – № 3. – С. 60–65.
3. Фомина О.В., Вихарева Т.В., Грибанова В.Б., Маркова Ю.М. Исследование кинетики метадинамической рекристаллизации в процессе термомеханической обработки азотсодержащей стали // Материаловедение. – 2018. – № 9. – С. 3–11.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Шильников Е.В.

АО «Металлургический завод «Электросталь», 144002 Россия, г.Электросталь, Московской области, ул.Железнодорожная 1, e-mail:info@elsteel.ru

В течение нескольких десятилетий завод «Электросталь» выплавлял легированные стали и сплавы с продувкой металлической ванны газообразным кислородом. По этой технологии при относительно низкой температуре расплава в окислительный период плавки терялось много хрома и требовались присадки значительных количеств низкоуглеродистого феррохрома. Потребовались термодинамические и кинетические исследования окислительных процессов. Константа равновесия реакции окисления углерода при температурах от 1600 до 2050°С уменьшилась с $6 \cdot 10^7$ до $1{,}5 \cdot 10^7$ - в 4 раза, оставаясь на уровне 10^7. Константа равновесия реакции окисления жидкого хрома уменьшилась с $1{,}1 \cdot 10^6$ до $1{,}4 \cdot 10^4$ - на 2 порядка. Отношение констант увеличивается в 200 раз. Этот термодинамический анализ послужил основанием для разработки и внедрения высокотемпературного варианта технологии окислительного процесса выплавки легированных сталей и сплавов с высокой концентрацией хрома. Повышено давление кислорода перед фурмой до 14.

Установлены линейные зависимости функции растворимости кислорода в жидких металлах Ni, Co, Fe, Mn, Cr от стандартных энергий Гиббса реакций окисления этих металлов при разных температурах. Предложены уравнения и выполнены расчеты избыточных химических потенциалов кислорода и энергий смешения этих жидких металлов с кислородом.

Рассчитаны равновесные активности кислорода в конце окислительных процессов на опытных плавках и фактические активности кислорода по результатам измерений э.д.с. кислородными электрохимическими датчиками. Рассчитана движущие силы окислительных процессов на этих плавках и показана возможность расчетного прогнозирования концентрации углерода в конце окислительных процессов с позиций неравновесной термодинамики. Кинетические исследования позволили установить константы скорости окисления и критические концентрации элементов, получить уравнения для расчетов продолжительности окислительных процессов на каждой плавке и внести эти расчеты в технологическую инструкцию.

Внедрение технических решений привело к повышению экономичности производства стали.

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ СМЕСЯМИ CYANEX 272 И Р-507 ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД

Амбул Е.В., Афонин М.А.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26 e-mail: ambyllisa@ya.ru

Исследована совместная экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) среднетяжелой группы (СТГ) из хлоридных растворов, смесью экстрагентов моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (Р-507) + ди(2,2,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272) + 10 объемных % ТБФ в изопар-л с массовой концентрацией Р-507 + Cyanex 272 – 15, 30, 50 %. Мольное соотношение экстрагентов равно 1:1[1]. Головной раствор хлоридов РЗЭ получен растворением в хлороводородной кислоте карбонатов РЗЭ СТГ предприятия «Апатит».

Измерены 1012 концентраций индивидуальных РЗЭ в водной и органической фазах в интервале концентраций суммы хлоридов РЗЭ 0.05–1.70 моль/дм^3. Построены изотермы экстракции суммы РЗЭ, индивидуальных РЗЭ (Eu, Gd, Tb, Dy, Y) при их совместной экстракции. Вычислены факторы разделения пар Gd/Eu, Tb/Gd, Dy/Tb, Y/Dy. Показано, что в широком диапазоне исходных концентраций хлоридов РЗЭ коэффициент распределения иттрия превышает коэффициент распределения диспрозия в 6 раз, фактор разделения диспрозий/тербий достигает величины 3. Установлено, что эквимолярная смесь Р-507 и Cyanex 272 может быть использована в экстракционной технологии получения диспрозия и тербия.

Определены сольватные числа S при экстракции хлоридов РЗЭ СТГ смешанным экстрагентом с различной массовой концентрацией: 15 % S=2.7, 30 % S=3.1, 50 % S=4.1. Методами ИК (400-4000 см$^{-1}$) и ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) спектроскопии, диэлькометрии исследованы растворы иттрия в экстрагенте Р-507. На основе полученных зависимостей сдвигов ЯМР сигналов, изменения ИК-спектров и диэлектрической проницаемости растворов от концентрации в них иттрия предложен механизм реакций экстракции и сольватации экстрагируемых комплексов в органической фазе.

Литература
1. Xiong Y., Wang X., Li D. Synergistic Extraction and Separation of Heavy Lanthanide by Mixtures of Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic Acid and 2-Ethylhexyl Phosphinic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester // Sep. Sci. Technol. 2005. V. 40, N.11. P. 2325–2336.

БАЗА ДАННЫХ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РЗЭ В СИСТЕМЕ HCL-NACL-H2O-CYANEX 272-P-507-ТБФ ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД

Афонин М.А.[1,2], Жуков С.В. [1], Нечаев А.В. [1], Амбул Е.В. [2]

[1]ООО «НПК «Русредмет», 198320, Санкт-Петербург, ул. Восстановления, 15, корп. 3
e-mail: szhukov@rusredmet.ru
[2]Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26; e-mail: afonin1@technolog.edu.ru

Исследована совместная экстракция редкоземельных элементов (РЗЭ) (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y) из хлоридных растворов, экстрагентами: моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (Р-507), ди(2,2,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272) и их смесями в присутствие три-н-бутил-фосфата (ТБФ). Изотермы экстракции РЗЭ получены по стандартной методике. Исходный раствор суммы РЗЭ готовили растворением в хлороводородной кислоте карбонатов суммы РЗЭ цериевой и иттриевой подгруппы.

Содержание редкоземельных элементов в образцах определяли эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (Shimadzu ICPE-9000). В атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой реализована оптическая система эшелле, спектральное разрешение менее 0,005 нм при 200 нм, диапазон длин волн 167-800 нм. Концентрацию элемента в неизвестной пробе определяли сравнением измеренной интенсивности выбранной спектральной линии в пробе с измеренной интенсивностью этой линии в стандартном растворе, содержащем определяемый элемент в известной концентрации.

Измерено 1018 коэффициентов распределения индивидуальных РЗЭ при различных концентрациях экстрагентов, pH, степени омыления при их совместной экстракции. Построены изотермы экстракции суммы РЗЭ, индивидуальных РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y). Вычислены факторы разделения пар РЗЭ. Установлено, что в широком диапазоне исходных концентраций хлоридов РЗЭ факторы разделения соседних РЗЭ приемлемы при применении соответствующего экстрагента для разделения РЗЭ цериевой и иттриевой подгруппы.

Определены сольватные числа S при экстракции хлоридов РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп. На основе полученных результатов предложен механизм реакций экстракции и сольватации экстрагируемых комплексов в органической фазе и разработана математическая модель экстракции РЗЭ, адекватно описывающая экспериментальные данные в пределах экспериментальных ошибок.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО СПЛАВА MO-W

Ахмедов Э.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН,
367030, Махачкала, проспект И. Шамиля 39а,
e-mail: aen-code@yandex.ru

На основе методики[1], позволяющей исследовать свойства сплава бинарного состава, получена фазовая диаграмма твердого раствора молибдена и вольфрама: $Mo_{1-C}W_C$, где C – атомная концентрация W. Парное межатомное взаимодействие представлено в виде потенциала Ми-Леннард-Джонса: $\varphi(r) = [D/(b - a)]\cdot[a(r0/r)^b - b(r0/r)^a]$, где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – параметры, которые определены по методу из[1]. Для Mo: $r_{0Mo} = 0.272$ nm, $a_{Mo} = 1.87$, $b_{Mo} = 6.82$, $D_{Mo}/k_B = 48950$ K; для W: $r_{0W} = 0.274$ nm, $a_W = 2.6$, $b_W = 7.2$, $D_W/k_B = 40000$ K. Здесь k_B – постоянная Больцмана. Для расчёта температуры солидуса (T_s) и температуры ликвидуса (T_l) были использованы следующие выражения[1]:

$T_s(C) = T_m(W)P_W(C)\cdot[m(C)/m_W]\cdot\{[c(C)\Theta(m)]/[c_W\Theta(m_W)]\}2[X_{LW}/X_L(C)]2 + T_m(Mo)P_{Mo}(C)$,

$T_l(C) = T_m(Mo)P_{Mo}(C)\cdot[m(C)/m_{Mo}]\cdot\{[c(C)\Theta(m)]/[c_{Mo}\Theta(m_{Mo})]\}2[X_{LMo}/X_L(C)]2 + Tm(W)P_W(C)$.

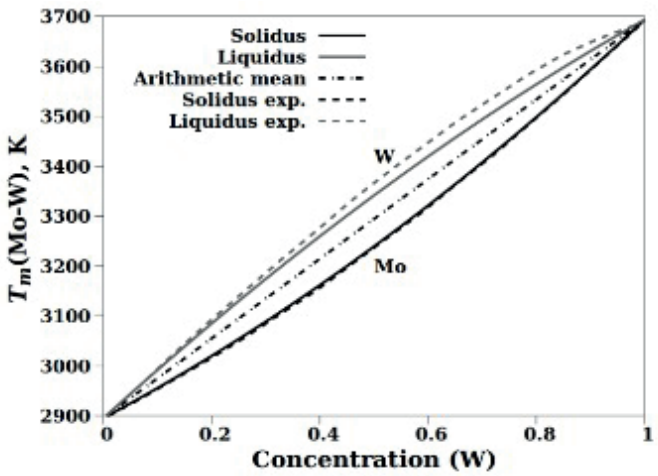


Рисунок 1. Фазовая диаграмма сплава Mo-W

Здесь Tm(i) — температура плавления чистой решетки для i-го компонента: Tm(Mo) = 2896 K; Tm(W) = 3693 K[2], $c(C)/c_i$, $\Theta(m)/\Theta(m_i)$, $X_L(C)/X_{Li}$ – отношения расстояний между центрами ближайших атомов, температуры Дебая и параметров Линдеманна в решетке раствора и в решетке чистого i-го компонента. Функции PMo и PW = 1 – PMo это геометрические вероятности найти атом Mo и W в сплаве1. На рис. 1 показаны зависимости температуры солидуса и ликвидуса сплава Mo-W от атомной концентрации W. Сплошные линии – наш расчёт, пунктир – экспериментальные значения[2], штрих-пунктир – среднее арифметическое по концентрации от температур плавления чистых кристаллов M_o и W: $T_m(C) = T_{mW}C + T_{mMo}(1 - C)$.

Литература
1. Magomedov M.N. Physics of the Solid State, 2018, 60(5), 981.
2. Nagender-Naidu S.V. et al. Bulletin of alloy phase diagrams, 1984, 5(2), 177.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, (грант № 18-29-11013_мк) и программы Президиума Российской академии наук (грант № I.13).

ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА ЗОЛОТА

Ахмедов Э.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН,
367030, Махачкала, проспект И. Шамиля 39а,
e-mail: aen-code@yandex.ru

На основе ранее опробованной методики[1], позволяющей рассчитывать, как макроскопические (N = ∞), так и размерные свойства вещества, получены зависимости модуля упругости: $B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, и его производной по давлению: $B_T'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, от числа атомов N в нанокристалле. Расчеты выполнены для ГЦК золота при изотермо-изобарическом (т.е. при T = const и P = 0) уменьшении N для нанокристалла кубической формы.

Парное межатомное взаимодействие представлено потенциалом Ми-Леннард-Джонса: $\varphi(r) = [D/(b - a)]\cdot[a(r0/r)^b - b(r0/r)^a]$, где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b > a – параметры. Данные параметры были определены по методу из[2]. Для ГЦК-Au нами получено (k_B – постоянная Больцмана): r_0 = 0.28751 nm, a = 2.93, b = 12.82, D/k_B = 7411.5 K.

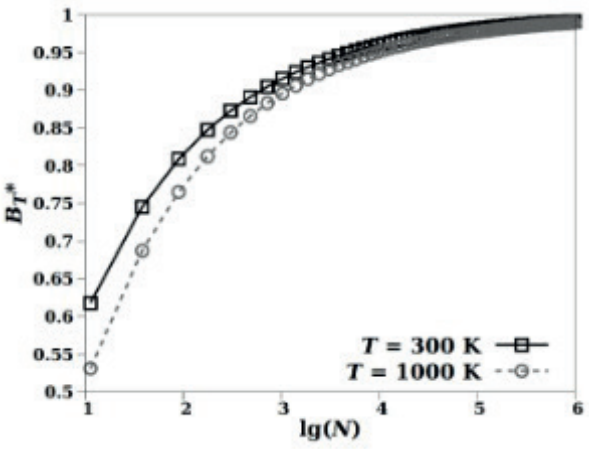


Рисунок 1. Размерная зависимость для нормированного значения B∞*.

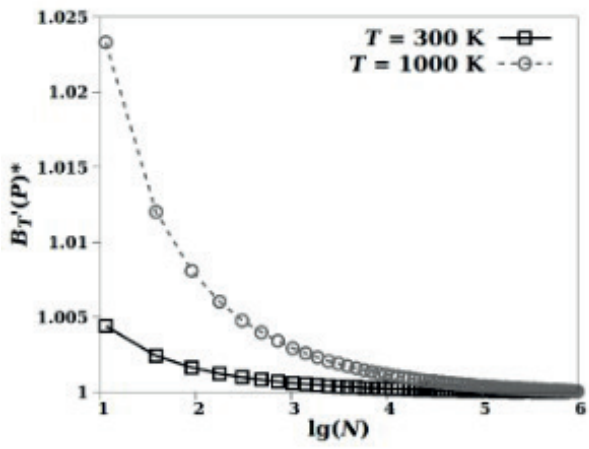


Рисунок 2. Размерная зависимость для нормированного значения $B_T'(P)$*.

На рис. 1 и 2 показаны изоморфно-изотермо-изобарические зависимости нормированных (на значение для макрокристалла) функций B_T* и $B_T'(P)$* от N для нанокристалла Au кубической формы. Из рисунков видно, что с уменьшением размера нанокристалла, значение B_T* уменьшается, а значение $B_T'(P)$* увеличивается. При изоморфно-изобарическом росте температуры, размерные зависимости данных функций усиливаются.

Литература
1. Magomedov M.N. Physics of the Solid State, 2019, 61, 4, 642.
2. Akhmedov E.N. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 121, 62.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк) и программы Президиума Российской академии наук (грант № I.13).

КОМПЛЕКСНАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ЗОЛ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОКЛАВНОГО СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Валеев Д.В.,[а] Варнавская А.Д.[б]

[а]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49
e-mail: dvaleev@imet.ac.ru
[б]РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9

Ежегодно на ТЭЦ-4 г. Омск образуется ~230 тыс. тонн золошлаковых отходов (ЗШО) после сжигания угля с Экибастузского месторождения, Республики Казахстан[1]. В этой золе содержится до 30 % оксида алюминия, что делает этот вид сырья самым перспективным в качестве альтернативы бокситам при производстве глинозема, основного материала для получения металлического алюминия. Алюминий в золе находится в виде минерала муллита, который плохо растворим в соляной кислоте. В данном исследовании впервые был использован автоклавный процесс для выщелачивания Al из ЗШО соляной кислотой.

В работе было изучено предварительное обогащение золы и дальнейшая гидрометаллургическая обработка немагнитной фракции. Обогащение включало в себя магнитную сепарацию ЗШО для отделения магнетитового концентрата в отдельный продукт. Содержание магнетита в магнитной фракции увеличилось с 5% до 23%. Флотационным способом удаляли углерод (недожег). В качестве собирателя использовали керосин и дизельное топливо, пенообразователем выступал метилизобутилкарбинол. Был определен оптимальный расход собирателя, что позволило выделить концентрат с содержанием углерода ~30%.

При выщелачивании немагнитной фракции ЗШО соляной кислотой в автоклавных условиях было изучено влияние температуры, концентрации HCl, соотношения Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения алюминия в раствор. При оптимальных параметрах показатель степени извлечения алюминия в раствор превысил 90%.

Литература
1. Sirotyuk V.V., Lunev A.A. Magazine of Civil Engineering, 2017, 6, 3

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00305).

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА СВЕРХНИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКИ С ЭФФЕКТОМ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ СУШКЕ

Горкуша Д.В.,[а] Комолова О.А.,[а,б] Григорович К.В.[а,б]

[а] Национальный научно-технический университет «МИСиС», Россия
[б] Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Россия, e-mail: gorkushadmitry@gmail.com

Для производства сталей, обладающих эффектом упрочнения при горячей сушке IF-BH (Interstitial Free – Bake Hardening steels), необходимым условием является строго заданное количество углерода в α- твердом растворе железа. Эффект упрочнения стали или BH-эффект – это процесс старения стали, происходящей вследствие закрепления атомов внедрения (азот и углерод) на дислокациях. Так как азот способен перемещаться в места дислокаций даже в условиях комнатной температуры, то управлять величиной BH-эффектом возможно количеством растворенного в матрице углерода. Согласно многим исследованиям оптимальное количество растворенного углерода в твердом растворе находится в пределах 15-25 ppm, что позволяет добиться заметного упрочнения при нагреве, а также избежать появления площадки текучести при хранении проката. [1-2]

Лучшие технологии производства сверхнизкоуглеродистых сталей на сегодняшний день позволяют в готовом металле достигать концентраций углерода менее 30 ppm и менее 30 ppm азота, в связи с этим стали обладают высокой пластичностью. [3-4] На предприятиях отечественной металлургии работают с концентрациями атомов внедрения больших величин 30-60 ppm углерода и 30-70 ppm азота. [5]

В работе проведено сравнение технологий производства сверхнизкоуглеродистых IF-BH сталей на российских предприятиях, показаны основные причины высоких содержаний углерода и азота в стали, определены принципы разработки оптимального процесса внепечной обработки, даны практические рекомендации.

Литература
1. W. C. Leslie. The Physical Metallurgy of Steels, 1981
2. P. Tian, R.G. Bai, X.L. Zhang, H. Gao, Y. Cui, Z.Y. Zhong. International Conference on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIIE 2015)
3. Taeg-Woo Lee, Sung-Il. Kim, Moon-Hi Hong, Won-Yong Kim, Young-Gyu Yoo, Sung-Hwan Lim.: Journal of Alloys and Compounds 582, 2014, pp. 428–436..
4. A. A. Vasil'ev, N. L. Kuzmin, V. A. Chelnokov, and H.-C. Lee. Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 1. pp. 38 – 45, January, 2007
5. Gorkusha D.V., Komolova O.A., Grigorovich K.V. The Theory and Procaess Engineering of Metallurgical Production. №1 (16) 2015 pp. 60-64

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ ТРАНСПОРТНОГО МЕТАЛЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬС С ЦЕЛЬЮ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.М. Григорьев[1], Н.К. Анисимов[2], А.А. Четвериков[2], С.П. Зубов[3], М.С. Кузнецов[3], Д.С. Шепелев[3]

[1]«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, e-mail: antonmgrigoryev@gmail.com
[2]ООО УК «Металлоинвест», г. Москва
[3]АО «Уральская Сталь, г. Новотроицк

Одним из направлений развития современной металлургической технологии является получение стабильных служебных свойств металлопродукции при стремлении снижения материальных и энергетических затрат на производство.

В электросталеплавильном цехе АО «Уральская Сталь» (далее – ЭСПЦ) в 2017 году после модернизации машины непрерывного литья заготовки №1 началось освоение производства транспортного металла, непрерывнолитой заготовки для дальнейшего производства железнодорожных рельс.

Выплавка стали производится в двух дуговых сталеплавильных печах с номинальной емкостью плавки на выпуске 120 тонн. Внепечная обработка стали на установке «ковш-печь» (две установки) и установке вакуумирования стали камерного типа.

Технология производства стали в ЭСПЦ подразумевает для легирования стали кремнием и марганцем использование ферросилиция марки ФС65, ферромарганца марки ФМн78 и ферросиликомарганца марки МнС17.

С целью совершенствования технологии производства рельсовой стали марки Э76Ф были проведены серии опытных плавок, где легирование металла до требуемого ГОСТ Р 51685-2013 содержания кремния в стали производилось с использованием универсального раскислителя стали марки УРС-94.

ВЫПЛАВКА СТАЛИ ТРАНСПОРТНОГО МЕТАЛЛА В ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛОШИХТЫ

А.М. Григорьев[1], М.С. Кузнецов[2], Д.С. Шепелев[2]

[1] «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, e-mail: antonmgrigoryev@gmail.com
[2]АО «Уральская Сталь, г. Новотроицк

Производство стали связано с использованием значительных количеств различных материалов, которые состоят из металлошихты, флюсов, инертных газов (аргон, азот), огнеупоров, электродов.

Расход каждого из этих материалов наряду с затратами на электроэнергию влияет на себестоимость стали. Более чем 60 % себестоимости стали определяется стоимостью используемого сырья, прежде всего расходом и стоимостью металлошихты.

Для определения влияния состава металлошихты, обеспечивающего более высокую стабильность получения требуемого состава стали, качественных показателей производимой стали транспортного металла и экономическую эффективность использования определенного вида сырья, был произведен сравнительный анализ производства стали с использованием в составе металлошихты: металлолома, металлизованных окатышей, жидкого чугуна.

ПОВЕДЕНИЕ ДИОКСИНОВ И ФУРАНОВ В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ

Демидова Н.В., Симонян Л.М.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119991, Москва, Ленинский проспект 6, e-mail: ndemidova_n@mail.ru

Электросталеплавильное производство приводит к образованию металлургической пыли, содержащей цветные металлы, что связано с применением оцинкованного лома[1]. Электросталеплавильная пыль представляет собой вторичный ресурс, пригодный для извлечения цветных металлов.

Содержание хлора и органических соединений в металлошихте способствует образованию диоксинов и фуранов (ДиФ) в процессе электроплавки с их последующим оседанием на электросталеплавильной пыли[2].

В работе экспериментально подтверждено присутствие адсорбированных на пыли ДиФ; разработана методика проведения эксперимента, позволяющая изучить поведение ДиФ при нагреве металлургической пыли.

В ходе эксперимента выявлены интервалы десорбции ДиФ с поверхности электросталеплавильной пыли, определена зависимость интенсивности удаления ДиФ от температуры нагрева пыли.

Полученные данные позволили разработать рекомендации по снижению эмиссии ДиФ в процессе электроплавки. Исследование показало необходимость учета присутствия ДиФ при создании технологий, направленных на переработку металлургической пыли.

Литература
1. Mamdouh Omran, Timo Fabritius. Utilization of blast furnace sludge for the removal of zinc from steelmaking dusts using microwave heating // Separation & Purification Technology. – № 210. – 2019. p. 867 – 884.
2.Pedro Antunes, Paula Viana, Tereza Vinhas, J. Rivera, Elvira M.S.M. Gaspar. Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal // Chemosphere. – № 88. – 2012. p. 1332 – 1339.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор № 12699ГУ/2017.

ОСОБЕННОСТИ ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РОДИЯ(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Егоров С.А.,[а] Куразова В.А.,[а] Блохин А.А.,[а] Татарников А.В.,[б]
Мурашкин Ю.В.,[а] Михайленко М.А.[в]

[а]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 29, e-mail: egorovserg-92@yandex.ru
[б]АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», 115409, Москва, Каширское шоссе, 33
[в]Представительство компании Purolite Ltd в СНГ, 115093, Москва, Люсиновская улица, 36

Исследована сорбция родия(III) из его индивидуальных и многокомпонентных хлоридных растворов на сильноосновном анионите Purolite A500, слабоосновных анионитах Purolite A111 с третичными аминогруппами, Purolite S984 и Purolite S985 с полиэтиленполиаминными функциональными группами и ионитах Purolite S914 и Purolite S920 с тиомочевинными и изотиомочевинными функциональными группами соответственно, далее именуемые как A500, A111, S984, S985, S914 и S920.

Установлено, что по своей селективности к родию(III) иониты с полиэтиленполиаминными и тио- и изотиомочевинными функциональными группами существенно превосходят сильноосновный анионит и анионит с третичными аминогруппами. Показано, что предварительное выдерживание исходных растворов при повышенной температуре приводит к заметному повышению коэффициентов распределения родия(III) при сорбции на ионитах S984, S985, S914 и S920 как из его индивидуальных, так и многокомпонентных хлоридных растворов. По скорости сорбции родия(III) анионит S984 существенно превосходит ионит S914. Повышение температуры приводит к значительному возрастанию скорости сорбции родия(III) на тиомочевинном ионите. Сделано заключение, что скорость сорбции родия(III) на ионите S984 лимитируется преимущественно внутренней диффузией, а на ионите S914 − по-видимому, одновременно как скоростью внутренней диффузии, так и скоростью химической реакции, протекающей при сорбции родия(III).

Показана возможность глубокого извлечения родия(III) из многокомпонентных хлоридных растворов, предварительно выдержанных при повышенной температуре, на ионите S984 в динамических условиях при комнатной температуре и на ионите S914 в статических условиях при повышенной температуре.

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ И НАСЫЩЕНИЯ СВАРНОГО ШВА ПРОДУКТАМИ ИХ ДЕСТРУКЦИИ

Жабрев Л.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29;
e-mail: leozhabrev@spbstu.ru

Зачастую актуальные задачи сопряжения сборных элементов стальных конструкций, многие из которых защищены разнообразными покрытиями (Пк) и грунтами, выполняются и в заводских, и в монтажных условиях при помощи сварки. Физико-химические процессы, протекающие в защитных Пк под воздействием высоких температур и электрической дуги, а также влияние состава и технологических параметров Пк на качество соединения в отечественной и зарубежной литературе рассматривались крайне редко.

В настоящей работе экспериментальные исследования проводились с использованием эпоксидных лакокрасочных и органосиликатных Пк. Для определения состояния и степени деструкции Пк в зависимости от расстояния до сварного шва методом граничных элементов[1] были рассчитаны температурные поля, термические циклы и время пребывания Пк в различных диапазонах температур. Верификация модели производилась с помощью экспериментально полученных термических циклов с использованием термопар. С помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) исследованы характерные фрагменты Пк, изъятые с поверхности металла и подвергшиеся различной степени теплового и электродугового воздействия. Исследование распределения и состава продуктов разрушения Пк, находящихся в металле сварного шва, проводилось методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), рентгеновской дифрактометрии (XRD) и с помощью оптического и растрового электронного микроскопа (SEM).

Установлены закономерности степени разрушения эпоксидных и органосиликатных Пк в зависимости от близости нахождения сварного шва. Соотнесены данные об основных химических превращениях, протекающих в материале до температуры 1400 ^{0}C, с данными о составе Пк после проведения сварки. Установлено влияние состава и толщины защитного Пк на количество и характер включений, пор и дефектов формы шва.

Литература
1. Karhin V.A., Khomich P.N., Panchenko O.V., Ivanov S.Yu. Inorganic Materials: Applied Research, 2018, 9(6), 1169-1174.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТАВА ДУПЛЕКСНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ МЕТОДАМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Житенев А.И.[а], Казаков А.А.[а], Федоров А.С.[а], Фомина О.В.[б], Вихарева Т.В.[б]

[а]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29, e-mail: kazakov@thixomet.ru
[б]ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» им. Академика Горынина, НИЦ «Курчатовский институт»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

В настоящее время в нефтехимической промышленности широко используются дуплексные коррозионностойкие стали (Duplex Stainless Steel, DSS), в которых аустенит и феррит находятся в равных долях [1], что обеспечивает благоприятное сочетание механических свойств наряду с высокой коррозионной стойкостью этих сталей.

Разработка новых составов DSS это поиск компромисса. Повышение содержания хрома в стали обеспечивает ее более высокую коррозионную стойкость, но для сохранения фазового баланса повышают концентрацию никеля [1], который вызывает образование нежелательной сигма-фазы [2]. Чтобы исключить ее образование, никель заменяют азотом [3], который провоцирует образование неблагоприятных нитридов хрома [2].

В настоящей работе разработаны термодинамические критерии для обоснованного выбора химических составов перспективных DSS: 1) при температуре начала черновой прокатки аустенит и феррит должны быть в равных долях; 2) температура начала образования σ-фазы должна быть ниже температуры конца чистовой прокатки; 3) температура начала образования нитридов хрома должна быть минимальной.

Влияние химического состава DSS на разработанные критерии обобщено в виде уравнений множественной регрессии. Приведены примеры совместного решения этих уравнений для обоснованного выбора новых перспективных составов DSS, обладающих заданной коррозионной стойкостью.

Литература
1. Charles, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 in Grado. Revue De Métallurgie, 105(3), 155-171. doi:10.1051/metal:2008028
2. I. Calliari, K. Brunelli, M. Dabalà, and E. Ramous, Analysis of secondary phases precipitation in duplex stainless steels, JOM, Vol. 61, №. 1, 2009
3. Choi J.Y., Ji J.H., Hwang S.W., Park K.-T. Strain induced martensitic transformation of Fe–20Cr–5Mn–0.2Ni duplex stainless steel during cold rolling: Effects of nitrogen addition. Materials Science and Engineering, № 528, 2011.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОБЪЕКТИВНОЙ ОЦЕНКИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛЯХ ТРАНСПОРТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Житенев А.И. , Казаков А.А., Салынова М.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29,
e-mail: zhitenev@thixomet.ru

Неметаллические включения (НВ) в железнодорожных колесах и рельсах определяют их металлургическое качество и потребительские свойства. Показано, что оценка НВ, проводимая сегодня в промышленности, необъективна и требует разработки новых подходов для проведения сдаточного контроля, в том числе между переделами, а также для совершенствования технологии получения этих сталей.

Для адекватного прогнозирования вероятности появления крупных НВ разработаны методы, основанные на статистике экстремальных значений[1].

Для обоснования методики отбора образцов при исследовании НВ в непрерывно-литых заготовках (НЛЗ) установлены закономерности распределения НВ по сечению НЛЗ для колес и рельсов[2].

С помощью автоматического анализа частиц, реализованного в SEM-EDS методе, собраны данные о химическом составе, размере и содержании представительного количества НВ в готовых железнодорожных колесах, выплавленных по разным технологиям[3,4]. Эти данные обработаны для кластеризации НВ по химическому составу. Для каждого из найденных кластеров с помощью термодинамического моделирования установлена природа НВ (первичные, вторичные или третичные). На основе полученных результатов предложены и успешно опробованы в промышленности рекомендации по снижению загрязненности этих сталей НВ.

Литература
1. Казаков А.А., Житенев А.И., Салынова М.А. Оценка крупных одиночных неметаллических включений в стали с помощью статистики экстремальных значений. Черные металлы, 2018, 11, 80.
2. Казаков А.А., Житенев А.И., Кушнарев А.В., Петренко Ю.П., Лаврова Е.А., Характер распределения неметаллических включений в непрерывнолитых сортовых заготовках для рельсов и колес, Черные металлы, 2014, 4,
3. Kazakov, A.; Zhitenev, A.; and Ryaboshuk, S. Interpretation and Classification of Non-Metallic Inclusions, Materials Performance and Characterization, 2016, 5, 543.
4. Kazakov A. A., Zhitenev A. I. Assessment and interpretation of nonmetallic inclusions in steel. CIS Iron and steel review, 2018, 16.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ УРОВНЯ И СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ, КАЧЕСТВА СТАЛИ

Зайцев А.И.

ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,
105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр.2
e-mail: aizaitsev1@yandex.ru

Современные стали становятся все более высокотехнологичными, наукоемкими материалами, что обусловлено быстрым ростом показателей уровня и стабильности технологических, служебных свойств, качества при одновременном снижении затрат на производство. Важно, что в настоящее время и, особенно, в будущем необходимо обеспечение предельно высоких значений не одного, а целого комплекса, как правило, трудно сочетаемых свойств. Это требует разработки и использования оригинальных подходов к созданию нового поколения сталей и технологий их производства. На основании результатов выполненных детальных исследований показано, что они, прежде всего, должны базироваться на установлении и использовании, практически не изученных, закономерностей кинетики протекания процессов, явлений и превращений при обработке жидкого и твердого металла, в первую очередь, формирования и эволюции неметаллических включений, фазовых выделений, структурных составляющих, форм присутствия примесей. Это особенно актуально в связи с прогрессом в металлургической технологии, создающим дополнительные возможности для формирования новых элементов структурного состояния стали комплексного состава и малых, во многих случаях, нанометровых размеров, влияние которых на показатели свойств металла может сильно изменяться, в зависимости от характеристик, и быть экстремальным.

С использованием представленных наукоемких подходов создано новое поколение разных типов сталей с принципиально улучшенным комплексом свойств и эффективные технологии их производства. В их круг входят наиболее перспективные и востребованные: высоко пластичные (относительное удлинение до 50%) и штампуемые низкоуглеродистые и сверхнизкоуглеродистые IF стали; высокопрочные (до 1200 МПа) автолистовые IF, низколегированные, двухфазные ферритно-мартенситные стали; хладостойкие, стойкие против коррозионного и коррозионно-механического разрушения трубные стали; стали для горячей штамповки высокопрочных до 2300 МПа изделий; специальные легированные стали с гарантированной группой холодной осадки 66 и 66Т, коррозионностойкие, износостойкие плакированные и другие стали.

Работа выполнена в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 26.11.2018 г. №075-11-2018-170. Уникальный идентификатор Соглашения (проекта) RFMEFI62418X0050.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ШЛАКОВ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Заякин О.В.,[б] Кащеев И.Д.,[а] Жучков В.И.[б]

[а]ФГАОУ ВО УрФУ., 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[б]ИМЕТ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,
e-mail: zferro@mail.ru

В современных условиях производства хромовых ферросплавов наблюдается стабильная тенденция снижения качества природного минерального сырья, что приводит к значительному увеличению объемов отвального шлака. В настоящее время годовой объем образования таких шлаков в России составляет ~500 тыс. т. Особенностью шлаков высокоуглеродистого феррохрома является их тугоплавкость («огнеупорность»), что позволяет предлагать пути их альтернативного применения в огнеупорной промышленности.

Исследования составов и свойств таких шлаков показали, что их огнеупорность составляет более 1770ºС, основными фазами в них являются форстерит, шпинелид, кремнезём и стеклофаза, обогащенная примесными оксидами – кремния, кальция, железа. Наиболее вредными примесями могут оказаться оксиды кальция и алюминия, образующие легкоплавкие соединения: монтичеллит $CaO\text{-}MgO\text{-}SiO_2$ с температурой плавления 1498ºС или диопсид $CaO\text{-}MgO\text{-}2SiO_2$, температура плавления которого составляет 1390ºС, а также кордиерит $2MgO\text{-}2Al_2O_3\text{-}5SiO_2$, плавящийся при температуре 1450ºС и анортит $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}2SiO_2$ с температурой плавления 1550ºС.

Наличие большого количества стеклофазы в исследуемых шлаках (от 12 до 40 %) не позволяет получать материалы высокой огнеупорности только из отходов и требует введения избытка оксида магния (для перемещения области кристаллизации материала в поле форстерита) или оксида алюминия (для перемещения области кристаллизации материала в область шпинелид-периклаза).

Для получения высокой прочности, метало- и шлакоустойчивости по отношению к металлургическим расплавам в состав огнеупоров на основе шлаков высокоуглеродистого феррохрома необходимо вводить магнезиальный компонент в количестве от 10 до 50 масс. %. В менее ответственных местах, например, на летке, можно использовать шлаки без добавок MgO.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и по проекту РФФИ № 18-29-24027.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КАРБОНАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА ПРОЦЕСС ТВЕРДОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА

Зиновеев Д.В.[а], Грудинский П.И.[а], Закунов А. С.[а], Дюбанов В.Г.[а], Петелин А.Л.[б]

[а]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. 119334, Москва, Ленинский проспект 49, E-mail: ZinoveevIMET@yandex.ru,
[б]НИТУ МИСиС, 119991, Москва, Ленинский проспект, 4, E-mail: alexander-petelin@yandex.ru

Производство глинозема методом Байера сопровождается образованием наряду с основной продукцией большого количества железосодержащих отходов – красных шламов. По разным оценкам на 1 т глинозема образуется от 0,9 до 1,5 т этих отходов. В России накоплено более 600 млн. т красных шламов и каждый год складируется еще 5-8 млн. т. [1] При этом переработке подвергается лишь незначительное количество из них.

В красных шламах содержится большое количество железа (до 60%), а также алюминий, титан и редкоземельные металлы. Присутствие ценных компонентов, а также вред наносимый складированием красных шламов окружающей среде стимулирует разработку технологий их комплексного рециклинга.

Наиболее перспективным направлением является разработка технологии твердофазного карботемического восстановления красных шламов с извлечением железа методом магнитной сепарации. Основной трудностью при этом является слишком маленький размер частиц восстановленного железа, что приводит к низкой эффективности магнитной сепарации [2]. Использование присадок карбонатов натрия и калия в процессе твердофазного карботермического восстановления приводит к существенному увеличению размеров зерен восстановленного железа и повышает эффективность магнитной сепарации.

Литература
1. Ошуркова И. Поставили на красное. [Электронный ресурс] Российская газета – Экономика УРФО. 2018. №9 (7472). 17 января. URL: https://rg.ru/2018/01/17/reg-urfo/kitajcy-postroiat-na-urale-zavod-po-pererabotke-opasnyh-othodov.html (дата обращения: 18.03.2019)
2Подгородецкий Г. С. Исследование структуры красного шлама текущего производства Уральского алюминиевого завода после термической обработки в восстановительной газовой среде / Г. С. Подгородецкий, В. Б. Горбунов, В. В. Коровушкин и др. // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012, №5. – С. 8-14.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24186.

ПЛАСТИЧНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Зуев Л.Б., Баранникова С.А.

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук.
634055, Томск, пр-т Академический, 2/4
e-mail: lbz@ispms.tsc.ru

Возможная корреляция механических свойств твердых тел с их положением в Периодической системе элементов представляет собой важную научную проблему. Для упругих модулей эта корреляция обнаружена и исследована ранее[1]. В настоящей работе изучены пластические свойства металлов[2] Mg, Al, Ti, V, Fe(α,γ), Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Hf, Ta, Pb. Удалось установить связь механических свойств с положением элементов в Периодической системе.

Согласно автоволновой модели пластической деформации[2], принципиальной особенностью пластичности является ее локализация. Поэтому характеризовать пластическое течение удобно произведением длины автоволны локализованной деформации на скорость распространения автоволн локализованной пластичности λV_{aW}. Положение металлов в Периодической системе было задано номером периода N=3, 4, 5, 6 и числом электронов проводимости в элементарной ячейке n.

В таком случае справедливо линейное соотношение

$$(\lambda V_{aW})^{-1} \approx C + D_n \quad (1)$$

где постоянные C и D различны для 3-6-го периодов. Так, например,

$$D \approx D_0 exp(-q/N) \quad (2)$$

причем D_0 и q константы, определяемые из экспериментальных данных.

Таким образом, параметры локализациов. Это проявляется как зависимость макроскопической характеристики развития автоволновой пластичности λV одновременно от величин n и N в Периодической системе. В работе приведена интерпретация полученных данных на основе автоволновой модели пластического течения.

Литература
1. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. - М.: Наука, 1966. - 287 с.
2. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды. - М.: Физматлит, 2018. - 207 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 16-19-10025.

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СВАРИВАЕМЫЕ МАЛОМАГНИТНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СТАЛИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Калинин Г.Ю., Орыщенко А.С.

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, улица Шпалерная 49
e-mail: mail@crism.ru

Новая коррозионностойкая сталь марки НС-5Т зарекомендовала себя не только как корпусной материал, но и как перспективный материал, используемый для изготовления высокопроизводительных фильтров большой емкости для получения питьевой воды в условиях длительного плавания кораблей и судов, а также в городских медицинских учреждениях.

Сталь прошла опытную проверку в промышленных условиях (целлюлозно-бумажные комбинаты, геотермальные станции и др.). Азотсодержащие аустенитные стали перспективны как немагнитные материалы повышенной прочности для использования при температурах от криогенных (-296 ºС) до повышенных (до 1000 ºС).

Для нужд нефтегазодобывающей промышленности изготовлены штоки, хвостовики, а также корпуса инклинометров для направленного бурения скважин из стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ.

В силу экономической рентабельности морской транспортировки природного газа на большие расстояния в настоящее время активно развивается флот судов-газовозов, в том числе самостоятельного ледового плавания. Высокопрочные азотсодержащие стали позволяют сократить металлоемкость конструкций и увеличить тем самым скорость судов по сравнению с традиционно используемыми криогенными сплавами.

При изучении поведения азотсодержащих аустенитных сталей в области криогенных температур было показано, что стали имеют высокую прочность, пластичность, трещиностойкость в области криогенных температур.

Разработка и освоение шельфовых месторождений углеводородов требует строительства более мощных атомных ледоколов, способных обеспечить круглогодичную проводку судов по Северному морскому пути. При этом неизбежно возрастает коррозионно-эрозионный износ материала ледового пояса судна, поэтому использование аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, более прочной и коррозионно-стойкой, чем сталь типа 316L, является перспективным.

Показано, что сопротивление плакированной стали отрыву составляет 750-790 МПа, а сопротивление срезу – от 500 до 630 МПа при отсутствии склонности к МКК.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОБАЛЬТА В АО «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Касиков А.Г.[а], Хомченко О.А.[б], Дьякова Л.В.[а], Мальц И.Э.[б]

[а]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209. Апатиты, Академгородок 26а, e-mail: cobaltag@yandex.ru
[б] АО Кольская ГМК, 18450, Мончегорск.

В России АО «Кольская ГМК» является основным производителем кобальта, который получают по гидрохлоридной экстракционно-электролизной технологии из гидратных кобальтовых концентратов[1]. Промышленное освоение экстракции кобальта третичными аминами началось 20 лет назад на комбинате «Североникель» Кольской ГМК, где сначала на опытно-промышленной установке получали соли кобальта, а затем и электролитный металл. С 2016 года в Кольской ГМК функционирует новое производство мощностью 3000 т электролитного кобальта в год. Металл, получаемый из хлоридных растворов методом электроэкстракции, содержит обычно более 99,95% Co и в основном отвечает марке К1Ау. Однако, при получении кобальта столкнулись с рядом проблем, которые влияют как на производительность, так и качество электролитного металла. В частности, образование третьей фазы при экстракции и отложений на поверхности теплообменного оборудования не позволило достичь максимальной производительности по кобальту, а часть партий кобальта имела повышенное содержание никеля.

С целью повышения извлечения кобальта и снижения содержания никеля в готовой продукции разработаны перспективные экстракционные смеси на основе третичных аминов, позволяющие увеличить емкость экстрагента по кобальту и скорость расслаивания фаз в экстракторах.

Для увеличения производительности кобальтового участка разработана новая схема подачи растворов на выпарку, обеспечивающая значительное снижение образования отложений на теплообменном оборудовании за счет уменьшения в растворе концентрации кремниевой кислоты и исключения адсорбции экстрагента на кремнеземе.

Для повышения качества кобальта также исследовано влияние различных факторов на морфологию поверхности кобальтовых катодов и найдены условия получения кобальта с устойчивой к окислению поверхностью.

Литература
1. Касиков А.Г., Хомченко О.А., Дьякова Л.В. Цветные металлы,2018,1, 14.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Касиков А.Г., Соколов А.Ю., Щелокова Е.А., Кшуманева Е.С.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184209. Апатиты, Россия. Академгородок 26а, e-mail: cobaltag@yandex.ru

Хлорное железо находит широкое применение в различных областях химической промышленности, металлургии, строительстве, а также широко используется для очистки промышленных и бытовых сточных вод. На практике растворы хлорного железа, как правило, производят путем хлорирования железного скрапа. При переработке сульфидных медно-никелевых руд в Кольской ГМК железо в настоящее время не получают в виде готовой продукции, а выводят из производства в виде отвальных гидратных железистых кеков, что приводит к потере цветных металлов и загрязнению окружающей среды тяжелыми металлами. При гидрохлоридной переработке высокожелезистых промпродуктов никелевого производства проблема очистки растворов от железа становится еще более острой.

Для предотвращения потерь цветных металлов с железистыми кеками и получения дополнительной железосодержащей продукции в данной работе проведены исследования по экстракции железа из хлоридных никелевых растворов. Для извлечения железа опробованы различные виды экстрагентов и их смесей. В результате установлено, что наиболее высокой селективностью по отношению к железу(III) обладают алифатические кетоны, использование которых позволило разработать новый способ извлечения железа из хлоридных растворов[1]. Способ опробован для извлечения железа(III) из раствора гидрохлорирования магнитной фракции медно-никелевого файнштейна состава, г·дм$^{-3}$: 196.0 Ni, 20.6 Fe(III), 3.8 Co, 0.05 Cu, 247.0 Cl 2-ундеканоном на 8-ступенчатом лабораторном каскаде по схеме: 3 ступени экстракции, 2 промывки экстракта HCl и 3 ступени реэкстракции. В результате получен раствор хлорного железа, по чистоте соответствующий реактивной соли марки «х.ч.».

На основании испытаний разработана технологическая схема экстракционной очистки растворов гидрохлорирования от железа и технологический регламент на производство 7000 т железа в виде 40% раствора хлорного железа.

Литература
1. Касиков А.Г., Соколов А.Ю. Щелокова Е.А. Полож. решение о выдаче патента по заявке RU2018125416 от 10.07.2018.

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДВУСТАДИЙНОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫХ СПЛАВОВ

Клюшников А.М.[а] Селиванов Е.Н.[а], , Краюхин С.А.[б], Плеханов С.К.[в], Пикулин К.В.[а], Сергеева С.В.[а]

[а]Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, e-mail: amk8@mail.ru
[б]Технический университет УГМК, 624091, Верхняя Пышма, Свердловская область, Успенский проспект, 3
[в]АО «Уралэлектромедь», 624091, Верхняя Пышма, Свердловская область, Успенский проспект, 1

Методами рентгенофлуоресцентного, эмиссионного спектрального и рентгенофазового анализов оценены составы продуктов высокотемпературного (550 ºС) электролиза (анодная поляризация) висмутистого свинца (9 % Bi) в расплаве $NaCl–KCl–PbCl_2–ZnCl_2$. Определены закономерности межфазного распределения элементов. Обоснованы режимы стадиального ведения процесса.

На первой стадии электролиза (U = 8–12 В, i_a = 0,5 А/см^2) содержание висмута в анодном продукте доведено до 26,7 %, при этом солевой расплав насыщен свинцом до 35 %. В охлаждённом электролите выявлена фаза K_2Pb_2O4, что свидетельствует об окислении расплава кислородом воздуха. Вторая стадия – электрохимическая переработка (U = 5–8 В) анодного продукта первой стадии – проведена в свежем электролите при анодной плотности тока 0,3 А/см^2. Выделенный на аноде черновой висмут содержит, %: 93,6 Bi, 4,1 Pb, 0,086 Ag, 0,0066 As, 0,006 Sb, 0,0013 Cu, 0,001 Sn, 0,0014 Zn. В указанный продукт из исходного сплава переходит 93,0 % висмута и 0,4 % свинца. Получаемый на катоде черновой свинец содержит не менее 97,2 % Pb, до 2,7 % Zn и 0,06 % Cu, что указывает на необходимость предварительной (до электролиза) реагентной очистки висмутистого свинца от примесей (Cu, Zn, Sb, As, Sn).

Сочетание преимуществ пирометаллургического рафинирования и последующего стадиального высокотемпературного электролиза при повышенных плотностях тока позволяет рассматривать процесс как перспективный способ разделения сплавов системы Pb–Bi–Cu–Zn–Sb–As–Sn.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФЕРРИТНЫХ СТАЛЕЙ С УНИКАЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Колдаев А.В., Зайцев А.И., Краснянская И.А.

ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»,
105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр.2
e-mail: aizaitsev1@yandex.ru

Разработаны оригинальные научные принципы создания новых низкоуглеродистых сталей упрочняемых за счет дисперсной ферритной структуры и системы наноразмерных фазовых выделений, прежде всего, образующихся в процессе гцк – оцк фазового превращения стали (межфазных). Они, в отличии от существующих широко распространенных высокопрочных низколегированных и прогрессивных автолистовых сталей, впервые, сочетают одновременно высокие показателями прочности, пластичности, штампуемости, усталостной и коррозионной стойкости, других свойств, при простом, экономном составе (масс.%: C - 0,03 – 0,06, Mn - до 1,5 %, Ti + Mo - до 0,3-0,4), технологии производства. Установлено, что ключевым параметром, контролирующим структурное состояние и свойства стали, является скорость охлаждения после прокатки. При ее относительно невысоких значениях 10–15 °C/c образуется полигональный феррит и система межфазных выделений, а при увеличении до ~30 °C/c формируется блочная (игольчатая) структура стали и система ферритных наноразмерных карбидных выделений. В первом случае, получаемые прочностные характеристики несколько ниже и доминирует вклад в упрочнение стали за счет межфазных выделений. Во втором случае прочностные свойства выше, но доминирует вклад за счет игольчатой высоко дислокационной структуры феррита. Показана возможность получения экстремального комплекса свойств за счет одновременного формирования игольчатой структуры и межфазных выделений. Количество карбидных выделений возрастает при увеличении содержания Ti, а присутствие Mo в составе стали значительно ускоряет зарождение и, напротив, снижает скорость их роста.

Дополнительно к Ti, Mo, выполнено детальное исследование сталей раздельно или совместно микролегированных V, Nb, Ti, Mo. Показана возможность получения уникального комплекса одновременно высоких показателей прочности до 1000-1200 МПа, пластичности (относительное удлинение до 20 – 25%), штампуемости (коэффициент раздачи отверстия ~100 %), эксплуатационной надежности, других свойств, при снижении затрат, металлоемкости до15%, что не возможно для известных массовых типов сталей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-19-00639) в ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина».

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРЕКУРСОРА И УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СПЛАВА MO-W

Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ КНЦ ран, 184209, Апатиты, Академгородок 26а
e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Ранее была показана возможность получения порошков сплава Mo-W с высокой удельной поверхностью восстановлением парами магния прекурсоров в виде сложных оксидных соединений, содержащих тугоплавкие оксиды[1,2]. Применение в качестве прекурсора сложных оксидов основывается на том, что присутствующий в прекурсоре тугоплавкий оксид создает дополнительные прослойки между частицами образующегося в результате восстановления металла, что препятствует их коагуляции[3]. После выщелачивания оксида магния в порошке остаются поры, количество и размеры которых определяют удельную поверхность порошков.

В настоящей работе исследованы характеристики порошков сплава Mo-W, полученных восстановлением парами магния прекурсоров в виде сложных оксидных соединений молибдена и вольфрама, в зависимости от состава прекурсора и условий его восстановления.

Аппаратура, методика проведения экспериментов и исследования характеристик полученных порошков аналогичны использованным ранее[1,2]. В качестве прекурсоров использовали соединения $MeMo_xW_{1-x}O_4$ (где Me – Mg или Ca), синтезированные методом спекания[2]. Процесс вели в атмосфере паров магния и аргона в интервале температуры 750-850 °C и остаточном давлении аргона 5-15 кПа. Продукты восстановления обрабатывали 10 %-ным раствором соляной кислоты для удаления MgO и CaO. Получены порошки сплава Mo-W со средним размером кристаллитов 10-50 нм. При восстановлении соединений $MeMo_xW_{1-x}O_4$ наблюдалось разделение продуктов реакций, заключающееся в отложении основной массы оксида магния вне реакционной зоны.

Литература
1. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Труды Кольского научного центра, 2018, 2, 285.
2. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов», 2018, Черноголовка, 347.
3. Орлов В.М., Колосов В.Н. Доклады Академии наук, 2016, 468, 288.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18–03–00248.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ ШЛАК МЕТАЛЛ ПРИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ

Комолова О.А. [1,2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Россия
[2]Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» 119049, Москва, Россия
e-mail: o.a.komolova@gmail.com

Моделирование процессов, происходящих при выплавке и внепечной обработке стали, является сложной задачей, требующей разработки физико-химических моделей и математических алгоритмов, позволяющих описать высокотемпературные процессы, протекающие в открытых неравновесных металлургических системах.

Даная работа посвящена созданию корректного физико-химического описания взаимодействия между компонентами системы шлак-металл.

Для решения этой задачи были разработаны физико-химические модели, учитывающие состав взаимодействующих фаз, тепловые режимы, отражающие динамические характеристики процессов плавления и растворения присадок, перемешивания, позволяющие рассчитывать скорости реакций взаимодействия между всеми компонентами шлаковой и металлической фазами и т.д.

На основе разработанных моделей было создано оригинальное программное обеспечение, имитирующее процесс обработки металла на агрегате ковш-печь. Входной информацией для программного обеспечения являются: геометрические размеры ковша, начальная температура, масса и химический состав шлака и металла, время и масса вводимых присадок, время и интенсивность продувки инертным газом, электрический режим, база термодинамических данных и т.д.

Адекватность разработанного программного обеспечения проверяли по данным промышленных плавок. Сравнение результатов расчета с использованием разработанного программного обеспечения показало хорошее соответствие экспериментальным данным. Разработанное программное обеспечение может быть использовано для динамического моделирования и оптимизации технологий обработки металла на агрегате ковш-печь, агрегатах вакуумно-кислородного обезуглероживания коррозионно-стойких сталей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В МЕТАЛЛЕ НА ПРОЦЕСС ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПЛАЗМОЙ

Комолова О.А.[1,2], Григорович К.В.[1,2], Румянцев Б.А.[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Россия
[2]Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» 119049, Москва, Россия
e-mail: o.a.komolova@gmail.com

При производстве низкоуглеродистых сложнолегированных хромистых сталей необходимо обеспечить термодинамические условия селективного удаления углерода из хромистых сталей и снижение содержания опасных оксидов хрома в шлаке. Процессу удалению углерода из хромсодержащих расплавов в плазменно-дуговых печах способствуют высокая температура реакционной поверхности расплава и непрерывный отвод образующихся газообразных продуктов реакции. На скорость и полноту протекания реакции обезуглероживания стали также оказывает влияние присутствие в ванне поверхностно-активных компонентов - кислорода, азота, серы.

Исследование влияния содержания серы на процесс обезуглероживания сплава типа Fe-Cr-Ni-S окислительной плазмой проводили на лабораторной плазменной печи постоянного тока с напряжением холостого хода до 140 В и рабочим током до 300 А. При этом, размер поверхности капли исследуемого металла был соизмерим с активным пятном плазменной дуги.

Экспериментально установлено, что при плазменном окислительном обезуглероживании сера удаляется из высокохромистых расплавов тем полнее, чем ниже ее исходная концентрация в металле и чем выше парциальное давление кислорода в плазме. Десульфурация расплава состава коррозионностойкой стали происходит на стадии интенсивного удаления углерода из расплава и прекращается по достижении концентрации углерода, при которой порядок реакции обезуглероживания становится выше первого. Экспериментально определены коэффициенты массопереноса и порядки реакции в различных областях реагирования в зависимости от концентрации углерода и серы в расплаве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИЯ ГАФНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ, ПОКРЫТИЙ ГАФНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Кузнецов С.А.

Институт химии им. И.В. Тананаева, ФИЦ Кольский научный центр Российской Академии Наук,
184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Области применения гафния в последние годы интенсивно расширяются. Большинство из них относится к новейшим достижениям техники и технологии.

Основным промышленным способом получения гафния является металлотермическое восстановление тетрахлорида гафния металлическим магнием (Kroll процесс). Недостатком вышеуказанного процесса получения гафния является многопередельность, получение и необходимость переработки промежуточных продуктов, включающих в себя ценные компоненты. Следствием этого является удорожание технологии, высокая себестоимость металла.

Более перспективными следует рассматривать те методы, при использовании которых можно получать металл нужных свойств и качества при минимальном числе переделов от гафний содержащего сырья до конечного продукта технологии. К числу таких методов относится электролиз галогенидных, в основном хлоридных и фторидно-хлоридных расплавов. В работе приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний электролитического получения порошков гафния. В ходе опытно-промышленных испытаний показана возможность получения гафния ядерной чистоты электролизом хлоридно-фторидных расплавов без использования йодидного или электроннолучевого рафинирования[1].

Одним из рациональных путей использования гафния является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. получение композиционных материалов[2,3].

В работе приведены многочисленные примеры создания материалов с покрытиями гафния и его соединений различного функционального применения.

Литература
1. Безумов В.Н., Дунаев А.И., Кабанов А.А., Новиков В.В., Кузнецов С.А. Титан. 2013, 4, 4.
2. Kuznetsov S.A. Pure and Applied Chemistry, 2009, 8, 1423.
3. Kuznetsov S.A. Chemical Papers, 2012, 66, 513.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА INCONEL 718 НА ЭТАПАХ ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Логачев И.А.[1], Григорович К.В.[1,2], Железный М.В. [1,2], Комолова О.А.[1,2]

[1]Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия;
[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Россия
o.a.komolova@gmail.com

Эксплуатационные свойства деталей, изготовленных из жаропрочных сплавов, в том числе семейства Inconel, во многом зависят от технологии их производства: чистоты применяемых шихтовых материалов, методов выплавки, условий разливки и кристаллизации, технологии горячей пластической деформации, последующей термической и механической обработки.

Применение аддитивных технологий для создания деталей из высоколегированных металлических порошков на данный момент является актуальной задачей, так как позволяет получить деталь сложной формы и изотропным свойствами с минимальным количеством технологических операций.

В работе были проведены исследования химического и фазового состава, микроструктуры и микротвердости образцов сплава INCONEL 718, отобранных на всех этапах технологии селективного лазерного сплавления: от исходного слитка, частиц порошка различного фракционного состава после распыления, от изделия, выращенного с помощью селективного лазерного сплавления (СЛС) и после горячего изостатического прессования (ГИП).

Исследование химического и фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku, определение микроструктуры и фазового состава – на растровом электронном микроскопе VegaTskan, микротвердость частичек и компактных образцов определяли на микротвердомере LecoM400H.

В работе установлены изменения химического состава, содержания кислорода и азота, микроструктуры образцов по всей технологической цепочке.

Показано, что микроструктура образцов после СЛС и ГИП отличается от исходного сплава меньшими размерами зерен, изотропностью свойств и повышенной микротвердостью.

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В КИСЛЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ С ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКОЙ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНО-ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ

Лубяной Д.А.,[а,б] Маркидонов А.В.,[б] Лубяной Д.Д.,[д] Карасев А.Н.,[б] Бойченко Т.А.,[б] Камбалин И.О. [в]

[а]АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», 654042, Новокузнецк, Космическое шоссе, 16
e-mail: lubjanoy@yandex.ru.
[б]Филиал Кузбасского Государственного Технического университета им. Т.Ф. Горбачева, 654000, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 7.
[в]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
[д]ООО «Кузнецкое литье», 654034, Новокузнецк, Ферросплавный пр-д, 7

В настоящее время актуальна переработка металлургических отходов (отмагниченных корольков чугуна и стали шлаковых отвалов, переработка лома поддонов и изложниц, и т.д.). Для данных типов отходов характерно повышенное содержание серы, фосфора, нестабильная структура изделий из чугуна, полученного из разнородной шихты, повышенное газосодержание металла. Была отработана технология выплавки полусинтетического чугуна, включающая переработку как чугунного, так и стального лома и отходов. Данная технология отличалась получением отливок со стабильной микроструктурой и механическими свойствами чугуна и эксплуатационными показателями изделий из данного чугуна. Столь высокие показатели изделий обусловлены главным образом применением в этой технологии режимов термовременной обработки расплава. Методики определения оптимальных температурных режимов базировались на подходах развитых в школах Самарина А.М., Баума Б.А., Кудрина В.А. и Еланского Г.Н.

Для получения продукции высокого качества были решены следующие задачи: 1. Отработана комплексная технология, позволяющая перерабатывать разнородную металлошихту; 2. Разработан и внедрен способ снижения содержания серы в кислых индукционных электропечах; 3. Разработан способ нейтрализации вредного влияния фосфора в сером чугуне; 4. Стабилизирована структуры и свойств чугуна индукционной плавки оптимальными режимами термовременной обработки расплава; 5. Стабилизировано газосодержание металла перед заливкой изделий методом резонансно пульсирующего рафинирования металла; 6. Построена математическая модель для проведения численных экспериментов по исследованию влияния фосфора на термодинамические свойства железа.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08Х18Н10Т

Лукин А.С.[1,2], Григорович К.В.[1], Комолова О.А.[1,2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Россия
[2]Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» 119049, Москва, Россия
e-mail: andreey.lukin@yandex.ru

Целью данной работы было проведение анализа производства коррозионностойкой марки стали 08Х18Н10Т по технологической схеме «ДСП-АКП-ВКР-Разливка в слитки».

В рамках данной работы были обозначены основные этапы её проведения:

- сбор, анализ массива паспортов плавок по каждому из переделов и анализ технологических параметров (химические составы, температура, время);
- определение содержания [O], [N], [C] и [S] в пробах металла, отобранных по технологической схеме производства ДСП-АКП-ВКР;
- анализ структуры металла методом оптической металлографии на микроскопе «OLYMPUS PME 3», интегрированном в систему анализа изображения «Thixomet».

По результатам проведенного анализа паспортов плавок были выявлены отклонения по ряду технологических параметров, что свидетельствует об отклонении технологического процесса производства от рационального режима работы. Показано, что повышенное содержание углерода напрямую влияет на перерасход материалов и время обработки на агрегате ВКР. В ходе лабораторных исследований, было выявлено повышенное содержание кислорода (> 100 ppm) и азота (> 500 ppm) на АКП, что в целом отразилось на повышенном расходе материалов, а также качестве готовой стали. Методом металлографии были обнаружены оксидные и нитридные неметаллические включения в образцах в том числе скопления TiN, что снижает качество стали.

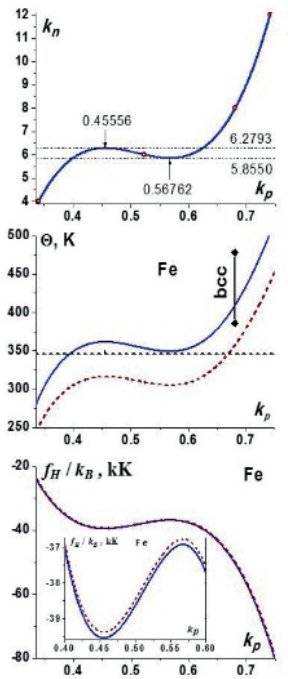
Полученные результаты показали необходимость совершенствования данной технологии производства с целью улучшения качества металла, минимизации количества отходов производства и затрат на расходуемые материалы. Предложен оптимизированный вариант технологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ДЛЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской Академии Наук, 367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля 39-а, e-mail: mahmag4@mail.ru



Для определения аморфной структуры использована зависимость первого координационного числа (k_n) от коэффициента упаковки (k_p), полученная в[1] (см. Рис. 1):

$$k_n(k_p) = -71.76782 + 467.78914 \cdot k_p - 925.48451 \cdot k_p^2 + 603.01146 \cdot k_p^3 . \quad (1)$$

При $5.858 \le k_n \le 6.278$ и $0.4 \le k_p \le 0.624$, одному значению k_n соответствуют два или три значения k_p. Поэтому эта область в[1] была определена, как область «случайной упаковки» для сферических атомов.

Используя (1) и метод из[2], были рассчитаны зависимости температуры Дебая (Θ – Рис. 2) и удельной свободной энергии Гельмгольца (f_H – Рис. 3) от k_p для Fe. Расчеты были выполнены при температуре 300 K для двух значений расстояния между ближайшими атомами: $c/r_o = 1$ (сплошная линия) и $c/r_o = 1.0265$ (пунктир на Рис. 2 и 3). Здесь r_o(Fe) = 0.24775 nm – координата минимума потенциала из[2]. Для аморфного Fe в этих условиях получено:

$348.836 \le \Theta_{am} \le 361.322$ K при $c/r_o = 1$;

$305.24 \le \Theta_{am} \le 316.16$ K при $c/r_o = 1.0265$.

Это хорошо согласуется с оценками из[3]: $\Theta_{am} = 346.2$ K (горизонталь на Рис. 2). Для ОЦК-Fe температура Дебая лежит в интервале: $386 \le \Theta_{bcc} \le 478$ K (вертикаль на Рис. 3). Также были рассчитаны Θ_{am} для других металлов.

Литература
1. Магомедов М.Н. Журнал Структурной Химии, 2008, 49, 1, 164.
2. Магомедов М.Н. Журнал Технической Физики, 2015, 85, 11, 48.
3. Singh R.N., Ali I. International J. of Applied Physics and Mathematics, 2013, 3, 4, 275.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_mk) и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНОЙ ФОРМЫ ЦИНКА ИЗ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Михеенков М.А.[б], Шешуков О.Ю.[а,б], Некрасов И.В.[а,б], Егиазарьян Д.К.[а,б]

[а]ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[б]Институт металлургии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, e-mail: silast@mail.ru

Для извлечения цинка из его оксидных форм используется вельц-процесс, реализуемый во вращающихся[1] или кольцевых[2] печах.

В некоторых техногенных образованиях, таких как шламы от производства синтетических волокон, цинк находится в сульфидной форме (ZnS). Извлечение цинка из таких техногенных образований при помощи вельц-процесса затруднено, поскольку он основан на восстановлении оксида цинка с помощью углерод-содержащего материала по реакции 1:

$$2ZnO + C = 2Zn\uparrow + CO_2\uparrow. \quad (1)$$

Расчет изменения энергии Гиббса свидетельствует, что протекание реакции 1 возможно выше температуры 1100 оС. Поскольку в некоторых техногенных образованиях цинк находится в сульфидной форме, то его разложение углеродом возможно по реакции 2:

$$2ZnS + C = 2Zn\uparrow + CS_2. \quad (2)$$

Термодинамические расчеты свидетельствуют, что протекание реакции 2 возможно только выше температуры 1900 оС. Такая температура недостижима для вельц-процесса. Для облегчения извлечения цинка из сульфидной формы предложено преобразовывать его в оксидную по реакции 3 с последующим извлечением цинка по реакции 1:

$$2ZnS + 2CaCO_3 + C = 2ZnO + 2CaS + 3CO_2\uparrow, \quad (3)$$

Протекание реакции 3 термодинамически возможно выше температуры 1100 оС. Эта температура согласуется с требуемой для реакции 1, а значит не потребует значительного изменения технологии вельц-процесса.

Литература
1. Global steel dust. Waelz Kiln technology: [Электронный ресурс]. United States US Global Steel Dust Inc. 109 N. Post Oak Lane #415 Houston, TX 77024: http://www.globalsteeldust.com/waelz_kiln_technology
2. ZincOx. Korean Recycling Plant: [Электронный ресурс]. Crown House, High Street Hartley Wintney Hampshire RG27 8NW United Kingdom: https://zincox.com/korean-recycling-plant/

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24064\18.

«СЛОИСТАЯ» СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Михлин Ю.Л., Романченко А.С., Томашевич Е.В., Наслузов В.А., Шор А.М., Иванеева А.Д., Воробьев С.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24
e-mail: yumikh@icct.ru

Сульфиды металлов представляют интерес как полупроводниковые, оптические, термоэлектрические материалы, в т.ч. наноразмерные и двумерные, топологические диэлектрики и т.п., а также являются основным минеральным источником цветных и благородных металлов. Физические и химические свойства сульфидов, включая «пассивацию» при выщелачивании в гидрометаллургии, во многом определяются нарушениями состава реальной поверхности, окисленной и обедненной металлом при контакте с атмосферой и водными растворами. С помощью комплекса методов с разрешением по глубине (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в т.ч. высоких энергий (HAXPES) и крио-РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS), оптической спектроскопии поглощения и др.) и DFT+U расчетов нами изучены состав и строение поверхности природных сульфидов меди, железа, цинка, свинца, и синтетических наночастиц Cu1-xS. Впервые показано, что приповерхностная область сульфидной фазы в результате химических реакций «расслаивается» на внешний «полисульфидный» слой, «дисульфидный» слой с большим дефицитом металла, толщина которого варьируется от единиц до сотен нм для разных систем, и расположенную ниже сильно дефектную область с относительно небольшими нарушениями состава. Моделирование DFT+U показало, что поверхность, например, халькопирита CuFeS2 существенно стабилизируется при образовании полисульфидных анионов, что резко замедляет образование элементной серы, запускает формирование приповерхностного металлдефицитного слоя, и вызывает «пассивацию» растворения и окисления. Это подтверждается РФЭС анализом быстро замороженных образцов минералов на разных стадий выщелачивания, позволяющим сохранить серу и полисульфиды, склонные к улетучиванию в вакууме при комнатной температуре. Спектроскопические и расчетные данные указывают, что электронные состояния полисульфидных структур могут быть делокализованы и ответственны за максимум поглощения в ближней ИК-области на наночастицах сульфидов меди, который обычно считают поверхностным локализованным плазмонным резонансом, и другие свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 18-17-00135 и РФФИ, проект 18-03-00526 (DFT расчеты).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ НА ЭТАПЕ ВАКУУМИРОВАНИЯ СТАЛИ В КОВШЕ

Мялкин И.В., Сафонов В.М., Михалева А.Ю., Коновалова К.А.

Выксунский филиал ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
607036, Нижегородская область, г. Выкса, р. п. Шиморское, ул. Калинина, д. 206
e-mail: i.v.myalkin@gmail.com

В современной практике производства широкого спектра марок стали ковшовая обработка является неотъемлемым интегрированным звеном технологического процесса. Для удаления водорода и азота из глубоко раскисленной стали применяют ее вакуумирование непосредственно перед разливкой.

В электросталеплавильном цехе литейнопрокатного комплекса АО «Выксунский металлургический завод» в камерном вакууматоре обрабатывают раскисленную сталь под рафинирующим шлаком в 160-тонном сталеразливочном ковше.

В ходе исследования кинетических особенностей процесса окисления алюминия при вакуумировании расплава в сталеразливочном ковше проведена статистическая обработка массива технологических параметров 464 плавок низкоуглеродистой стали.

Экспоненциальная зависимость изменения концентрации компонента от времени характерна для реакции первого порядка, которая выражается следующим уравнением:

$$C = C_0 \times e^{-k\tau},$$

где C – расчетная концентрация компонента по истечении времени τ, %;

C_0 – начальная концентрация компонента (τ = 0), %;

k – константа скорости реакции, $с^{-1}$.

Величина константы скорости реакции в данном случае составляет

$$k = 0{,}035\ с^{-1}$$

Достаточно высокая степень достоверности предлагаемой зависимости подтверждается близким к нормальному распределению отклонений расчетных величин от фактических.

Таким образом на основании результатов статистического исследования показано, что на процесс вторичного окисления алюминия в стали при вакуумировании существенное влияние оказывает как начальное содержание последнего так и продолжительность вакуумирования.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА ИЗ СУЛЬФИДНОГО РУДНОГО КОНЦЕНТРАТА

Нетрусов А.О.[а,б], Гужов Б.А. [а,б],Тер-Оганесянц А.К.[а], Любимова Е.Ю. [а,б], Воробьев-Десятовский Н.В.[а], Блохин А.А.[б]

[а] АО «Полиметалл Инжиниринг», 198216, Санкт-Петербург, Народного Ополчения д. 2, e-mail: NetrusovAO@polymetal.ru
[б] Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект д. 26

Целью настоящей работы является подбор метода извлечения драгоценных металлов (ДМ) и меди из концентра руды месторождения Викша (Республика Карелия). Состав концентратов по основным компонентам приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав рудных концентратов месторождения Викша

Pd	Pt	Au	Ag	Cu	Fe	S
г/т	г/т	г/т	г/т	%	%	%
80-160	25-50	20-40	40-70	12-20	17-20	10-15

Для извлечения ценных компонентов из рудного концентрата было протестировано два различных метода: последовательное выщелачивание меди и драгоценных металлов и коллективное выщелачивание целевых компонентов. Суть первого метода заключается в автоклавном окислительном выщелачивании концентрата (РОХ–процесс) для перевода в раствор меди с последующим цианидным выщелачиванием ДМ, второго – хлоридное автоклавное выщелачивание меди и ДМ с последующим осаждением ДМ обработкой растворов сульфидами.

Применение РОХ–процесса позволило полностью перевести в раствор медь, однако при этом наблюдается частичное растворение платины и палладия. При последующем цианировании кека окисления наблюдался практически полный переход в растворы золота, в то время как извлечение палладия не превысило 80 %, а платины – 45 %.

При опробовании метода, основанного на хлоридном автоклавном выщелачивании, оказалось, что при соблюдении оптимальных параметров процесса медь и ДМ переходят в растворы более чем на 96%. Найдены условия раздельного осаждения концентратов ДМ и меди в ходе обработки растворов выщелачивания сульфидами.

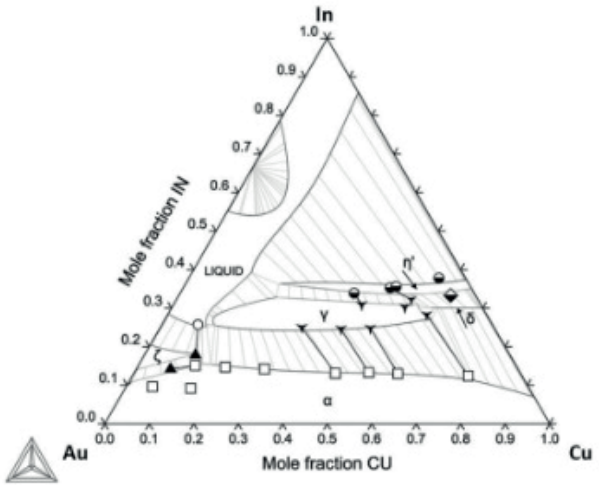
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И CALPHAD-МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ AU–CU–IN

Павленко А.С., Пташкина Е.А., Кабанова Е.Г., Кузнецов В.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, строение 3
e-mail: a.s.pav@yandex.ru

Au, Cu и In входят в состав многокомпонентных сплавов, используемых в электронике, стоматологии и других областях приложений.

Фазовые равновесия в не исследованной ранее тройной системе Au–Cu–In при 500oC были изучены с использованием РФА, МРСА, СЭМ и ДСК. Результаты экспериментального исследования совместно с термодинамическим описанием



двойных граничных систем[1–3] были использованы для CALPHAD-моделирования тройной системы.

Рисунок 1. Изотермическое сечение системы Au–Cu–In при 500oC:
черные точки и коноды – эксперимент, серые линии и коноды – расчет

В процессе расчета оказался необходим пересмотр описаний систем Au–In и Cu–In с целью унификации значений параметров стабильности ГЦК-индия и моделей фаз со структурой γ-латуни. Для расплава и твердых растворов использована экстраполяция Муггиану с учетом параметров тройных взаимодействий.

Полученное описание тройной системы Au–Cu–In находится в хорошем согласии с результатами экспериментальных исследований.

Литература
1. H.S. Liu, Y. Cui, K. Ishida. CALPHAD, Vol. 27, No.1, pp. 27-37 (2003).
2. H.S. Liu. J. of Phase Equilibria Vol. 23, No. 5, pp. 409-415 (2002).
3. B. Sundman et al. CALPHAD, Vol 22, No. 3, pp. 335-354 (1998).

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ЛИМОНИТОВОЙ РУДЫ

Пахомов Р.А., Старых Р.В.

ООО" Институт Гипроникель",
195220, Санкт-Петербург, Россия Гражданский просп.,11
e-mail: pakhomovra@gmail.com

В работе приведены результаты исследований закономерностей твердофазного и газового восстановления лимонитовой никелевой руды (ОНР). Показаны теоретические предпосылки селективного восстановления никеля и кобальта ОНР, базирующиеся на различии равновесных парциальных давлений кислорода над системами MeO-Me для Ni, Co и Fe. Экспериментально исследовано влияние парциального давления кислорода (α дутья) в условиях лабораторного обжига ОНР, моделирующего процессы восстановления в трубчатых печах или печах Герресгофа лимонитовой руды на показатели металлизации восстановленных огарков.

Рекомендованы условия обжига, обеспечивающие извлечение цветных металлов в металлическую фазу при значительном сохранении железа в окисленной форме.

Подтверждена возможность снижения степени металлизации железа при сохранении высокой металлизации никеля и кобальта в условиях восстановительного обжига ОНР лимонитового типа с использованием твердых углеродсодержащих восстановителей и газовых смесей (CO_2-H_2 или CO_2-CO)

Показано, что в условиях обжига ОНР лимонитового типа (Т 750°С, $lgPo_2$ = -19,0 - -17,8, что соответствует α дутья 0,6-0,9), степень восстановления никеля и кобальта достигает 80 и 70% отн, соответственно. При этом степень восстановления железа до металла не превышает 13-15% отн.

ВЫЯВЛЕНИЕ БЫВШЕГО АУСТЕНИТНОГО ЗЕРНА В СТАЛЯХ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

Петров С.Н., Богункова М.А.

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, улица Шпалерная 49,
e-mail: mail@crism.ru

Выявление бывшего аустенитного зерна в низкоуглеродистых сталях является актуальной проблемой практического металловедения. Это связано с тем, что размер зерен высокотемпературного аустенита перед началом γ→α превращения[1] является одним из основных параметров, определяющих комплекс эксплуатационных свойств высокопрочных сталей.

Для выявления бывшего аустенитого зерна и оценки их размеров в представленной работе использованы методы вакуумного травления и дифракции обратно отраженных электронов (EBSD).

До сих пор остается дискуссионным вопрос об изменениях размеров аустенитных зерен в процессе нагрева и выдержки в вакууме. В связи с этим, представляется целесообразным провести сопоставительные исследования вакуумного травления и метода выявления границ бывшего аустенитного зерна по ориентировкам кристаллитов превращенной структуры с учетом особенностей кристаллогеометрических соотношений при γ-α превращении (EBSD-метод[2], развиваемый в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»).

После проведения исследований не выявлено соответствия превращенной микроструктуры на одном и том же участке исследуемого образца до и после вакуумного травления. Установлено, что размер бывшего аустенитного зерна уменьшается после вакуумного травления, как по данным, полученным с помощью оптической микроскопии, так и по данным EBSD. Метод вакуумного травления не позволяет адекватно выявить размеры бывшего аустенитного зерна, в то время как метод EBSD может быть рекомендован для определения размеров бывшего аустенитного зерна.

Литература
1. Сошина Т.В., Зисман А.А., Хлусова Е.И. Выявление бывших зерен аустенита методом термического травления в вакууме при имитации ТМО низкоуглеродистых сталей // Металлург. – 2013. - № 2. - С. 63-70.
2. Зисман А.А., Петров С.Н., Пташник А.В. Количественная аттестация бейнитно-мартенситных структур высокопрочных легированных сталей методами сканирующей электронной микроскопии // Металлург. - 2011. - № 11. - С. 91-95.

Экспериментальные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.004.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В РАСКИСЛЕННЫХ СТАЛЯХ НА АКП

Погодин А.М. [a,b], Комолова О.А. [a,b], Григорович К.В. [a,b]

[a]Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект 49
e-mail: lpog11@yandex.ru
[b]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС"» (НИТУ «МИСиС»), 119049 Москва, Ленинский проспект 4

На сегодняшний день существует несколько математических моделей, которые описывают процессы зарождения, роста, модификации и удаления неметаллических включений. В основном эти модели описывают какой-то один из этих процессов. Модели, которые бы описывали всю цепочку процессов от образования до удаления включений, отсутствуют. Целью данной работы является разработка подобной модели. Был осуществлен анализ существующих на сегодняшний день математических моделей образования и удаления неметаллических включений. Среди рассмотренных математических описаний были отобраны модели, наиболее широко описывающие процессы зарождения, роста и удаления включений. На основе данных моделей был разработан интегральный итерационный алгоритм[1], позволяющий определять количество образующихся неметаллических включений и их последующее удаление. С помощью разработанной на основе алгоритма программы была произведена оценка образования и удаления включений различного размера, определены оптимальная для удаления интенсивность продувки и время, за которое будут удалены включения из раскисленной алюминием стали на АКП[2]. Было произведено сравнение результатов программы с реальными промышленными данными, на основании которого сделан вывод об адекватности разработанного программного обеспечения.

Литература:
1 Комолова. О.А.. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов, Диссертация, М.: НИТУ «МИСиС», 2014
2 Комолова О.А., Григорович К.В., Горкуша Д.В., Теребикина Д.О.. Разработка и использование компьютерных тренажеров в металлургии. Тяжелое машиностроение, Издательство: Фонд поддержки и развития Научно-производственного объединения «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения» (Москва), Страницы: 55-61, 2017

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NI-AL ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЛП

Потапкин П.А.[1], Григорович К.В.[1,2], Логачев И.А.[2], Железный М.В.[1,2], Комолова О.А.[1,2]

[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49
[2] Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия
e-mail: ksandr19@gmail.com

Широкий спектр уникальных физико-химических свойств присущих интерметаллидным сплавам на основе Ni-Al, таких как химическая стабильность, значительно высокая прочность и коррозионная стойкость при повышенной температуре, позволяет их рассматривать в качестве замены классических никелевых жаропрочных сплавов в теплонагруженных узлах аэрокосмической техники. Однако, природная хрупкость данной системы при комнатной температуре максимально усложняет изготовление деталей традиционными методами. Одним из способов решения данной проблемы, является технология послойного выращивания, которая позволяет получать изделия со сложной геометрической формы, максимально приближенной к конечной, тем самым позволив минимизировать или отказаться полностью от процессов механической обработки.

Технология селективного лазерного плавления (СЛП) имеет ограничения по фракционному составу используемого сырья (<60 мкм), поэтому получение порошкового материала на основе NiAl осуществляли методом газовой атомизации. Химический состав исходного слитка представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исходного слитка NiAl

Элемент	Ni	Al	Cr	Hf	ост.
% вес	65,9	28,7	4,4	65,9	0,8

В ходе проведенных исследований, экспериментальным способом подобран режим распыления методом газовой авторизации. Отработку режимов СЛП проводили на машине SLM 280 HL фирмы SLM Solutions. Методами оптической и электронной микроскопии исследована микроструктура полученных порошков и образцов, выращенных из них. Прочностные характеристики и показатели пластичности образцов определяли на закалочно-деформационном дилатометре DIL 805 A/D. По результатам работы показана возможность изготовления изделий с плотной структурой из сплава на основе NiAl аддитивных технологий.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Беляевский А.Т.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты Мурманской обл, Академгородок 26а, e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Примерно треть производимого в мире тантала используется в виде порошков в производстве электролитических конденсаторов[1]. Поскольку развитие техники требует постоянной миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры, магниетермическое восстановление пентаоксида тантала находит все более широкое применение, т.к. позволяет получать порошки с высокой удельной поверхностью и, соответственно, высоким удельным зарядом анода конденсатора[2]. Из-за большого тепловыделения реакции, восстановление осуществляют парами магния, поэтому, как и в других гетерогенных процессах[3], морфология используемого прекурсора влияет на морфологию конечного продукта[4].

В настоящей работе нами исследовано влияние генезиса и морфологических особенностей пентаоксида тантала, используемого в качестве прекурсора, на характеристики магниетермических порошков тантала. Показано, что в зависимости от способа получения пентаоксида образуются частицы различной морфологии (рисунок 1а, 1б). Полученные танталовые порошки имели отличия не только по форме частиц, но и по гранулометрическому составу (рисунок 1в), текучести, величине усадки прессовок после спекания.

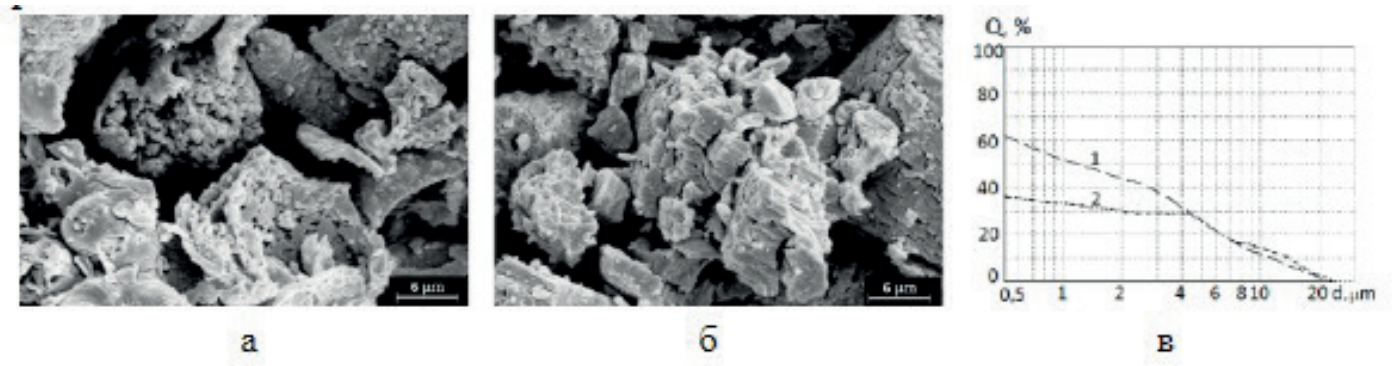


Рисунок 1. СЭМ-изображение частиц Ta2O5, полученного прокалкой гидрооксида (а) и сжиганием металлических отходов тантала (обрезки проволоки) (б), и интегральные кривые распределения частиц по размерам (в), прекурсор получен: 1 – сжиганием отходов, 2 – из гидрооксида

Литература
1. Stratton P., Anderson J., Baylis R. T.I.C. bulletin, 2018, 172, 16.
2. Shekhter L.N., Tripp T. B., Lanin L. L. Pat. 6171363 US, 2001.
3. Орлов В.М., Мирошниченко М.Н. Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю. Журнал прикладной химии, 2009, 82, 8, 1244.
4. Loffelholz J., Seyeda H., Wolf R., Reichert K., Schnitter Ch. Pat. 7485257 US, 2009.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Ригина Л.Г.[1], Костина М.В.[2], Орлов В.В.[1], Косырев К.Л.[1]

[1] ОАО «НПО ЦНИИТМАШ»,
Москва, Шарикоподшипниковская ул., 4
LGRigina@cniitmash.com
[2] ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Ленинский пр-кт, 49
mvk@imet.ac.ru

Рассмотрены физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства ряда современных легированных азотом сталей, с равновесной и сверхравновесной концентрацией азота. В том числе, уделено внимание композициям Fe-Cr-N, Fe-Cr-Mn-N, Fe-Cr-Ni-Mn-N, Fe-Cr-Ni-N разработанных, либо уже применяющихся сталей. Приведены оптимальные интервалы легирования их азотом и оценен вклад азота в формирование структурно-фазового состояния и комплекса их свойств.

При легировании сталей азотом важным является: определение максимально возможного уровня его растворимости в металле, создание условий для его введения в жидкий металл и сохранения азота в твердом металле. Различие в содержании азота в жидком и твердом металле учитывается с использованием понятия композиционно устойчивого содержания азота и коэффициента композиционной устойчивости. Рассмотрены основные термодинамические факторы, влияющие на растворимость азота в стали: ее химический состав, температура и давление при которых протекает процесс легирования.

Уделено внимание достоинствам и недостаткам производства азотированных сталей в открытых печах. Рассмотрены основные технологии электрошлакового переплава. Отмечено, что электрошлаковый процесс позволяет сохранить азот в процессе переплава азотированных сталей, обеспечить равномерное его распределение по высоте и сечению слитка, получить слитки с хорошей поверхностью и плотной структурой с радиально-осевой направленностью без дефектов усадочного характера. ЭШП позволяет снизить в металле содержание серы в 2-3 раза, кислорода в 3-7 раз, неметаллических включений (НВ) в 2,5-3 раза, что способствует повышению пластичности и ударной вязкости азотсодержащей стали, улучшению её технологичности.

Рассмотрены, в т.ч. на конкретных примерах, особенности метода электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД), в том числе, его возможности, позволяющие: - получить содержание азота в металле выше равновесного (при стандартных условиях) и обеспечить его сохранение в процессе кристаллизации; - получить более плотную структуру слитка и менее развитую дендритную структуру (особенно при высоких концентрациях азота); - уменьшить содержание НВ (особенно оксидных); - уменьшить угар легирующих элементов (практически до нуля) и обеспечить практически идеальную экологию производства.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГАЗОВЫХ НАНОСТРУКТУР И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ГИДРОФОБНОСТЬ И ФЛОТАЦИЮ СУЛЬФИДОВ

Романченко А.С., Лихацкий М.Н., Воробьев С.А., Карачаров А.А., Щербанюк А.М., Томашевич Е.В., Анциферова С.А., Маркосян С.М., Михлин Ю.Л.

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24
e-mail: romaas82@mail.ru

В последние годы растет понимание исключительной важности поверхностных газовых структур («нанопузырей») на границе гидрофобных материалов и водных растворов для широкого круга процессов и систем. Однако исследования до сих пор ограничены, в основном, модельными подложками типа высокоориентированного пирографита (ВОПГ), «сменой растворителя» как метода формирования и атомно-силовой микроскопией и спектроскопией (АСМ/АСС). Нами изучены признаки образования нанопузырей при химической гидрофобизации с помощью флотореагентов, действием температурного градиента («горячая» подложка и холодная вода), смены растворителя (этанол, ацетон – вода) поверхности основных сульфидных минералов, кварца, ВОПГ, золота, других металлов с помощью АСМ/АСС, кварцевого микровзвешивания (QCM), измерений статического и динамического краевого угла лежачей капли, захваченного и всплывающего пузырька, крио-РФЭС. Так, установлено, что, помимо прямой визуализации методом полуконтактной АСМ в воде, возможной только на гладких модельных поверхностях, на присутствие газовых наноструктур указывают сильные капиллярные силы при отводе зонда в АСС. Повышение резонансной частоты сенсора с Au покрытием при контакте с холодной водой сохраняется после выравнивания температур, что объяснено созданием устойчивых нанопузырьков, как и при смене растворителя. Нанопузырьки относительно слабо изменяют смачивание поверхности, судя по измерениям краевых углов, но критически влияют на скорость прилипания к подложке всплывающего пузырька воздуха. В условиях градиента температур (формирования поверхностных газовых структур) повышается безреагентная флотация мономинеральных сфалерита, других сульфидных минералов, а также улучшаются показатели коллективной флотации Горевской Pb-Zn сульфидной руды с ксантогенатом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 18-17-00135.

ЭЛЕКТРОН-ИОННЫЙ ОБМЕН В ПЛАЗМЕ МЕЖДУ РЕАГЕНТАМИ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУД

Рощин В.Е., Гамов П.А., Рощин А.В., Салихов С.П.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
г. Челябинск e-mail: roshchinve@susu.ru

Существующие теории контактного и косвенного твёрдофазного углеродотермического восстановления металлов при их извлечении из руд основаны на атомно-молекулярных представлениях о химических процессах и не позволяют объяснить наблюдаемую на практике высокую скорость процессов в конденсированных фазах. Высокая скорость процессов находит объяснение в рамках развиваемой авторами электронной теории восстановления.

При температуре в металлургических агрегатах порядка 2000ºС у поверхности твёрдых реагентов формируется восстановительная плазма, состоящая из электронов, ионов, атомов, молекул и их ассоциаций. Начальным импульсом к образованию плазмы в слое реагентов служит термоэлектронная эмиссия с поверхности углерода восстановителей, количественно описываемая формулой Ричардсона–Дэшмэна $I_0 = AT^2\exp(-Ф/kT)$, где А – коэффициент, зависящий от состояния поверхности, Ф – работа выхода электрона, k – константа Больцмана. Термоэлектронная эмиссия происходит с поверхности любого нагретого тела, но в данном случае преобладает эмиссия с поверхности восстановителя, так как именно его внешние электроны слабее связаны с атомным ядром.

Эмитированные электроны восстановителя притягиваются более электроположительными катионами металлов и связываются катионами оксидной фазы, заменяя менее прочные связи катион–анион в оксиде и облегчая удаление аниона кислорода из решётки оксида с образованием анионной вакансии и «свободных» электронов по реакции $[C^{2+}, 2\bar{e}]_{гр} + (Fe^{2+}, O^{2-})_{окс} = CO_{газ} + (Fe_2+, 2\bar{e}, V_{ан})_{окс}$. При малой ширине газового промежутка между ионами твёрдых реагентов кулоновское взаимодействие способствует отрыву от поверхности оксида и восстановителя не только отдельных ионов, но и фрагментов их кристаллических решёток с не полностью скомпенсированными зарядами. Перенос таких комплексов с поверхности одного реагента на поверхность второго приводит к образованию на поверхностях обоих реагентов карбидных оболочек, точно повторяющих рельеф их поверхности, «отравляет» поверхность реагентов, снижает скорость электрон-ионного обмена.

ИССЛЕДОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗЛИВКИ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ КРУПНЫХ СЛИТКОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Руцкий Д.В.,[a] Зюбан Н.А.[a]

[a] *ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, Волгоград, пр. Ленина 28, e-mail: tecmat@vstu.ru*

Развитие атомной энергетики, тяжелого машиностроения обусловливает потребность в крупных уникальных изделиях большой единичной массы, исходной заготовкой для получения которых является крупный кузнечный слиток. В процессе длительного затвердевания больших объёмов металла протекает множество физико-химических явлений, способствующих в т.ч. образованию и развитию внутренних дефектов, не всегда удаляемых на последующих стадиях обработки (ковка, механическая обработка и т.д.).[1,2]

Для повышения качества литого металла слитков разработаны способы разливки, позволяющие получить кузнечные слитки с управляемым развитием внутренних дефектов. Для получения полых поковок компьютерным моделированием разработана модель вида $D_{о.р.}$ %= f·(H/D; $K_{изл}$; $V_{пр}$; $K_{пр}$; T; $\lambda_{ф}$; $\lambda_{экз}$), позволяющая выбирать геометрию слитка, которая приводит, к скоплению дефектов ликвационного и усадочного происхождения в узкой осевой части. Благоприятное расположение дефектов усадочного и ликвационного происхождения делает возможным их удаление при ковке, что делает слитки пригодными для получения полых поковок. Для получения сплошных поковок предложен способ разливки слитков в вакууме с трансформацией струи металлического расплава в твердые капли-инокуляторы. Введение капель-инокуляторов, приводит к разделению в инокулированном слитке шнуров на более мелкие составляющие, при этом происходит уменьшение ликвации химических элементов: по углероду в 1,8 раза; по сере и фосфору в 1,2 раза. Повышение химической однородности литого металла слитка и поковки приводит к стабилизации механических свойств по длине и сечению крупногабаритных кованых изделий в 2–3 раза

Литература
1. Стальные слитки, проблемы качества и новые технологии: Монография / С.И. Жульев, Н.А. Зюбан, Д.В. Руцкий // ВолгГТУ.-Волгоград, 2016.-179 с.
2. Дуб, В.С. Развитие технологии разливки стали в слитки / В.С. Дуб, А.Н. Ромашкин, А.Н. Мальгинов, и др. // Тяжёлое машиностроение. 2012. № 8. С. 3-9

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-08-00050.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВИСМУТА В ЖЕЛЕЗЕ И СПЛАВАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Рябов А.В., Чуманов И.В.

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ),
Россия, 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, улица Тургенева 16,
e-mail: riabovav@susu.ru

В литературе имеется обширный материал по влиянию висмута на качественные свойства стали, но практически не изучена растворимость висмута в железе и сплавах на его основе.

Сложность определения растворимости связана с физико-химическими свойствами висмута (низкая температура плавления - 271°С, температура кипения ниже температуры выплавляемой стали – 1560°С, высокая упругость пара, высокая плотность – 9,750 кг/м^3). Поэтому для получения экспериментальных данных необходимо создать следующие условия: герметизация рабочего пространства, создание и поддержание высокой температуры (до 1700ºС) в течение продолжительного периода времени, равномерный прогрев тигля по высоте, получение высокого давления в реакционной зоне, получение закаленного слитка по окончании плавки, автоматическое регулирование проведения эксперимента. Поэтому для проведения опытов на кафедре техники и технологии производства материалов ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» была спроектирована и создана установка для исследования растворимости легкоплавких и легкоиспаряющихся элементов в жидких и твёрдых сплавах железа.

Насыщение жидкого железа висмутом проводили через газовую фазу в закрытом молибденовом контейнере с притертой крышкой, помещенном в графитовый тигель с завинчивающейся крышкой. Опыты проводили в атмосфере аргона в интервале температур 1550…1620 ºС с шагом 10 ºС. Продолжительность эксперимента составляло 60 минут.

Изучено влияние легирующих элементов на растворимость висмута в тройных сплавах железа с медью (до 4,262 %), алюминием (до 3,60 %), углеродом (до 1,08 %), молибденом (до 5,47 %), вольфрамом (до 2,11 %), титаном (до 0,294 %), оловом (до 7,64 %), кобальтом (до 4,73 %), ниобием (до 1,89 %), ванадием (до 1,52 %) с хромом (до 24,14 %), марганцем (до 15,02 %), кремнием (до 2,78 %), никелем (до 12,68 %) при 1550…1650 ºС с шагом 25ºС по методике аналогичной для определения растворимости висмута и свинца в жидком железе. Определены параметры взаимодействия висмута первого и второго порядков. Рассчитана температура ликвидус для висмутсодержащих сталей.

Южно-Уральский государственный университет благодарен за финансовую поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 11.9679.2017/ВР).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ASTM E 2283 ДЛЯ ОЦЕНКИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛЯХ ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Салынова М.А., Казаков А.А., Житенев А.И.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая 29,
e-mail: zhitenev@thixomet.ru

В сталях ответственного назначения крупные неметаллические включения (НВ) оказывают решающее влияние на свойства изготовленных из них изделий, например, железнодорожных колес или поковок из сверхкрупных слитков для атомной промышленности[1,2]. Известно, что для оценки таких НВ используют метод, основанный на статистике экстремальных значений, описанный в стандарте ASTM E 2283[3] и реализованный в анализаторе изображений Thixomet[4].

Использование метода ASTM E 2283 распространяется только на эндогенные неметаллические включения, однако в настоящей работе показано, что его можно использовать: 1) для выявления одиночных экзогенных включений во множестве эндогенных или 2) разделения эндо- и экзогенных включений, если последние имеют системный источник попадания в расплав, при этом размеры каждого типа НВ описывает свое распределение Гумбеля.

В отличие от крупных экзогенных НВ, единичное появление которых на плоскости шлифа носит случайный характер, мелкие эндогенные оксиды и сульфиды достаточно равномерно распределены по объему, поэтому их размеры хорошо описывает распределение Гумбеля. Но если при производстве стали есть системный источник экзогенных НВ, например, замешивание шлака из промковша, то размеры наибольших экзогенных НВ будут также описаны распределением Гумбеля, но с параметрами, характерными для этих шлаковых включений.

Литература
1. Murakami Y. Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions. Tokyo, Yokendo Ltd., 1993.
2. Дурынин В.А., Солнцев Ю.П. Исследование и совершенствование технологии производства с целью повышения ресурса стальных изделий из крупных поковок ответственного назначения. — СПб.; Химиздат, 2006. - 272с.
3. ASTM E 2283-08. Standard Practice for Extreme Value Analysis of Nonmetallic Inclusions in Steel and Other Microstructural Features, 2008, 11.
4. Казаков А.А., Житенев А.И., Салынова М.А. Оценка крупных одиночных неметаллических включений в стали с помощью статистики экстремальных значений. Черные металлы, 2018, 11, 80.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИГАТУРЫ AL – SC 2%

Соколова Ю.В.

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4.
e-mail: sokolova.yv@misis.ru

В настоящее время скандий преимущественно используют в виде лигатуры Al – Sc 2% при изготовлении алюминиевых сплавов. Производство лигатуры осуществляют алюминотермическим восстановлением Sc_2O_3 под слоем фторирующего флюса при температуре 850 - 900oC[1]. Отходами производства являются возгон и отработанный флюс.

В составе возгона в основном присутствуют частицы размером до 5 мкм, но встречаются отдельные крупные частицы размером около 200 мкм, в том числе представляющие собой смесь разных фаз, покрытых оболочкой. Возгон содержит ~35% Al, AlF_3 двух модификаций (суммарно 57%), корунд и 0,3 - 0,4% скандия[2]. Для извлечения Sc из возгона предложена его обработка 10%-ным раствором едкого натра при температуре 80oC, позволяющая получить фторидный концентрат с содержанием скандия 3-11%. Концентрат состоит из смеси AlF_3 и Al_2O_3 (в виде корунда и гамма-оксида), графита, Sc_2O_3 и ScF3, и может быть далее переработан известными способами с получением Sc2O3 или ScF3.

Отработанный солевой флюс состоит на 80 % из смеси KCl и NaCl, содержит комплексные фториды Al и ~0,3% Sc. Установлено, что в результате его водного выщелачивания возможно получение KCl и 1,5%-ного концентрата скандия; при выщелачивании концентрата F- - содержащим раствором достигнута степень его выщелачивания 95 % без вскрытия основной массы концентрата. На основании данных исследования кинетики (определены порядок реакции по реагенту, энергия активации, константа скорости, кинетическое уравнение, лимитирующая стадия) проведена оптимизация параметров процесса. Из раствора выщелачивания скандий выделяется в виде ScF3 с выходом ~6 кг/т отработанного флюса.

Литература
1. Москвитин В.И., Махов С.В. Межд. патент WO 03/042418 от 22.05.2003.
2. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю., Махов С.В. // Изв. ВУЗов. Цв. металлургия. 2014. №6. С. 22-25.

ОРГАНИЗАЦИЯ НЕОБЫЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Сулейменов Э.Н.,[a] Шарипов Р.Х.,[a] Утелбаев Б.Т.[a]

[a]Казахстанско-Британский Технический Университет,
050000, Алматы, Толе би 59,
e-mail: metallaim@mail.ru

При исследовании нами были взяты за основу общие выводы из работ М. Фарадея. В XX веке накоплен огромный экспериментальный материал, подтверждающий практическую значимость взглядов М. Фарадея о воздействии электрического тока на химические реакции. В частности, были использованы ключевые моменты и основные тезисы работ М. Фарадея:

1. Идентичность энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов.
2. Дискретный характер электрического тока.

Понятие о дискретной природы электрического тока привело в свое время к обнаружению электрона в качестве «носителя» электрической энергии. Дискретность потока электронов позволяет осуществлять комбинацию параметров электрического тока в широких пределах, форму электрического сигнала, темп воздействия потока электронов на химические системы и т.п. Это дает возможность организовывать необычные химические реакции.

Положение об идентичности энергетических проявлений при взаимодействии материальных объектов обеспечивает основу для пересмотра научных положений о механизме реализаций процессов между материальными объектами. Исходя из этих фундаментальных установок нами поставлен ряд экспериментов по организации химических реакций, которые в обычных условиях невозможно осуществить. Например:

1.Растворение металлического молибдена в растворе щелочи с концентрацией менее 10%.
2.Деление оксидного расплава на составляющие с изменением показателей вязкости и электропроводности.
3.Реакция оксидного расплава с оксидом углерода газовой фазы с окислением расплава.
4.Реакция оксидного расплава с инертными газами (аргон).
5.Реакция образования сульфидов, сульфатов и др. в растворе натриевой щелочи с концентрацией от 0,5М до 2,0М при комнатной температуре и электрическом токе с невысокими техническими параметрами.

МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАРАНТИРОВАННОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ХЛАДОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ АРКТИКИ

Сыч О.В., Хлусова Е.И.

Россия, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт- Петербург, ул. Шпалерная, д. 49,
e-mail: npk3@crism.ru

Обеспечение строительства новой морской техники для эксплуатации в Арктике экономичными материалами расширенного сортамента сопряжено с решением вопросов гарантированного обеспечения характеристик работоспособности судостроительных сталей различной прочности при снижении затрат на их производство.

В работе предложен комплексный подход по разработке требований к выбору рационального легирования, микролегирования и формированию заданной структуры допустимой степени неоднородности и анизотропии по всей толщине листового проката (в зависимости от технологии изготовления, толщины листов до 100 мм и категории прочности от 315 до 750 МПа) хладостойких сталей для Арктики, в том числе с индексом «Arc», обеспечивающих получение гарантированных характеристик прочности, хладостойкости (работы удара KV до температур -60…-80°C, температур вязко-хрупкого перехода $T_{кб}$ и нулевой пластичности NDT) и трещиностойкости по критерию критического раскрытия в вершине трещины CTOD.

Гарантированные характеристики работоспособности листового проката достигаются при ограничении значений параметров структуры и их максимально допустимой разницы по толщине листов, касающихся морфологии и соотношения структурных составляющих (с оценкой плотности дислокаций, объемной доли карбидных выделений в теле и по границам зерен и субзерен, степени анизотропии); доли малоугловых и большеугловых границ, максимального и среднего размера структурных элементов ($D_{макс}$ и $D_{ср}$), а также доли элементов структуры заданного размера D при заданных углах толерантности θ_t=5° и θ_t=15°, усредненной величины кривизны кристалла $GAM_{ср}$.

Проведенные исследования значительно расширяют представления о взаимосвязи особенностей композиции легирования со структурой и свойствами низколегированных и экономнолегированных хладостойких сталей, полученных при различных термодеформационных схемах обработки.

ПОВЕДЕНИЯ ПЛАТИНЫ ПРИ НАГРЕВЕ И ПЛАВЛЕНИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Федоров С.А.[в] ,Амдур А.М.,[а] Потапов А.М.,[а,б]

[а]Уральский государственный горный университет,
620144, Екатеринбург, Куйбышева 30,
e-mail: engineer-ektb@rambler.ru
[б]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Академическая, 20
[в]Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена, 101

Извлечение платины из сульфидных медно-никелевых руд является многостадийным процессом. В качестве материала для исследования выбрана сплошная Cu-Ni и вкрапленная сульфидные руды. Нагрев и плавление руды осуществляли в корундовых тиглях, помещенных в печь сопротивления. Из полученных продуктов плавления изготавливали аншлифы, которые изучали с помощью оптического и растрового электронного микроскопа, оборудованного энергодисперсионной приставкой. Установлено, что платина в штейне находится в виде химических соединений с железом (тетраферроплатина) и интерметаллидов с Fe и Ni. Тетраферроплатина представляет собой игольчатые образования длиной от 20 до 500 мкм и толщиной до 10 мкм. Она находится в оболочке интерметаллидов. Выявлен размерный эффект: содержание примесей в тетраферроплатине (Cu и Ni) растет с уменьшением ее толщины. В шлаке обнаружены только интерметаллиды Pt-Fe-Ni размерами не более 5-7 мкм, которые флотируются из штейна пузырьками газов, содержащими серу. Пузырьками выносятся в шлак также капли штейна диаметром до 1.5 мм. Флотация приводит к потерям ценных компонентов, в частности, платины.

Моделирование в модуле Equilibrium Compositions пакета HSC Chemistry 9.6 проводили с целью прогнозирования фазового состава при изменении температуры и количества углерода. Расчет показал, что большая часть химических реакций в сульфидной руде протекают в интервале температур 200-600ºС. В результате Fe_7S_8, $CuFeS_2$ Fe_3O_4 переходят в CuS, FeS, FeO, C окисляется до CO и CO_2. Это приводит к образованию интерметаллидов и переходу PtS в PtFe, что подтверждается экспериментом. В указанном диапазоне температур интерметаллиды платины образуются независимо от фазового состава исходной руды.

Эти данные будут использованы для совершенствования технологии переработки руд и техногенных материалов с целью повышения степени извлечения платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24081\18.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ КАЛЬЦИЕМ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ

Хорошилов А.Д.,[а] Григорович К.В.[б]

[а] *ООО «МВТ ИНЖИНИРИНГ», 109428, г. Москва, Рязанский проспект, 8а, стр. 24; e-mail:KhoroshilovAD@hitechmetallurgy.com*

[б] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 49, e-mail: grigorov@imet.ac.ru*

Низкоуглеродистые стали, раскисленные алюминием, являются основной группой производимых в России и мире конструкционных сталей, работающих в ключевых отраслях экономики – строительстве, автомобилестроении, добыче и транспортировке полезных ископаемых и др. Раскисление стального расплава алюминием приводит к образованию неметаллических включений, которые могут существенно повлиять на качество проката и снизить технологичность производства из-за зарастания разливочных стаканов и шиберных затворов при непрерывной разливке. Так, при прочих равных условиях, только лишь в силу загрязненности стали неметаллическими включениями, могут наблюдаться следующие отличия в технико-экономических показателях: отсортировка по дефектам поверхности, снижение выхода годных разлитых заготовок, увеличение скорости коррозионного износа, отсортировка по дефектам ультразвукового контроля и пр. [1,2]

В докладе рассмотрены термодинамические аспекты формирования неметаллических включений в низкоуглеродистых сталях раскисленных алюминием при модифицировании их кальций содержащими реагентами. Представлен расчет целевого диапазона содержания кальция для обеспечения модифицирования включений до жидкого состояния в зависимости от концентраций алюминия и кислорода в расплаве. Рассчитаны предельные концентрации серы в расплаве в зависимости от содержания алюминия и кальция обеспечивающие предотвращение образования тугоплавких сульфидных оболочек на оксидных неметаллических включениях.

Литература
1. Зайцев А. И., Родионова И. Г., Хорошилов А. Д., Электрометаллургия, 10, 2012, С. 36 – 43.
2. Родионова И.Г., Шаповалов Э.Т., Зайцев А.И. Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2009. № 3. С. 68–76.

МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОЙ СТАЛИ 110Г13Л

Чикова О.А.,[а,б] Синицин Н.И.,[б] Вьюхин В.В.,[б] Лягаева М.А.,[а] Ельцова П.В.[а]

[а] Уральский государственный педагогический университет, 620017, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26,e-mail: chik63@mail.ru
[б] Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Высокомарганцевая, аустенитная, износостойкая сталь 110Г13Л (сталь Гадфильда) имеет следующий химический состав, мас.%: C(0,95-1,50)-Mn(11,5-15,0). Измерены вязкость ν, плотность d, поверхностное натяжение σ и удельное электросопротивление ρ жидкой стали 110Г13Л в интервале температур от 1640 до 1970 К в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. Обнаружено расхождение температурных зависимостей ν, d, σ и ρ отвечающих режимам нагрева и охлаждения образца (гистерезис). Результаты обсуждены в рамках представлений о микрогетерогенности металлических расплавов. Определена температура, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенности жидкой стали 110Г13Л T*=1770 К. Проведена оценка характерного размера структурной единицы вязкого течения – масштаба микрогетерогенности – s_o= 3·10-10 м. Изучена связь между структурно чувствительными свойствами расплава и ν, d, σ, ρ в контексте изучения условий существования микрогетерогенности. Изучено влияние марганца на вязкость и переохлаждение расплавов Fe-Mn. Установлено, что изменение содержания марганца в сплаве Fe-Mn от 1 до 10% не оказывает существенного влияния на переохлаждение расплава, температуру T* необратимого разрушения микрогетерогенности. Проведено сравнительное металлографическое исследование микроструктуры слитков стали 110Г13Л, отобранных до и после нагрева расплава выше T*. Обнаружена неоднородность дендритов аустенита по химическим элементам, являющаяся результатом ликвации при затвердевании, что согласуется с данными по микротвердости, для перегретого перед кристаллизацией слитка.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Чикова О.А.[a,b], Ильин В.Ю.[b], Вьюхин В.В.[b], Абросимов В.О.[a]

[a]Уральский государственный педагогический университет
620017, Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26, e-mail:chik63@mail.ru
[б]Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург,ул. Мира, 19

Изучены температурные зависимости физико-химических свойств жидких многокомпонентных сплавов эквиатомного состава, которые рассматриваются как высокоэнтропийные: кинематическая вязкость ν расплавов Cu-Bi-Sn-In-Pb, Cu-Sn-Bi-Pb-Ga, удельное электрическое сопротивление ρ расплава CuSnBiInCd, и поверхностное натяжение σ расплава Cu-Bi-Sn-In-Pb. Обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения ρ и ν, что авторы интерпретируют в рамках представлений о микронеоднородном строении металлических расплавов: при переходе через линию ликвидус не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор и микронеоднородное состояние сохраняется при нагреве до определенных для каждого состава температур T*. Для всех расплавов определили температуры, при которых происходит необратимое структурное изменение состояния расплава: T* и $T^{\#}$(причем $T^{*}>T^{\#}$). Температура T* определялась по началу совпадающего участка температурных зависимостей ν и ρ, которые измерены при нагреве и охлаждении расплава. При нагреве до $T^{\#}$ расплавы резко меняли характеристики вязкого течения: энергию активации вязкого течения и энтропийный множитель в уравнении Аррениуса. Для всех исследованных расплавов значения вязкости при охлаждении были равны или ниже соответствующих значений, зарегистрированных при нагреве. Нагрев расплава до T* приводил также к резкому увеличению значений ρ, при последующем охлаждении значения температурного коэффициента сопротивления dρ/dT были близки к нулю, что свидетельствовало о повышении склонности металла к аморфизации. Политермы σ в режимах нагрева и охлаждения совпадают. Температурный коэффициент поверхностного натяжения представляет собой удельную энтропию поверхности $d\sigma/dT = \gamma$ и по абсолютной величине близок к нулю. Значение γ с ростом числа компонентов в расплаве уменьшается, т.е. появление дальнего порядка в многокомпонентном расплаве достигается более экономным способом.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Шарипов Р.Х.,[a] Утелбаев Б.Т., Сулейменов Э.Н.[a]

[a]*Казахстанско-Британский технический университет,*
050000, Алматы, Толе би 59,
e-mail: freedom.k@mail.ru

В настоящее время большинство многокомпонентных свинцово – цинковых и медно-цинковых руд относятся к классу труднообогатимых. Однако, при разработке технологий в металлургии не всегда учитывается, что кристаллические формы, в которых находятся основные металлы, могут различаться не только с точки зрения структуры минеральных образований, но и вследствие различия физических свойств минералов, которые определяются как идентичные из-за текстуры, степени метаморфизма и структурных особенностей на наноуровне. Эти различия, как правило, не принимаются во внимание при формировании технологических схем обогащении многокомпонентных руд, что может приводить не только к получению промпродуктов, имеющих собственные физико – химические характеристики, но и к потерям ценных металлов. В технологических процессах флотации образуются не только концентраты, имеющие собственные особенности, но и промпродукты, которые требуют изменения технологических параметров их переработки. Если не учитывать особенности минералов, содержащих основные металлы, то безвозвратные потери могут достигать довольно значительных величин. Извлечение металлов из труднообогатимого сульфидного промпродукта требует изменения технологических режимов в соответствии со структурой и физико – химическим состоянием соединений, содержащих основной металл. Например, в природе известно более 300 минералов, содержащих свинец, и более 140 – цинк. В рудах эти металлы обычно сопровождают друг друга. На долю основных минералов свинцово - цинковых руд, галенита и сфалерита, приходится более 90% свинца и 95 % цинка в оцененных рудных запасах. Проведена аналогия кристаллизации микроструктур и макроструктур различного масштаба. Сделано предположение, что включения графита в структуру сульфидных минералов может быть результатом ретроградного распада. Показано, что кристаллизация микроструктур может быть аналогична формированию кристаллизации макроструктур определенного вида. Особенности процессов перехода микроструктур в макроструктуру необходимо использовать для разработки технологических процессов в металлургии.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ СОЗДАНИИ СИМУЛЯЦИОННЫХ МОДЕЛЕЙ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Юсупов Р.А., Халилова А.И., Бахтеев С.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул.К.Маркса, 68,
e-mail: yusupovraf@yandex.ru

В расчетах областей образования твердых фаз из водных растворов солей металлов используется известное правило произведения растворимости, менее известное правило молекулярной растворимости [1] и еще менее применяемое условие выбора приоритетной фазы [2]. В работах [3 - 6] нами дано широкое определение правила молекулярной растворимости и показаны области его применения. В этих работах показана необходимость совместного использования вышеуказанных правил и условия выбора приоритетной фазы, а также применения предложенного нами нового условия – правила растворимости по интермедиату [3, 4] для расчета областей образования твердых фаз в виде тонких пленок или осадков с одинаковой стехиометрией, но без перекрывания их областей образования.

Нами предложены симуляционная модель, программные продукты и базы данных, которые на основе данных эксперимента позволяют в ручном или автоматическом режиме проводить расчеты: числа частиц в системе; значений констант равновесия; установление функций, описывающих случайные процессы, необходимые для оценки неопределенности значений параметров.

Литература
1. Основы аналитической химии. 1 - 2 т.: Учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В.Алов и др.] ; под ред. Ю.А.Золотова. — 5-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2012. — 416 с. ISBN 978-5-7695-9125-9.
2. Гильманшина, С.И. Основы аналитической химии: курс лекций / С.И. Гильманшина. – 2-еизд. – СПб.: Питер, 2006.-224с.
3. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А.// Журнал физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2395
4. Yusupov R.A., Bakhteev S.A.// Russ. J. of Phys. Chem. A. 2009. vol.83. №12. P. 2188.
5. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Смердова С.Г.// Журнал физ. химии. 2009.Т. 84. № 7. С. 1391
6. Yusupov R.A., Bakhteev S.A., Smerdova S.G.// Russ. J. of Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84. №7. P.1263.

Работа выполнена в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

ПОЛУЧЕНИЕ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА И ФОСФОРИСТОГО ЧУГУНА ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Агафонов Д.Г., Гончаров К.В., Копьёв Д.Ю., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: agafonov-1802@mail.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) находят свое применение в производстве магнитов, люминофоров, сверхпроводников и пр. Ниобий используется в производстве коррозионностойких, жаропрочных и других сплавов. Рост производства и потребления этих металлов во многом влияет на повышение конкурентоспособности экономики страны в целом[1].

Одним из перспективных источников РЗМ и ниобия является Чуктуконское месторождение. Его руды содержат 3-7 % оксидов РЗМ и до 1,5 % оксида ниобия. Из-за присутствия большого количества железа (40-70 %) гидрометаллургические способы переработки этих руд неэффективны[2]. Для их переработки наиболее приемлема комбинированная пиро-гидрометаллургическая схема с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного концентрата.

В ИМЕТ РАН были проведены исследования восстановительного обжига руды. Установлено, что при температурах более 1400 °С и расходе кокса свыше 11 % от массы руды наблюдается наилучшее разделение металла и шлака. При этом в металлическую фазу (чугун) практически полностью переходит железо и до 90 % фосфора. Ниобий, РЗМ и более 80 % марганца концентрируются в шлаке.

В результате содержание ниобия и РЗМ в шлаке повышается в 4 раза и, соответственно, уменьшаются материальные потоки при его последующей гидрометаллургической переработке. В качестве попутного продукта получается фосфористый чугун, который применяется для изготовления тормозных колодок железнодорожного транспорта.

Литература
1. Сердюк С.С., Ломаев В.Г., Кузьмин В.И. и др. Красноярский кластер – стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России // Журнал СФУ. Техника и технологии, 2015 (8), № 7. - 816-834 с.
2. Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н. и др. Технологические аспекты переработки руд Чуктуконского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития, 2010, № 18. - 331-338 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГАТУРНОГО СПЛАВА ZR-AL-NB-TA

Агафонов С.Н., Русских А.С., Пономаренко А.А.

Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
e-mail: AgafonovS@yandex.ru

Сплавы, легированные редкими металлами (суперсплавы), находят широкое применение в технологиях ракетной и авиационной техники.

Ограниченность имеющихся в литературе сведений о физико-химических свойствах Zr – Al сплавов, содержащих редкие тугоплавкие (Nb, Ta) элементы, в частности, о плотности и поверхностном натяжении, не позволяет в полной мере совершенствовать способы получения таких сплавов и лигатур и переработку металлоотходов. Например, исследование поверхностных характеристик и плотности актуально для металлотермических процессов. При этом поверхностное натяжение и плотность не только влияют на разделение металлической и оксидной фаз, но и являются свойствами, позволяющими судить о структуре расплава. Сложные металлотермические процессы, как правило, многостадийны и протекают на межфазных границах. Поэтому в настоящей работе выполнено изучение влияние добавок ниобия и тантала на поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) сплавов Zr-Al, что необходимо для оценки межфазных свойств.

Изучение физико-химических свойств сплавов Zr-Al показало, что увеличение в сплаве концентрации ниобия и тантала влияло на рост поверхностного натяжения и плотности. Добавление Ta способствовало максимальному увеличению значения поверхностного натяжения, при одновременном добавлении 5% Ta и 5% Nb, а также 5% V наблюдалось незначительное изменение σ. Зависимости поверхностного натяжения от температуры имели линейный характер. При этом значения температурных коэффициентов изменялись незначительно.

Исследование плотности показало, что базовый сплав Al-Ti имеет самую низкую плотность. С ростом температуры не наблюдается значительного изменения плотности для большинства сплавов. Наиболее существенное снижение плотности при нагреве происходит при добавлении в сплав тантала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00104

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС

Атмаджиди А.С., Гончаров К.В., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: alexandra_0492@mail.ru

Россия занимает второе место по запасам титанового сырья в мире после Китая. Однако, больше половины запасов сосредоточена в бедных по содержанию рудах – титаномагнетитовых рудах. Титаномагнетитовые руды на сегодняшний день используют в качестве железорудного сырья для извлечения железа и попутного компонента – ванадия. Например, в России используются низкотитанистые титаномагнетиты Качканарского месторождения используются на Нижнетагильском металлургическом комбинате с применением доменной плавки, в результате которой получают чугун и ванадиевый шлак, которые затем перерабатываются на сталь и пентаоксид ванадия. За рубежом (Китай, ЮАР, Канада и др.) реализуются две схемы переработки такого сырья – доменная плавка и электроплавка, причем последняя применяется при содержании TiO_2 более 4%. При этом независимо от технологии титан безвозвратно теряется с отвальным шлаком. В связи с этим необходима технология комплексной переработки титаномагнетитового сырья с извлечением не только железа и ванадия, но и титана. Одним из перспективным месторождений является ильменит-титаномагнетитовое месторождение Гремяха-Вырмес, при обогащении руд которого возможно получение двух концентратов – ильменитового и титаномагнетитового. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. При этом получающийся черновой титаномагнетитовый концентрат требует дополнительного обогащения. В ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН проводятся исследования по переработки высокотитанистого титаномагнетитового сырья с извлечением нескольких ценных компонентов – не только железа, но и титана и ванадия. Обогащенный титаномагнетитовый концентрат подвергают восстановлению с получением двух продуктов – чугуна и титанованадиевого шлака. Полученный гранулированный металл (1,92% C, V_2O_5 0,28%) представляет собой товарный продукт и может быть переработан в конвертерах для получения качественной стали. Шлак содержит около 40% TiO_2 и 2,7% V_2O_5, что позволяет использовать его для дальнейшей переработки с последовательным извлечением ванадия известково-сернокислотным способом и титана путем выщелачивания.

Работа проводилась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА

Булаев А.Г.,[а] Меламуд В.С.,[а] Бодуэн А.Я.[б]

[а]ФИЦ Биотехнологии РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 33, с. 2, e-mail: bulaev.inmi@yandex.ru
[б]Санкт-Петербургский горный университет,
199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2;

В настоящий момент металлургия сталкивается с проблемой исчерпания легкообогатимых руд, что вынуждает вовлекать в переработку руды, непригодные для получения кондиционных концентратов[1]. Гидрометаллургические технологии могут быть перспективными для переработки некондиционных сульфидных концентратов. Целью данной работы являлось проведение процессов высокотемпературного выщелачивания (90°C) некондиционного полиметаллического концентрата содержащего 6,22% меди, 7,30% цинка, 24,4% железа, 1,7% мышьяка и 38,6% серы. Основными минералами концентрата были пирит, халькопирит, теннантит и сфалерит. Выщелачивание проводили в четырех вариантах: 1% раствором H_2SO_4, 1% раствором H_2SO_4 с 1 M NaCl, 0,5M раствором ионов Fe^{3+} (в виде сульфата трехвалентного железа), 0,5M раствором ионов Fe^{3+} с 1 M NaCl. Степень извлечения цинка при выщелачивании 1% раствором H_2SO_4 составила около 35%, а в других вариантах эксперимента − около 50%. Степень выщелачивания меди растворами без ионов Fe^{3+} составила около 2-3%, а при выщелачивании 0,5M раствором ионов Fe^{3+} и 0,5M раствором ионов Fe^{3+} с 1 M NaCl составила 13 и 20% соответственно. Кек выщелачивания раствором 0,5M раствором ионов Fe^{3+} был подвергнут дальнейшему выщелачиванию с помощью 0,5M раствора ионов Fe^{3+} с 1 M NaCl. За 3 цикла выщелачивания кека удалось извлечь в раствор около 49% и 92% меди и цинка соответственно. Степень выщелачивания мышьяка во всех вариантах эксперимента была низкой и не превышала 7%, что указывает невысокую эффективность выщелачивания теннантита. Полученные результаты показывают, что окислительное выщелачивание с помощью ионов Fe3+ может быть достаточно перспективным подходом для переработки некондиционных полиметаллических концентратов, однако его использование на практике потребует разработки комбинированных технологических схем, включающих, например, стадию сульфидного выщелачивания для удаления мышьяка из теннантита.

Литература
1. Crowson P. Resources Policy, 2012, 37, 59.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Вусихис А.С., Селиванов Е.Н., Леонтьев Л.И.

Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101
e-mail: vas58@mail.ru

Разработана методика[1], позволяющая термодинамическими расчетами описать восстановление металлов из оксидного расплава в процессах с периодическим выводом металлической фазы и непрерывным – газов. Методика использована для анализа восстановительных реакций в системах B_2O_3-CaO-MeO-CO (где Me - Ni, Zn, Pb, Cu). Полученные сведения полезны для прогнозирования термоэкстракционных процессов, протекающих при извлечении полезных компонентов из шлаков цветной металлургии.

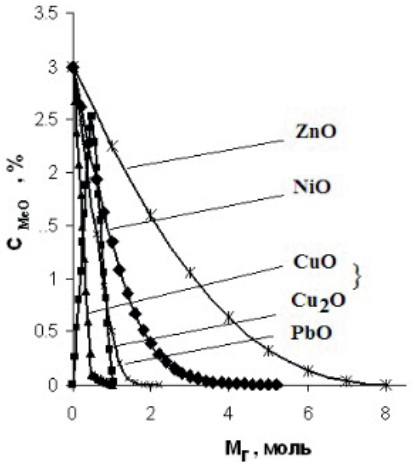


Рисунок 1. Влияние расхода газа ($M_г$, моль) на содержание оксидов металлов в расплаве

Литература
1. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Бутлеровские сообщения. 2018. Т.55. №7. С.58-63.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №18-29-24093.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СЛИТКОВ НА ОСНОВЕ ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РАЗЛИВКИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

Гаманюк С.Б.[a], Руцкий Д.В.[a], Зюбан Н.А.[a], Пузиков А.Я.[a]

[a] *Волгоградский государственный технический университет, 400005, Волгоград, проспект Ленина 28, e-mail: gamanuk@mail.ru*

Процесс разливки стали, а также её затвердевание являются важнейшими этапами получения крупных слитков. В настоящее время исследования процессов, происходящих при затвердевании слитка или отливки из стали, чрезвычайно затруднены, поэтому целесообразно применять для их изучения методы моделирования затвердевания на физических моделях из прозрачных веществ, которые являются широко распространённым методом исследования в лабораторной практике[1].

В работе представлены результаты исследования процессов, происходящих в слитках, отлитых в изложницу, с трансформацией части струи расплава в твердые частицы (инокуляторы) при разливке, с использованием методов моделирования затвердевания на физических моделях.

В качестве инокуляторов использовались кристаллы гипосульфита, количество которых составляло 1, 3, 6 и 12 % соответственно от количества расплава, используемого для отливки модельного слитка. В качестве вещества, моделирующего жидкий металл, использовали тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (кристаллический гипосульфит).

Установлено, что введение инокуляторов позволяет увеличить направленность процесса затвердевания. Введение инокуляторов приводит к уменьшению толщины двухфазной области, возрастанию скорости кристаллизации и к изменению расположения теплового центра, что объясняется снятием перегрева расплава.

При введении твердых частиц (инокуляторов) в количестве от 6 до 12 % время затвердевания модельных слитков сокращается. Увеличение количества инокуляторов приводит к преобладанию вертикальной составляющей затвердевания над горизонтальной.

Литература
1. Эльдарханов А.С., Ефимов В.А., Нуратдинов А.С. Процессы формирования отливок и их моделирование. – М.: Машиностроение. 2001. – 208с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00050 и № 18-48-343003 р_мол_а

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ

Гончаров К.В., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Атмаджиди А.С., Кашеков Д.Ю.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119991 г. Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: kgoncharov@imet.ac.ru

В России накоплено около 2 млн т ванадийсодержащих отходов производства пентаоксида ванадия на заводе компании «Евраз Ванадий-Тула» содержащих более 2,0 -3,5% V_2O_5. Каждый год около 120 тыс. т шлама (по сухой массе) пополняют открытые шламонакопители, которые содержат 40-70 тыс. т V_2O_5, из которых 1,2-4,2 тыс. т в водорастворимой форме, что создает серьезную проблему для окружающей среды, в частности для водного бассейна региона.

Учитывая большие объемы таких отходов и их экологическую небезопасность для окружающей среды, изыскание возможности утилизации и обезвреживания ванадийсодержащих отходов является актуальной задачей. Ванадиевые шламы представляют собой богатое ванадиевое сырье и могут быть эффективно использованы для извлечения ванадия.

В работе представлены результаты исследований по извлечению ванадия из ванадиевых отвальных шламов производства V_2O_5 из конвертерных шлаков по известково-сернокислотной технологии, на примере 3-х образцов шлама с содержанием V_2O_5 2,2-3,3%. Установлено, что в водорастворимой форме находится 3-6% V_2O_5. Изучено влияние концентрации серной кислоты в пределах 0,5-10% на извлечение ванадия в раствор при выщелачивании шламов. Показано, что достаточно выщелачивания 3%-ным раствором серной кислоты для практически полного извлечения растворимого ванадия. Изучено влияние температуры и продолжительности выщелачивания 3% серной кислотой. Установлено, что при проведении процесса при 60оС в течение 60 мин удается достичь степени извлечения ванадия в раствор 60,9%. Дальнейшее осаждения ванадия из раствора с предварительной очисткой позволит получить чистый пентаоксид ванадия, который может применяться для производства титановых сплавов и в других отраслях промышленности. В России производство чистого пентаоксида ванадия практически отсутствует.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5).

КИНЕТИКА ОКСИДИРОВАНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ КРЕМНИЕМ, НА ВОЗДУХЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 540-720 0С

Гусева С.В., Лыкасов А.А., Тепляков Ю.Н.

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76
e-mail: guseva-s.v@mail.ru

В статье представлены результаты исследований закономерностей процессов окисления электротехнической стали, легированной кремнием, в атмосфере воздуха в температурном интервале 540 – 720 0С в течение 33 часов. Кинетика процесса окисления электротехнической стали на воздухе исследовалась термогравиметрическим методом.

Установлено, что окисление стали в указанном температурном интервале, подчиняется степенному закону $\Delta g^n = K \cdot \tau$. Рассчитанные значения энергии активации ≈8 кДж·моль $^{-1}$ свидетельствуют о диффузионном контроле окисления.

Окисленные поверхности образцов были исследованы с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-7001F. Показано, что состав оксидов на стали зависит от температурного режима оксидирования.

Установлено, что при низких температурах окисления 540 – 580 0С на поверхности стали в основном формируются отдельные хаотично разбросанные зародыши оксида кремния SiO_2. В интервале температур 580 – 6200С окалина состоит из SiO_2 и оксидов железа. При дальнейшем повышении температуры SiO_2 реагирует с оксидами железа с образованием фаялита Fe_2SiO_4, который по мере окисления поглощается растущей окалиной из оксидов железа.

Литература
Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад. – Москва: Мир, 1969. – 389 с.
Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер – Москва: Изд-во Металлургия, 1987. – 181 с.
Окисление металлов /под ред. Ж. Бенара; пер. с фр. – М.: Метталургия, 1988. – Т. 1. – 498 с.
Архаров, В.И. Окисление металлов /В.И. Архаров. – Москва: Изд-во Металлугриздат, 1945. –171 с

СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ ND И PR В СИСТЕМЕ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ (P507) – ТБФ – ISOPAR-L

Дорожко В.А., Афонин М.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр-т 26,
e-mail: dorozhko.ti@gmail.com

На рисунке представлены спектры Nd в экстракционной системе на основе P507. Введение металла снижает полярность всех связей вокруг атома фосфора и уводит пики поглощения в видимом и ИК диапазоне в длинноволновую область. Явная асимметрия и наблюдаемое расщепление пика в спектре поглощения экстракта в видимом диапазоне на 575,5 нм связано с усилением колебательной составляющей поглощения и свидетельствует о сопряжении Nd^{3+} с π-связью.

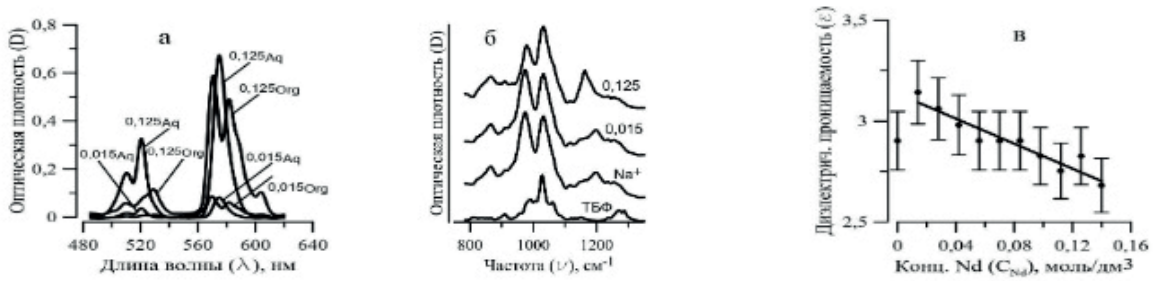


Рисунок. Видимый (а), инфракрасный (б) спектры Nd. Зависимость диэлектрической проницаемости раствора P-507 от концентрации неодима (в).

Сдвиг пика поглощения в ИК-диапазоне около 1200 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании сопряженной межмолекулярной системы P=O-Nd за счет фосфорильного кислорода. При низкой концентрации металла (0,015 моль/$дм^3$) сопряжение не наблюдается. Пик поглощения 1280 $см^{-1}$ для три-(н-бутил)-фосфата (ТБФ) относится к группе P=O. Исчезновение пика при введении ТБФ в экстракционную систему указывает на сольватирование ТБФ комплекса металла в органической фазе. Сдвиг сигнала в ЯМР ^{31}P спектре 30 → 35 м.д. согласуется с предположением об образовании связи P=O-Nd.

На основе анализа зависимостей сдвигов ЯМР сигналов, изменения ИК-спектров и диэлектрической проницаемости растворов от концентрации неодима предложен механизм реакций экстракции и сольватации экстрагируемых комплексов в органической фазе.

МОРФОЛОГИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА TINI ПОЛУЧЕННОГО ТЕРМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ

Кирсанкин А.А., Каплан М.А., Смирнов М.А., Калайда Т.А., Севостьянов М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49
e-mail: kirsankin@mail.ru

Особенностью аддитивного производства является возможность изготавливать геометрически сложные изделия по 3D моделям со значительной экономией расходных материалов по сравнению с традиционными способами производства.. В качестве сырья используют порошок, состоящий из сферических частиц с однородным гранулометрическим составом. Получение таких порошков представляет собой актуальную задачу, решение которой будет способствовать развитию аддитивного производства[1].

В данной работе порошок TiNi осколочной формы (рис.1а) был просеян через лабораторные сита FRITSH с размером ячеек 45 мкм для исключения мелких частиц, которые в процессе сфероидизации могут налипнуть на более крупные с образованием сателлитов (рис.1б). Сфероидизация порошка происходила за счет термического воздействия плазмы.

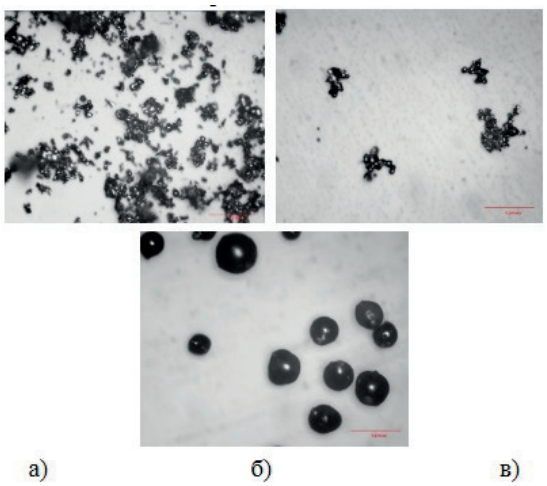


Рисунок 1. Морфология частиц порошка (а – исходный, б – просеянный, в – сфероидизированный).

В результате термического воздействия плазмы частицы приобрели сферическую форму с сателлитами на их поверхности (рис. 1в).

Литература
1. M.A. Smirnov, M.A. Kaplan and M.A. Sevostyanov. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012033

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОЙ ФТОРИДНОЙ МЕТАЛУРГИИ.

Косухин А.В., Черенков А.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт Научно- производственное объединение «ЛУЧ», 142100, Подольск, ул. Железнодорожная 24, e-mail: kosuhin_artem@ mail.ru

В работе изучены кинетические характеристики процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом при атмосферном и пониженном давлении (1-2) кПа в интервале температур (500-1200) °С и концентрации гексафторида в газовой смеси от 0 до 100 мольн. %.

Исходные компоненты подвергались очистке.

Изучение зависимости скорости осаждения вольфрама от температуры процесса и состава газовой смеси при атмосферном давлении проводилось в интервале температур (500÷1200) ºС и содержании гексафторида вольфрама в газовой смеси (0÷100) мольн.%. При содержании WF6 (30÷35) мольн.% эта зависимость близка к линейной. В диапозоне концентраций фторида вольфрама (35÷55) мольн.% скорость роста изменяется слабо, а её максимальное значение достигает (4,8÷5,0) мм/ч. При содержании более 55 мольн.% скорость роста уменьшается до нуля и принимает отрицательные значения при (85÷90) мольн.%. Скорость травления в чистом WF6 изменяется от 1 мм/ч до 2,5 мм/ч при температурах от 600 ºС до 1200 ºС.

Изучение кинетических характеристик при пониженном давлении (1÷2) кПа показало, что с повышением содержания гексафторида вольфрама в газовой смеси скорость осаждения вольфрама растёт и достигая максимума уменьшается до нуля и далее до отрицательных значений. Максимальная скорость осаждения вольфрама ~ 2,6 мм/ч реализуется при температуре 1200 ºС и концентрации гексафторида вольфрама ~ 35 мольн.%.Максимальная скорость травления составляет (0,5÷0,6) мм/ч так же при 1200 ºС.

Энергия активации процесса в кинетической области составила (54,5±2,1) кДж/моль.

Определены условия перехода процесса из кинетической области в диффузионную. С понижением давления в реакционном объёме расширяется кинетическая область протекания реакции.

Изучены некоторые структурно-физические свойства осадков вольфрама.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ MO-14.5V-13.2SI, ЛЕГИРОВАННОМ ИТТРИЕМ

Ларионов А.В., Пикулин К.В., Чумарев В.М., Удоева Л.Ю., Смирнов Л.А.

Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена, 101,
e-mail: a.v.larionov@ya.ru

Термодинамический анализ выполнен с помощью программного комплекса HSC Chemistry 6.12, база данных которой содержит сведения о величинах ΔH_f, ΔS и коэффициентах c_p. Равновесные модели фазообразования рассчитаны для системы Mo-V-Mo_3Si-V_3Si-Y в температурном интервале 25-2000 °C. Инертная атмосфера - аргона. Добавки металлического иттрия в доэвтектический сплав Mo-14.5V-13.2Si (ат. %), взятый за основу, варьировали из расчета содержания его в легированных образцах до 5.0 ат. %. Выбор сплава основан на знаниях о его химическом, фазовом составах и ряде физико-химических свойств[1].

При выполнении модельных расчетов учтена возможность образования силицидов в соответствии с диаграммами состояния бинарных систем Mo-Si и V-Si. Дополнительно в базу данных программы введены недостающие термические характеристики двойных интерметаллидов V_3Mo, VMo и тройных силицидов $Y_2Mo_3Si_4$, $V_3Si_2Mo_3$ и VSi_3Mo_4: значения ΔHf заимствованы из источника[2], а ΔS и коэффициенты ср рассчитаны с использованием известных методик.

Согласно полученным моделям, в равновесном составе сплавов Mo-14.5V-13.2Si-(0-5.0)Y помимо твердых растворов $(Mo,V)_{ss}$ и $(Mo,V)_3Si$ могут находиться силициды иттрия и элементный иттрий. С учетом образования частиц микронного размера, представляющих собой эвтектику силицида Y_5Si_3 с Mo_3Si, которые концентрируются по границам зерен силицидной фазы трехкомпонентных сплавов Mo-15.3Si-Y[3], можно ожидать подобного распределения иттрия в структуре четырехкомпонентных сплавов Mo-14.5V-13.2Si-(0-5.0)Y.

Литература
1. Ларионов А.В., Пикулин К.В., Чумарев В.М. и др. Бутлеровские сообщения, 2019, 57, 1, 136.
2. https://www.materialsproject.org/#apps/phasediagram
3. Удоева Л.Ю., Чумарев В.М., Ларионов А.В. и др. Перспективные материалы, 2017, 7, 24.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00797 мол_а

ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ MOSS – MO3SI, ЛЕГИРОВАННЫХ SC И ND

Ларионов А.В., Чумарев В.М., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю.

Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101,
e-mail: pcmlab@mail.ru

В области доэвтектических составов (до 25 ат.% Si) диаграммы Mo–Si формируются композиты, состоящие из твердого раствора Mo_{ss} и Mo_3Si, которые являются основой перспективных высокотемпературных сплавов. Для исследований вакуумно-дуговым методом были получены легированные образцы (0.5–3.0 ат.% РЗЭ) на основе базового сплава Mo–15.3ат.%Si. По данным РФА, электронной микроскопии и РСМА, добавки Sc или Nd повышают в 1,4-1,6 объемное отношение Mo_{ss}/Mo_3Si. В структуре формируется третья составляющая, содержащая силициды РЗЭ и Moss, соотношение которых меняется симбатно концентрации Sc и Nd.

При окисление базового сплава Mo–15.3ат.%Si в динамическом режиме (рис.) на линии ДСК при 775 и 800оС отмечены экзоэффекты, отнесенные к процессам окисления основных фаз. Прибыль массы наблюдается в интервале 400-820оС, выше которого сублимирует MoO_3.

Влияние РЗЭ проявляется в ускорении процесса окисления сплавов на начальной стадии (табл.), причем в меньшей мере для Sc и существенно в сплаве с Nd. Полученные результаты могут быть полезны при разработке составов жаростойких композитов и теплозащитных покрытий.

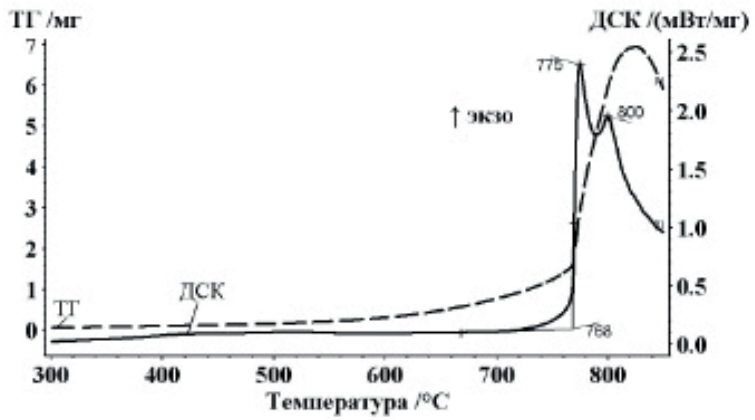


Рисунок. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве сплава Mo_{ss}–Mo_3Si в токе смеси газов O_2-Ar (20% O_2) со скоростью 10 °С/мин)

Таблица. Скорость окисления сплавов на основе Mo-15,3ат.%Si

T, °C	Скорость окисления сплавов, $\cdot 10^4$ (мг/мм^2)/мин		
	Mo-Si	Mo-Si-Nd	Mo-Si-Sc
500	0.94	1.22	1.28
600	3.19	3.39	4.22
690	13.16	26.59	14.16

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект А №18-03-00648)

ИСПЫТАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 25CR-11MN-5NI С 0,5%N И ВЫСОКОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА К-500, В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВАЛОВ НЕФТЯНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Мурадян С.О., Костина М.В., Костина В.С., Поломошнов П.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН),
119334, Москва, Ленинский проспект, 49
e-mail: muradianso@gmail.com

Для изготовления валов нефтяных насосов, валов и насосов станций поддержания пластового давления, валов установок электроцентробежных насосов, работающих в агрессивных средах, деталей для погружных электродвигателей и т.п. изделий традиционно используются дорогостоящие жаропрочные сплавы монель, инконель типа Alloy 925, Alloy 718, Alloy K-500 на никелевой основе. Они обладают высокой коррозионной стойкостью и прочностью. При температурах до 900°С эти сплавы имеют высокую ударную вязкость и прочность, а при низких температурах (до -78 °С) не чувствительны к надрезам.

В данной работе рассматривается вариант замены дорогостоящих Ni- сплавов на более экономнолегированные низкоуглеродистые коррозионно-стойкие азотистые аустенитные стали 25Cr-11Mn-5Ni с содержанием азота ≥0,5% (масс.). Легирование азотом повышает сопротивление локальным видам коррозии и МКК, способствует твердорастворному и деформационному упрочнению стали. Результаты сравнительных исследований механических свойств прутков из стали 25Cr-11Mn-5Ni с 0,5%N и сплава K-500 (25Н60Д30ЮГТ) приведены в таблице 1.

Результаты испытаний стали 25Cr-11Mn-5Ni на сероводородное коррозионное растрескивание под напряжением по стандарту NACE TM 0177-2005 (метод А) в среде H_2OH_2S + 0,5%NaCl + 0,5% CH_3COOH (концентрация H_2S – 2730 ppm, температура 24±2 °С) при постоянной нагрузке 0,7 от предела текучести также оказались удовлетворительными – разрушения образцов не произошло.

Таблица 1. Механические свойства прутков из азотистой стали и сплава K-500 (Ø 25 мм, холоднодеформированные, калиброванные, шлифованные)

Материал	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	ψ, %	δ, %	KCU, МДж/м^2
05Х25АГ11Н5	1902	1790	49	11	0,73
Alloy K-500	1412	1074	40	12	0,79

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ С 0,57%N, ПОЛУЧЕННЫХ АРДС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВАРОЧНОЙ ПРИСАДКИ ТРЕХ ВИДОВ

Мурадян С.О.[а], Костина В.С.[а], Костина М.В. [а], Шарапов М.Г. [б], Липанов М.А. [а]

[а] Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН Российской Академии Наук, 119334, Москва, Ленинский пр., 49
e-mail: vskostina@yandex.ru
[б] НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

Аустенитная нержавеющая сталь с высоким содержанием азота (~0.5% масс.) в равновесном состоянии является высокопрочным, коррозионно- и износостойким материалом. При классической сварке плавлением сталей с высокой концентрацией азота существует возможны явления десорбции азота; растрескивания при кристаллизации в зоне сварки; ликвационных трещин в зоне термического влияния; пористости и, как следствие, ухудшение механических и коррозионных свойств. Указанные проблемы могут быть преодолены путем разработки подходящей процедуры сварки.

В настоящей работе исследовали сварные соединения (СС) аустенитной литой стали 05Х22АГ15Н8МФЛ[1] с 0,57% масс. N, полученные аргоно-дуговой сваркой неплавящимся электродом по следующим режимам: ток – 70-110 А, напряжение – 10-11 В, с использованием присадочных материалов 05Х22АГ15Н8МФ («свое тело», I), Св-10Х20Н18М3АФС (~0,2% N, II) и Св-25Х25Н16АГ7 (~0,1% N, III).

Микроструктура основного металла представляет собой литые зерна аустенита, размером 500-700 мкм, с содержанием δ-феррита не более 0,6%. Сварной шов характеризуется ячеисто-дендритной структурой с размером зерен 4-20 мкм, с содержанием δ-феррита до 0,16%.

Выбранный режим сварки позволил избежать потерь азота в сварных швах, концентрация азота в СС составила: I - 0,55%; II - 0,22%; III – 0,11%. Механические свойства разрывных образцов, вырезанных вдоль сварных швов, были в 1,5-2 раза выше, чем у основного металла ($\sigma_в$ сварных швов составил 915 (I), 800 (II) и 792 (III) МПа против 709 у основного металла)

Испытания образцов Шарпи с надрезом по линии сплавления показали наличие вязкого излома у всех СС; KCV = 58 (I); 74 (II); 45 (III) Дж/см^2.

Литература
1. Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее. Патент РФ № 2445397, опубликован 23.06.2010, О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.
Работа выполнена по госбюджетной тематике ИМЕТ РАН 075-00746-19-00.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ

Полякова А.С., Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: anast.polya@gmail.com

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур, например микроэмульсий, для извлечения и разделения веществ. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод микроэмульсионного выщелачивания – метод извлечения веществ из твёрдого сырья путём его обработки экстрагент-содержащей микроэмульсией. Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и экстракции в одном процессе.

Микроэмульсии – это термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов.

Была показана возможность использования микроэмульсий в системах ди-(2-этилгексил)фосфат натрия (Д2ЭГФNa) – экстрагент – керосин – вода и додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для выщелачивания металлов из оксидного сырья. В качестве экстрагента микроэмульсии содержали ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), капроновую кислоту, либо смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты. Изучено выщелачивание мели, кобальта, никеля и железа из окисленного кобально-медного концентрата с помощью микроэмульсий Д2ЭГФNa с Д2ЭГФК и ТБФ+CH_3COOH. Показано, что использование микроэмульсии с концентрацией Д2ЭГФК 0,174 моль/л дает возможность за 5 часов выщелачивания получить степень извлечения меди 72,1 %. На модельной системе с CuO изучено извлечение меди с помощью микроэмульсий на основе ДСН.

Полученные данные могут быть использованы при разработке методов извлечения металлов с помощью экстрагент-содержащих микроэмульсий из рудного и вторичного сырья, например, из гальванических шламов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ТАНТАЛОВОГО ПОРОШКА

Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Киселев Е.Н.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты Мурманской обл, Академгородок 26а, e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Современные конденсаторные танталовые порошки характеризуются высокоразвитой поверхностью. Для максимального ее сохранения производители конденсаторов снижают температуру и время спекания прессовок из порошков, которые служат анодами конденсаторов. При этом отсутствуют условия для дополнительной очистки порошка от примесей, в частности углерода. Последний, из-за малой величины растворимости в тантале, оказывает существенное влияние на электрические характеристики анодного оксида тантала[1].

Поскольку термообработка с целью агломерации является неотъемлемой частью процесса производства танталовых конденсаторных порошков, нами исследована возможность снижения содержания углерода в порошке при относительно низких температурах.

Термодинамический анализ процессов взаимодействия углерода с водородом, выделяющимся при нагревании гидрида тантала, показал, что углерод взаимодействует с атомарным водородом, образуя CH_4. Удаление CH_4 из зоны реакции приводит к очистке металла от углерода. Это нашло практическое подтверждение при термообработке порошка гидрида тантала с осколочной формой частиц в токе высокочистого аргона[2].

В настоящей работе приведены результаты, полученные при термообработке магниетермических порошков тантала с большой удельной поверхностью, содержащих до 0,5 % водорода. Максимальная температура термообработки 800 °С. Процесс вели как в токе чистого аргона, так и при определенном парциальном давлении водорода в системе.

Результаты исследования показали, что поддержание необходимого парциального давления водорода способствует более полному удалению углерода. Содержание углерода в результате термообработки снизилось в 2-7 раз. Предлагаемый метод весьма перспективен для обезуглероживания мелкодисперсных танталовых порошков.

Литература
1. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные плёнки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
2. Орлов В.М., Алтухов В.Г., Рюнгенен Т.И. Химико-металлургические и металлургические исследования соединений редких и цветных металлов, 1990, 73.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДАТА КАЛЬЦИЯ С РАСТВОРАМИ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Соколова Ю.В., Рахимжонов З.Б. , Богатырева Е.В., Белкина И.С.

Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4.
e-mail: sokolova.yv@misis.ru

Молибдат кальция $CaMoO_4$ является промежуточным продуктом при переработке молибденитового концентрата и другого молибденового сырья. Для выщелачивания молибдена из этого полупродукта, содержащего целый ряд примесей, целесообразно использовать растворы карбоната натрия. При этом взаимодействие протекает согласно уравнению:

$CaMoO_{4\,(т)} + Na_2CO_{3\,(р)} \leftrightarrow Na_2MoO_{4\,(р)} + CaCO_{3\,(т)}$.

Изучено растворение $CaMoO_4$ в растворе Na_2CO_3 при соотношении Т:Ж = 1: 15 - 20 г/мл в условиях 9-10 - кратного избытка Na_2CO_3 в интервалах концентраций соды 1,4 – 2,5моль/л и температур 60 – 90оС. Изучен равновесный состав раствора и твердой фазы; определены кинетические параметры процесса – константа скорости, порядок по реагенту, энергия активации, и установлена лимитирующая стадия процесса. Показано, что скорость растворения $CaMoO_4$ в растворе Na_2CO_3 пропорциональна числу оборотов мешалки n до 8,3 с-1, поэтому кинетические параметры процесса определяли при $n \geq 8{,}3$ с-1. Процесс сопровождается образованием плотной оболочки CaCO3 и, в зависимости от выбранных условий, ряда солей в донной фазе ($CaMoO_4$, Na_2MoO_4, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$ в форме кальцита и ватерита, $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$. Максимальная степень разложения $CaMoO_4$, достигнутая при температуре 90оС в 2,5М растворе Na_2CO_3, равна 80,4%, при этом концентрация молибдена в растворе составила 0,24 моль/л.

Полученные данные позволяют провести оптимизацию условий выщелачивания молибдена раствором карбоната натрия при переработке концентратов, содержащих молибдат кальция.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЫПЛАВКИ КОМПЛЕКСНЫХ СПЛАВОВ ЧЕРЕЗ ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ БЬЕРРУМА-ГУГГЕНГЕЙМА

Толоконникова В.В.[a], Байсанов С.О.,[a] Нарикбаева Г.И.[a], Корсукова И.Я.[a]

[a]Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева,
100009, г.Караганда, ул.Ермекова,63,
e-mail: tolokon-splav@mail.ru

Известный в литературе[1] коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма (Фi) тесно связан с коэффициентом активности компонентов в бинарной системе по формуле:

$$\ln j_i = (\Phi_i - 1)\cdot \ln x_i \quad (1)$$

По разработанной методике[2] извлечения термодинамической информации их диаграммы состояния рассчитаны активности компонентов различных бинарных металлических систем через осмотический коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма.

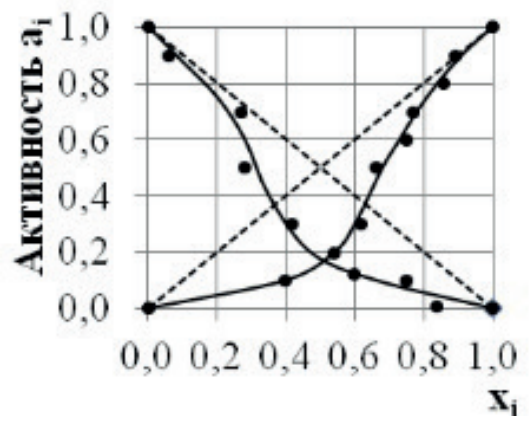


Рисунок 1. Активности железа и марганца в системе Fe-Si при T=1973 K
(сплошные линии – расчет, точки – исходные литературные данные)

Получены зависимости Φ_{Fe} и Φ_{Si} от отношения активности в жидкой и твердой фазах:

$$\Phi^*_{Fe} = 1{,}36057 - 1{,}33189 \cdot a^L_{Fe} / a^S_{Fe} \quad (2)$$

$$\Phi^*_{Si} = -4{,}65745 + 2{,}16985 \cdot a^L_{Si} / a^S_{Si} \quad (3)$$

Литература
1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Металлургия, 1988. - 559 с.
2. Байсанов С., Толоконникова В.В. Развитие фундаментальных основ теории жидкого состояния для бинарных систем с позиции термодинамики гетерогенных фазовых равновесий. Монография Караганда: «Глассир», 2017.-129 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, проект AP05130225/ГФ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ПОДСИСТЕМАХ СИСТЕМЫ FE-CU-AS-S

Трофимов Е.А.,[в] Старых Р.В.,[а,б] Синёва С.И.,[а,б] Зайцева О.В.,[в] Галкина Д.П.,[в] Новожилова О.С.,[а] Костянко А.А.[а]

[а]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195250, Санкт-Петербург, Политехническая улица 29
[б]ООО «Институт Гипроникель», 195251, Санкт-Петербург, Гражданский проспект 11
[в]Южно-Уральский государственный университет (НИУ), 454080, Челябинск, проспект им. Ленина 76, e-mail: tea7510@gmail.com

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки и совершенствования технологии переработки полиметаллических руд, содержащих мышьяк. Пирометаллургические пути связывания мышьяка в безопасные и устойчивые соединения, как правило, предусматривают перевод мышьяка в форму сульфидов и/или в раствор As-Fe. И сера, и железо являются обязательными компонентами практически любого мышьяксодержащего сырья цветных и драгоценных металлов. Таким образом, связывание мышьяка в соединения или растворы системы As-Fe-Cu-S является закономерным, а знание фазовых равновесий, реализующихся в указанной четырехкомпонентной системе, должно лежать в основе пирометаллургических технологий деарсенизации металлургических полупродуктов и нейтрализации мышьяка.

В процессе проведённых работ с использованием комплекса методов экспериментальных физико-химических исследований и с учетом экспериментальных данных, полученных ранее, построены фазовые диаграммы двойных и тройных подсистем, принадлежащих системе Fe-Cu-As-S (в ряде случаев, исключая области с высоким содержанием серы). Осуществлено термодинамическое описание двух- и трехкомпонентных систем. Созданы базы термодинамических характеристик, позволяющие проводить расчёты фазовых равновесий в этих системах посредством программного обеспечения FactSage. Полученные результаты станут основой для построения диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Fe-Cu-As-S. Использование полученных данных открывает возможность для разработки пирометаллургического способа деарсенизации руд и концентратов различных металлов с переводом мышьяка в малотоксичную сульфидную форму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24166.

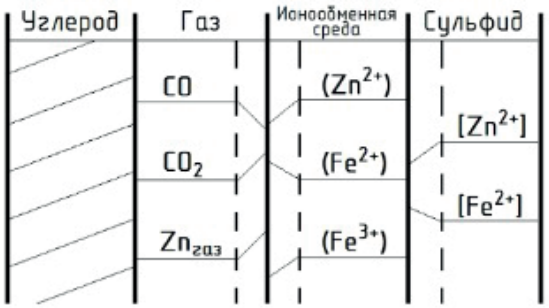
ОКСИСУЛЬФИДНАЯ ИОНООБМЕННАЯ СРЕДА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Тюшняков С.Н., Селиванов Е.Н.

Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: tyushnyakov.sn@gmail.com

Процессы извлечения цинка из рудного сырья основаны на его восстановлении из оксидов. Вовлечение в переработку техногенных материалов (шлак, изгарь, пыль, шлам), отличающихся различными формами нахождения цинка, требует создания условий для эффективного протекания процесса. Большую сложность представляет переработка цинксодержащих материалов, имеющих в своем составе соединения серы, напр., шлаки автогенной плавки медно-цинковых концентратов[1] и пыли доменного производства[2].

Для интенсификации процессов создается ионообменная среда на основе системы $FeO\text{-}SiO_2\text{-}FeS\text{-}CaO$, позволяющая осуществлять обменные реакции, обеспечивающие перевод ZnS в оксидный расплав, его диссоциацию, восстановление и концентрирование цинка в газовой фазе. В качестве ионообменной среды испытаны высокожелезистые шлаки медеплавильного производства, позволяющие повысить коэффициенты диффузии ионов Zn^{2+}, Fe^{3+} и Fe^{2+} (рис.), тем самым интенсифицировать массообменные процессы.



$$C + CO_2 = 2CO,$$
$$ZnO + CO = Zn\uparrow + CO_2,$$
$$Fe_2O_3 + CO = 2\,FeO + CO_2,$$
$$ZnO + 2\,FeO = Zn\uparrow + Fe_2O_3,$$
$$FeO + CO = Fe + CO_2,$$
$$ZnO + Fe = Zn\uparrow + FeO,$$
$$[ZnS] + (FeO) = [FeS] + (ZnO)$$

Рисунок. Диффузионные слои в системе углерод–газ–шлак–сульфид

Представленные положения позволили научно обосновать технологию, обеспечивающую глубокое обесцинкование промышленных отходов с выделением востребованных товарных продуктов.

Литература
1. Tyushnyakov S.N., Selivanov E.N., Chumarev V.M. Non-ferrous Metals, 2014, 1, 9.
2. Selivanov E.N., Tyushnyakov S.N., Pankratov A.A. Metallurgist, 2018, 62, 3-4, 35.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий, а также при финансовой поддержке РФФИ по проекту 18-29-24093.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ЛИМОНИТОВЫХ РУД БУРУКТАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Хасанов М.Ш., Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Олюнина Т.В., Смирнова В.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: mkhasanov@imet.ac.ru

Более 70% мирового никеля (160 млн.тонн) сосредоточено в окисленных рудах[1], переработка которых в настоящее время является низкорентабельной. По химическому составу окисленные никелевые руды в основном разделяют на магнезиальные силикатные (сапролитовые) и железистые (лимонитовые). В лимонитовой руде содержится: 35-47% $Fe_{общ}$, 0,8-1,3% Ni и 0,04-0,2% Co. Из-за высокого содержания железа, технология переработки сапролитовых руд не подходит к лимонитовым рудам, к ним в промышленности применяют автоклавное (HPAL) и аммиачно-карбонатное выщелачивание (Caron-process). Эти способы обладают рядом серьезных недостатков[2].

В связи с этим, нами в ИМЕТ РАН проводятся исследования по разработке нового процесса селективного извлечения никеля и кобальта из лимонитовых руд на примере руд Буруктальского месторождения. Суть данного процесса заключается в применении обжига в температурной области 400-900°С в восстановительной атмосфере, и последующее атмосферное выщелачивание огарка в области температур 60-95оС слабым раствором серной кислоты для селективного извлечение никеля и кобальта в раствор.

Проведение обжига должно обеспечивать перевод никеля и кобальта из оксидов в металлическое состояние и восстановление оксидов железа до труднорастворимого в слабых растворах серной кислоты магнетита Fe_3O_4. В оптимальных условиях обжига руды и выщелачивания огарка степень извлечения никеля в раствор достигает 87-99%, а кобальта - 80-91%. Удельный расход серной кислоты составляет 100-140 кг/т руды.

Литература
1. Аленичев В.М., Уманский А.Б., Клюшников А.М. Гидрометаллургическая технология переработки окисленных никелевых руд Урала // Вестник Томского Государственного Университета. 2013. №5. С. 170-177
2. Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Хасанов М.Ш., Смирнова В.Б. Кинетика выщелачивания никеля серной кислотой из восстановленной лимонитовой руды Буруктальского месторождения // Цветные металлы. 2018. № 12. С. 27-31

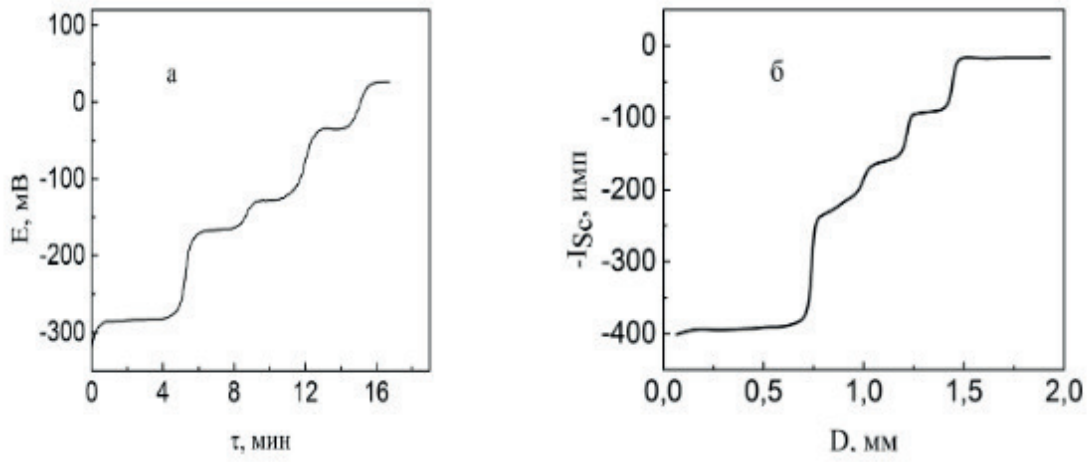
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СКАНДИЯ С АЛЮМИНИЕМ, МЕДЬЮ И СВИНЦОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МУЛЬТИФАЗНЫХ СПЛАВОВ

Шубин А.Б., Бодрова Л.Е., Котенков П.В., Гилев И.О.[a]

Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, Амундсена 101, e-mail: abshubin@gmail.com

Сплавы скандия представляют большой интерес для химии материалов и металлургии благодаря уникальным свойствам, обусловленным образованием интерметаллидных фаз с управляемой структурой[1].

В данном сообщении приведены результаты экспериментального исследования прямого взаимодействия металлического Sc с Al, Cu, Pb при различных условиях. На рисунке (а) представлена временная зависимость электрохимического потенциала E гальванического элемента (L + Pb_5Sc_6) |LiCl-KCl + $ScCl_3$ |Cu-Sc (s) при 893 K. Структуру мультифазных сплавов Cu-Sc изучали по величине SEM-EDX сигнала скандия при линейном сканировании по толщине слоя взаимодействия D (до 2 мм). Кривая интенсивности (б) показана с обратным знаком ($-I_{Sc}$).



Зависимости “потенциал-время” и “координата-интенсивность” демонстрируют четкую взаимную корреляцию. Это позволяет точно идентифицировать области фазовой диаграммы, отвечающие участкам стабилизации электрохимического потенциала, определить термодинамические свойства сплавов.

Литература
1. Riva S., Yusenko K., Jarvis D., Brown S. International Materials Reviews, 2016, 61(3), 203. International Materials Reviews, 61(3), 203.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ NI-CO

Александров А.А., Дашевский В.Я.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, 119334, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: a.a.aleksandrov@gmail.com

Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni-Co, содержащих Cr, Mn, Si, Ti, Al. Определены константы равновесия реакций раскисления изученных расплавов указанными элементами. Рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в сплавах различного состава. Получены концентрационные зависимости растворимости кислорода в изученных сплавах от содержания кобальта и элемента-раскислителя. Определены содержания элементов-раскислителей в точках минимума на кривых растворимости кислорода и соответствующие им минимальные концентрации кислорода. Зависимости концентрации кислорода в расплаве от содержания элемента-раскислителя для расплавов системы Ni-Co различного состава, содержащих Cr, Mn, Si, Ti, Al при 1873 K приведены на рис. 1.

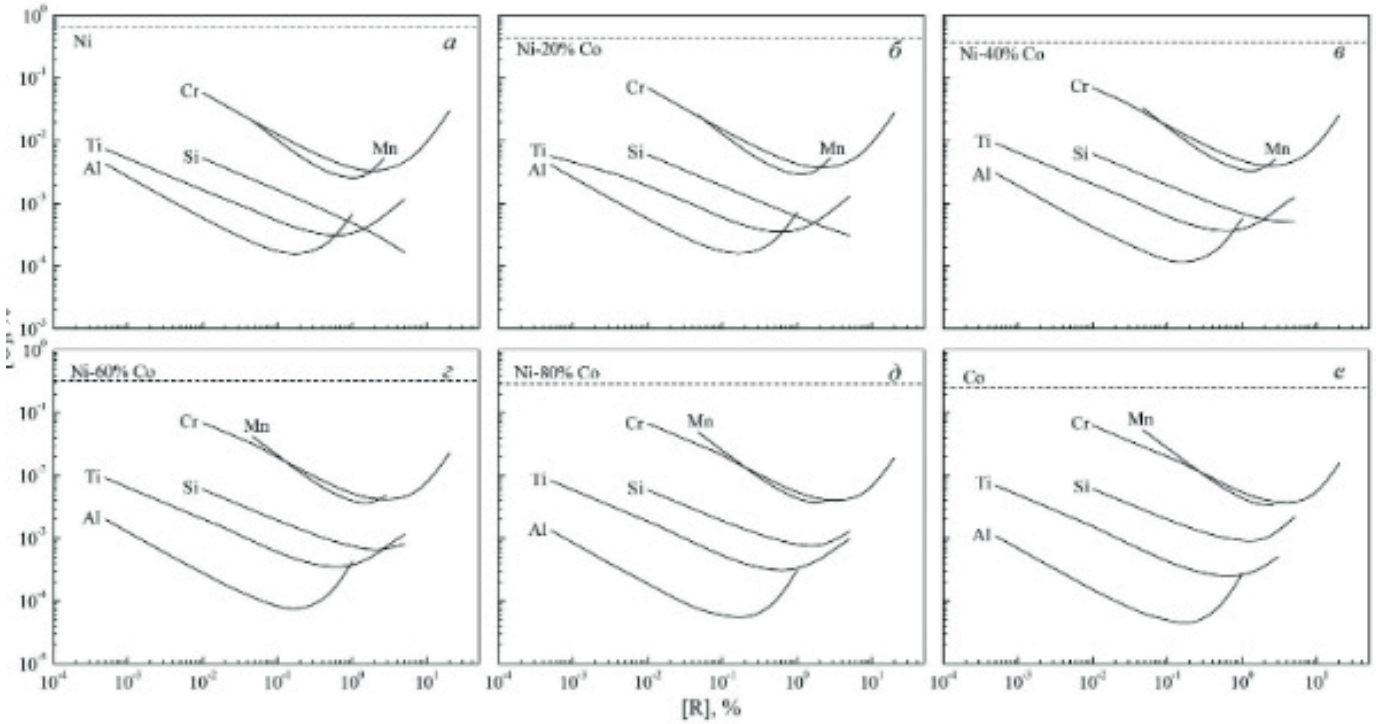


Рисунок 1. Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Ni-Co от содержания элементов-раскислителей (R) при 1873 K

От никеля к кобальту возрастает раскислительная способность алюминия, практически не меняется раскислительная способность титана, незначительно снижается раскислительная способность кремния и хрома, заметно снижается раскислительная способность марганца. Горизонтальными штриховыми линиями показана растворимость кислорода в никель-кобальтовых расплавах данного состава при 1873 K.

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Амежнов А.В., Родионова И.Г.

ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»,
105005, Москва, ул. Радио д. 23/9 стр. 2, e-mail: amejnov@mail.ru

Известно, что коррозионная стойкость углеродистых и низколегированных сталей зависит от ряда факторов, в том числе химического состава стали, характеристик микроструктуры, а также чистоты стали по определенным типам неметаллических включений.

Так с середины 90-х годов прошлого века примерно до 2005-2007 гг. основной причиной снижения коррозионной стойкости сталей в водных средах, являлось повышенное содержание в стали неметаллических включений определенного типа на основе алюминатов кальция. Такие включения, формирующиеся в процессе обработки жидкой стали в ковше при использовании неоптимальных технологических параметров, были названы коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ).

Начиная с середины первого десятилетия 21 века в стали производства различных заводов вместо КАНВ на основе алюминатов кальция были выявлены КАНВ на основе алюминатов магния (алюмомагниевой шпинели) с сульфидной составляющей (из сульфида марганца и кальция). Наиболее вероятной причиной этого было изменение состава футеровки стальковша. Многочисленные исследования показали, что такие неметаллические включения также вызывали ускорение коррозионных процессов, хотя и в меньшей степени, чем КАНВ на основе алюминатов кальция.

В последние годы, появление новых марок сталей, а также совершенствование технологии обработки жидкой стали, включающей комплексное раскисление, вакуумирование и модифицирование неметаллических включений привело к тому, что неметаллические включения на основе алюмомагниевой шпинели в современных сталях имеют более сложный состав, оксидная составляющая таких включений может содержать кальций, магний, алюминий и некоторые другие элементы в разных соотношениях. От соотношений содержания таких элементов зависит коррозионная активность включений и, соответственно, коррозионная стойкость сталей. Таким образом, путем оптимизации сталеплавильной технологии можно в значительной степени повысить коррозионную стойкость сталей без удорожания продукции.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧУГУНА И АЛЮМИНАТНОГО ШЛАКА ПРИ ОДНОСТАДИЙНОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ КРАСНОГО ШЛАМА

Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Олюнина Т.В., Садыхов Г.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: grikar84@mail.ru

Основным отходом алюминиевого производства является красный шлам – нерастворимый тонкодисперсный материал, образующийся на этапе выщелачивания при производстве алюминия[1]. В связи с тем, что эффективные технологические решения по их переработке отсутствуют, шламы накапливаются ежегодно в специальных шламохранилищах, представляя серьезную техногенную угрозу окружающей среде[2].

Целью проводимой работы является разработка одностадийного восстановительного обжига с одновременным получением чугуна и алюминатного шлака.

В результате проведенных исследований были определены оптимальные параметры восстановительного обжига красного шлама, обеспечивающие наиболее полный перевод железа в чугун[3]. Изучено влияние добавок карбонатов натрия и кальция на фазовый состав алюминатного шлака и на разделение металлической и шлаковой фаз. Было установлено, что в оптимальных условиях обжига образуется алюминатный шлак, при щелочно-карбонатном выщелачивании которого степень извлечения алюминия в раствор составляет более 75%. Неполное извлечение алюминия связано с образованием сложных алюмосиликатов кальция, в основном – геленита.

Литература
Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
Огородникова Е.Н., Николаева С.К. Красный шлам, вопросы хранения и использования // Сб. тр. научно-практической конференции «Инженерно-геологические задачи современности и методы их решения», г. Москва, 2017. - 284-288 с.
Anisonyan K.G., Kopyev D.Yu., Goncharov K.V., Sadykov G.B. An investigation of a single-stage red mud reduction roasting process with the cast iron and aluminate slag production // Non-ferrous metals. 2018. V.44. - 18-23 pp.

Исследование выполняется за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10414).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ НАНОФАЗ С ПРИМЕСЯМИ ПАВ В РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА И ВЛИЯНИЕ НА КАПИЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА

Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: AnuchkinSN@yandex.ru, burtsev@imet.ac.ru

Одним из направлений развития физикохимии металлических расплавов триады железа является использование наночастиц тугоплавких фаз (НЧТФ) в жидком металле как в виде реагентов для рафинирования расплава от ПАВ, так и в виде инокуляторов, влияющих на процесс кристаллизации и структуру твердого металла. В связи с этим ранее1 предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о гетерофазном взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим образованием гипотетических ансамблей Ме+(НЧТФ-ПАВ) и их удалением из металла на границу раздела фаз Ме-газ/ керамика/шлак.

Исследовали гетерофазное взаимодействие наночастиц Al_2O_3, MgO, TiN, $MgAl_2O_4$, SiC, TiN, TiCNO с ПАВ (S, Cu, Sn, Sb) в модельных расплавах Fe-ПАВ и промышленных сплавах. Показали, что на степень удаления ПАВ ($\alpha_{ПАВ}$) оказывают влияние лиофильные и лиофобные свойства контакта, состав и размер НЧТФ, концентрация в расплаве и кинетика взаимодействия с ПАВ. Обработка временных зависимостей удаления ПАВ удовлетворительно описывается полиноминальными функциями второй степени со значениями минимального экстремума для систем: Fe-S – α_S = 33,8 отн.%; Fe-Sn – α_{Sn} = 23,3 отн.%; Fe-Sb – α_{Sb} = 30,3 отн. %; Fe-Cu – α_{Cu} = 16,8 отн.%. Методом большой капли изучили влияние НЧТФ на капиллярные свойства расплавов и показали, что, во-первых, значения σ расплавов без НЧТФ, как привило, выше, чем с добавками. Во-вторых, значения $\partial\sigma/\partial T$ изменяются с инверсией величин. В-третьих, степень разрыхленности расплавов, как привило, больше при введении в металл НЧТФ. Исследовали удаление ПАВ из сталей типа 12Х18Н10Т производства АО «Металлургический завод «Электросталь» и в лабораторных условиях показали, что после ввода НЧТФ значения αCu составляли до 23 отн.% в зависимости от времени пребывания НЧТФ в расплаве (240-1200 с.) и их концентрации (0,06-0,18 мас. %).

Литература
1. Анучкин. С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Серов Г.В. Физика и химия обработки материалов, 2009, 6, 78-85.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00

СОВМЕСТНАЯ ОБРАБОТКА ХРОМОВЫХ РУД МИКРОВОЛНОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ И КИСЛОТАМИ

Арутюнян Л.Р.,[а] Манукян А.В.,[б] Арутюнян Р.С.[а]

[а]*Факультет Химии, Ереванский государственный университет, А. Манукян 1, 0025 Ереван, Армения,*
e-mail: lusinehar@ysu.am
[б]*Лернаметалургиаи Институт ЗАО, Ханджян 19, 0010, Ереван, Армения*

Обработка руд микроволновым облучением с целью максимальной экстракции металлов одно из широко применяемых и экологически безопасных методов. Совместное применение микроволнового облучения и химической обработки руд делает добычу металлов наиболее эффективным.[1,2]

Установлены оптимальные условия для получения хрома из руд месторождения Шоржа, Армения. Обработка руд для получения хрома отдельными кислотами, а также смесью HNO_3 и H_2SO_4, HCl и H_2SO_4, $HClO_4$ и HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4, оказалось не эффективным. Наилучшие результаты были получены при совместном применении H_2SO_4 и $HClO_4$.

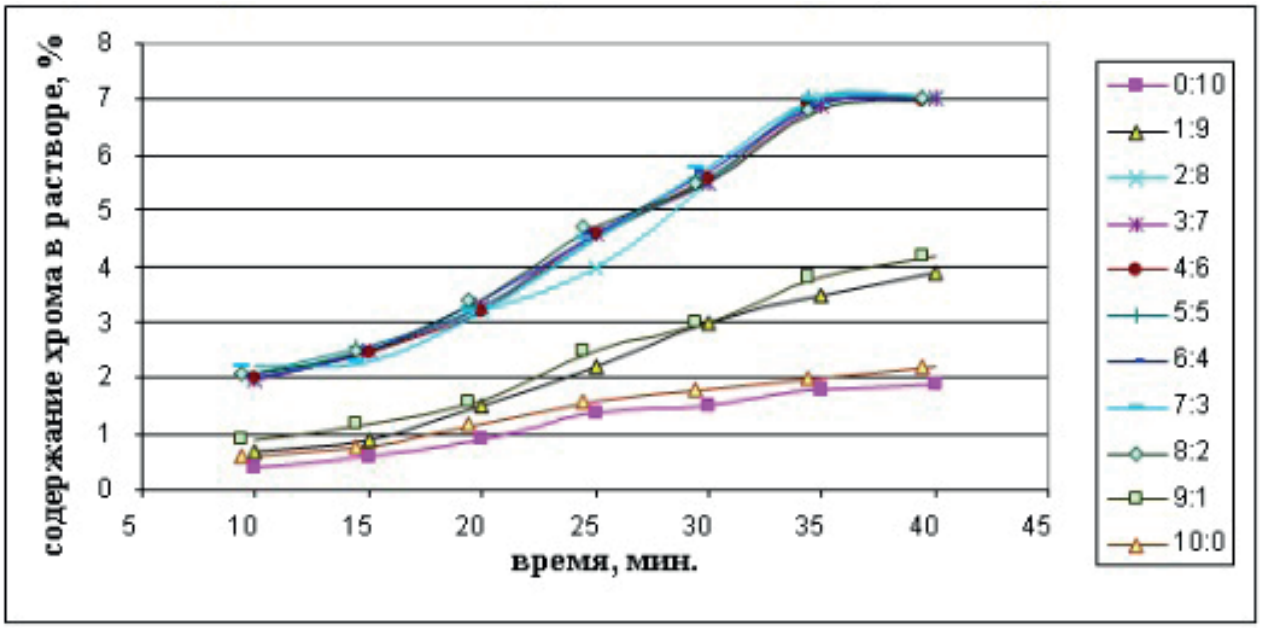


Рисунок 1. Зависимость содержания хрома в растворе от времени разложения руды.
Цифры справа обозначают соотношение объемов (мл) H_2SO_4 и $HClO_4$.

Экспериментально установлено, что максимальное разложение руды наблюдается при 503 K после 35 мин., при мощности нагрева 700 Вт и при соотношениях V_{H2SO4}:V_{HClO4} - 2 : 8; 3 : 7; 4 : 6; 5 : 5; 6 : 4; 7 : 3; 8 : 2 (Рис. 1).

Литература
1. Koleini S.M.J., Barani K. Microwave Heating Applications in Mineral Processing. In: The Development and Application of Microwave Heating. INTECH, 2012, Chapter 4, 79-104.
2. Badalyan H.G., Manukyan A.V., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. Proceedings of YSU (Chemistry and Biology), 2017, 51, 75.

ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОРИСТЫХ ЧУГУНОВ

Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Уполовникова А.Г.

Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101,
e-mail: babenko251@gmail.com

В условиях ограниченных запасов месторождений высококачественных железных руд и наличия огромных залежей железорудного сырья с повышенным содержанием фосфора возникает необходимость его вовлечения в процессы производства чугуна и стали. 0собенности химического состава фосфористых чугунов, необходимость расширения марочного состава стали и постоянно растущие требования к ее качеству требуют проведения специальных фундаментальных исследований, направленных на разработку физико-химических и технологических основ производства высокопрочных конструкционных сталей. На основании теоретических и экспериментальных исследований физико-химических особенностей окислительных процессов и процессов шлакообразования при переработки фосфористых чугунов и физико-химических свойств шлаков системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$, формируемых на установках ковш-печь (УКП), разработаны физико-химические основы глубокой дефосфорации чугуна в конвертере и процессов прямого микролегирования стали бором, совмещенных с десульфурацией металла, под основными борсодержащими шлаками на УКП. Разработанная технология обеспечивает улучшение технологических и технико-экономических показателей передела фосфористых чугунов в конвертерах, содержание бора на уровне 0,001-0,008% и серы 0,004-0,014% в исследуемых марках стали, сокращение расхода марганцевых ферросплавов на 0,3-0,6 кг/т стали, формирование мелкозернистой структуры и высокие прочностные свойства металлопроката конструкционных сталей широкого марочного состава. В частности, прочностные свойства металлопроката трубной стали марки 17Г1С, содержащей 1,4% марганца, 0,014% фосфора, 0,006% бора и 0,003% серы соответствовали без термообработки классу прочности Х 80.

Литература
Теория и технология передела фосфористых чугунов в кислородных конвертерах/Бабенко А.А., Смирнов Л.А.-Новосибирск: Академиздат, 2018.-244с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИМЕТ УрО РАН и РФФИ проект № 19-08-00825.

ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ ЛОМА СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Барбин Н.М.[а,б], Барбина Т.М.[в]

[а]Уральский институт ГПС МЧС России,
620062, Екатеринбург,ул. Мира, 22
[б]Уральский государственный аграрный университет,
620075, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42
e-mail: NMBarbin@mail.ru
[в]Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28

При пирометаллургической переработке лома свинцовых аккумуляторов в основном получают свинец марок С2 и С1.

Серьезные экологические проблемы, с которыми связаны пирометаллургические методы переработки вторичного свинецсодержащего сырья, привели к развитию различных технологических схем, включающих гидрометаллургические операции. Ранее нами рассматривалось получение металлического свинца из различных техногенных свинцовых отходов путем электролиза карбонатного расплава[1-3]. Для повышения чистоты металлического свинца в данной работе предложена комбинированная технология.

Она включает следующие стадии:

1. Гидрохимическое получение хлорида свинца из сульфатно-оксидной пасты отработанных аккумуляторов.
2. Полученный хлорид свинца подвергали дополнительной очистке хлорированием расплавленного PbCl2.
3. Электролиз расплавленного хлорида свинца.

Выход свинца по току достигал 98 %. Изменения температуры в интервале 521–526 °С, катодной плотности тока в интервале 0,6–1,0 А/см^2 и анодной плотности тока в интервале 0,24–0,40 А/см^2 не оказывали влияние на выход свинца по току. Полученный свинец по содержанию примесей близок к свинцу высокой чистоты марки С00 по ГОСТ 22861-93. Увеличение величины тока электролиза не влияло на содержание примесей в свинце. Основными примесями являлись Zn, Bi, Sb, Fe, их содержание определялось в пределах $(1–6)\cdot10^{-4}$ мас.%. Содержание остальных примесей находилось в интервале $(1–8)\cdot10^{-5}$ мас.%.

Литература
1. Барбин Н.М., Барбина Т.М. Металлург, 2017, 5, 70.
2. Барбин Н.М., Барбина Т.М. Металлург, 2016, 8, 111.
3. Барбин Н.М., Барбина Т.М. Электрометаллургия, 2017, 2, 31.

О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТА

Балашова О.М.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский проспект 4,
e-mail: Olyabalashova@yandex.ru

Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов является приоритетной задачей модернизации промышленного комплекса России. Для этого необходимо начинать разрабатывать новые месторождения, осваивать переработку новых видов сырья и внедрять комплексные технологии.

Эвдиалитовые руды Ловозерского массива являют собой практически неограниченные запасы циркония, ниобия, титана, РЗМ, марганца. Содержание РЗМ в эвдиалите достигает 4,0 %, превышая их содержание в лопарите и апатите.

С целью комплексной переработки эвдиалита изучено влияние концентрации серной кислоты и добавки сульфата аммония (% от массы эвдиалитового концентрата) на извлечение и распределение ценных компонентов эвдиалита (Zr, Nb, Mn, РЗМ и др.) между раствором и осадком.

Установлены условия извлечения в раствор циркония, ниобия и марганца при полной очистке раствора от кремния. При этом 90% РЗМ концентрируются в кремнеземистом осадке (рис 1). Далее возможно извлечение марганца, циркония и ниобия из раствора, РЗМ из кремнеземистого осадка.

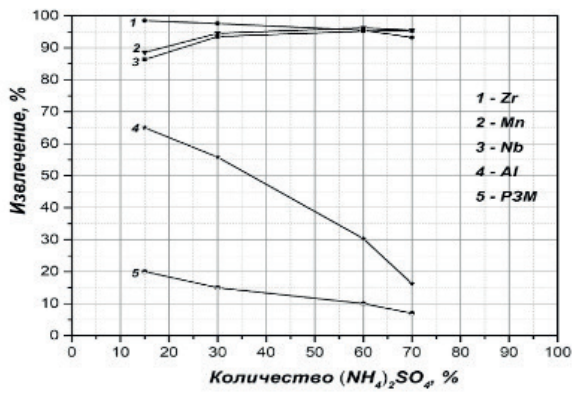


Рисунок 1 – Влияние количества сульфата аммония на извлечение Zr, Nb, РЗМ, Al и Mn

ДВУХ СТАДИЙНОЕ СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПИРРОТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Больших А.О., Цыбин О.И., Больших М.А., Кузнецова О.Г., Севостьянов М.А., Левин А.М.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: artem.bolshih@mail.ru

Предлагается прогрессивная, двух стадийная технологическая схема переработки пирротиновых концентратов и других видов бедного медно-никелевого сырья.

Проведены лабораторные исследования двух стадийного сернокислотного выщелачивания малоникелевого пирротинового промпродукта комбината «ГМК «Норильский никель» с гидролитической очисткой оборотного раствора от растворившегося железа[1,2]. Применение автоклавной гидролитической очистки растворов от сульфатов железа, как самостоятельной операции, после первой стадии выщелачивания пирротинового промпродукта, в атмосферных условиях, позволяет вывести из процесса накопленное в растворе железо, не затрагивая сульфидную, твёрдую часть пульпы[3]. Получен окисленный железистый кек с минимальным содержанием цветных и платиновых металлов и серосульфидный концентрат. Выщелачивание, оставшейся сульфидной части пирротина, проводится на второй стадии чистым раствором, подкреплённым серной кислотой, после отделения оксидного железистого кека[4].

Показано, что за полный цикл, две стадии выщелачивается до 60% промпродукта и только 40 % остаётся в виде серосульфидного концентрата содержащего 60-65 % элементарной серы.

Литература
1. Китай А.Г., Брюквин В.А., Дьяченко В.Т., Больших А.О., Корнеев В.А. «Цветные металлы»2011 8/9 с. 125
2. Больших А.О., XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 2017, 430
3. Дьяченко В.Т., Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Макаренкова Т.А., Китай А.Г., Больших А.О. Металлы, 2012, 4, 11
4. Дьяченко В.Т., Брюквин В.А., Китай А.Г., Больших А.О. Андрушкевич В.А. Цветные металлы 2011, 5, 14

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00

АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ, РАСКИСЛЕННЫХ ЭЛЕМЕНТАМИ IIIA ПЕРИОДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА, ПРИ P_{AR}=0,1 МПА

Бурцев В.Т., Анучкин С.Н.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: burtsev@imet.ac.ru

Существенное улучшение служебных свойств новейших никелевых сплавов для лопаток ГТД реализуется за счет получения в них наноструктурированного состояния металла[1]. Для этого расплав рафинируют, раскисляют и микролегируют ЩЗМ и РЗМ в вакуумной индукционной печи (ВИП) с целью снижения концентраций вредных примесей (кислорода, азота и др.) менее 0,001 мас. % каждой, чтобы обеспечить реагирование финишных РЗМ с минимизацией образования неметаллических включений и создание необходимых условий для наноструктурирования.

Кислород всегда присутствует в металле с момента появления жидкой ванны при плавлении шихты в ВИП. Поэтому необходим контроль этого элемента по всему циклу получения материала. Методом мгновенного фиксирования ЭДС с использованием сертифицированных датчиков “Celox II Standart” исследовали $a_{[O]}$ в расплавах Ni-O при раскислении Mg, Al, Y и РЗМ (La, Ce, Pr, Dy) до 0,2 мас. % каждого при 1560 ºС и описали изменения $a_{[O]}$ от концентраций раскислителей логарифмическими зависимостями. При раскислении Mg, Al, Y (0,1 мас. % каждого) рассчитали значения $a_{[O]}$ и показали рост раскислительной способности Mg в 5,4 раза, Y в 3 раза по сравнению с раскислительной способностью Al. При введении в металл (La, Ce, Pr, Dy (0,1 мас. % каждого)) рассчитали значения $a_{[O]}$ и показали изменение (увеличение) раскислительной способности La в 0,95 раза, Ce в 8,4 раза, Pr в 4,2 раза, Dy в 6,1 раза по сравнению с раскислительной способностью Al, что может быть использовано для определения количества и порядка введения РЗМ в расплавы никеля.

Литература
1.Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование. – М.: ВИАМ, 2016. – 351с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-08-00461 а.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА ОБЕСЩЕЛОЧЕННОГО КРАСНОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА

Валеев Д.В.,[а] Зиновеев Д.В.,[а] Варнавская А.Д.[б]

[а]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49 e-mail: dvaleev@imet.ac.ru
[б]РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9

Проведены исследования по плавке обесщелоченного красного шлама Уральского алюминиевого завода с восстановителем (углерод). С помощью программы FactSage v.7.1 осуществлен термодинамический расчет системы в интервале температур 1300-1800 °С. Состав шлама был пересчитан на 5 компонентов: Al_2O_3-CaO-SiO_2-TiO_2-FeO с учетом практически полного восстановления железосодержащих фаз в процессе плавки. Ликвидус исходного шлама находился при Т = 1600 °С. С целью снижения температуры плавления использовали флюсы: CaO и SiO_2.

Эксперименты по плавке красного шлама проводили при Т = 1500, 1550, 1600, 1650, 1750 °С и выдержке 10-30 минут в печи Таммана. Красный шлам смешивался с углеродом в количестве 10 мас.% от исходной массы красного шлама и загружался в графитовые тигли. Флюсы добавляли в следующем количестве: 5-15 мас.% CaO и 3-15 мас.% SiO_2. Эксперименты показали, что при использовании 7,5 мас.% CaO и 6, 9 мас.% SiO_2 происходит образование больших капель металла, однако, из-за высокой вязкости расплава, капли не коагулируются в один слиток и не осаждаются на дно тигля. Увеличение температуры процесса с 1500 до 1600 °С не повлияло на снижение вязкости расплава. Наилучший результат был получен при плавке без флюсов при температуре 1650-1750 °С.

Результаты экспериментов показали, что добавки оксидов кальция и кремния вероятно повышают поверхностное натяжение на границе металл-шлак, а также вязкость шлака, что не позволяет полностью пройти процесс коагуляции металла и его осаждения на дно тигля. Показано, что сильный перегрев шлака выше температуры плавления на 100-200 °С позволило снизить поверхностное натяжение и вязкость шлакового расплава, что привело к полному разделению металла от шлака.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН №39 - №АААА-А18-118031690039-9.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ ХЛОРНЫМ СПОСОБОМ

Ветчинкина Т.Н.

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской Академии Наук
119334, Москва, Ленинский проспект 49
e-mail: tvetchinkina@yandex.ru

В качестве каолинового сырья использовались отходы угледобычи и углеобогащения с углеразреза «Богатырь» Экибастузского месторождения. Минеральный состав отходов представлен, в %: 83-85 каолинитом, 10-12 кварцем, 1,0-1.5 сидеритом, 0,2-2,0 пиритом и 1-3 альбитом и кальцитом. Количество восстановителя, равномерно распределенного во всем объеме углистой породы и необходимого для хлорирования, изменялось от 14 до 26% . Изменение восстановителя от 80 до 160% от стехиометрии приводит к возрастанию степени хлорирования оксидов алюминия, кремния и железа. Однако, при получении хлорида алюминия практический интерес представляют условия преимущественного хлорирования оксида алюминия углистой породы. С целью получения чернового глинозема, содержащего Fe_2O_3 = 1,5-2,5% и SiO_2 = 0,5-0,9 проводили кислотное обогащение породы. Оптимальная концентрация кислот определена для H_2SO_4 – 26%, HCl – 20%, HNO_3 – 40%. Полученный черновой глинозем, направляется на хлорирование при 800-9000С в присутствии восстановителя – нефтяного кокса. Несмотря на общую морфологию процесса образования оксида алюминия при разложении исследуемых кристаллогидратов, формирование фазового состава Al_2O_3 происходит при разных температурах с разной скоростью и в зависимости от природы исходного вещества. Реакционная способность к хлору Al_2O_3 возрастает в ряду: нитрат→хлорид→сульфат и степень хлорирования последнего достигает 98-98,7%[1]. По результатам выполненных исследований предложена технологическая схема производства алюминия хлорным способом, основные этапы которой следующие: (1-й)- кислотное обогащение минеральной части углистой породы, позволяющее практически полностью удалить кремнезем и направить его на производство цемента; (2-й)- кристаллогидраты солей алюминия после термического разложения направляются на хлорирование в печах кипящего слоя; (3-й)- электролиз очищенного расплава хлорида алюминия[2].

Литература
1. Ветчинкина Т.Н. Химическая технология. – 2009. - № 6. – С. 342-349.
2. Ветчинкина Т.Н. Технология металлов. – 2009. - № 8. – С. 9-14.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

КОМПЛЕКСНЫЙ ЩЕЛОЧНО-ХЛОРНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВ

Ветчинкина Т.Н., Тужилин А.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: tvetchinkina@yandex.ru

Нефелины – один из наиболее перспективных видов небокситового алюминийсодержащего сырья. Непосредственное хлорирование нефелина неэффективно. Предложенный щелочно-хлорный способ переработки нефелинового концентрата Кольского полуострова предусматривает спекание нефелина с известняком по обычной щелочной технологии. Образующийся при выщелачивании спека белитовый шлам после промывки поступает на производство цемента. Гидроксид алюминия, полученный по способу Байера и выделенный карбонизацией из необескремненных алюминатных растворов при температурах > 60 ^{0}C, представлен, в основном, гиббситом, а при 40 ^{0}C – байеритом[1]. Основное различие в реакционной способности по отношению к хлору байеритовой и гиббситовой структур $Al(OH)_3$ состоит в формировании при одних и тех же температурах термообработки различных модификаций оксида алюминия. Состав фаз структурных модификаций Al_2O_3 и их количество зависит от условий получения исходного $Al(OH)_3$. Содовые растворы, образующиеся при карбонизации, идут на получение соды, поташа и галлия, а $Al(OH)_3$, содержащий 2,0-2,5% масс. гидроалюмосиликата натрия подвергается прокалке при 700 ^{0}C с получением чернового глинозема. Хлорирование его проводится в печах кипящего слоя при 800-900 ^{0}C в присутствии восстановителя - нефтяного кокса. Степень хлорирования оксида алюминия в условиях кипящего слоя достигает 94, 2%. При этом снижается пылеунос за счет образования эвтектического соединения $NaAlCl_4$, с температурой плавления ~164 ^{0}C. Образующаяся диспергированная фаза расплава $NaCl\text{-}AlCl_3$, которая находится в реакционной зоне аппарата кипящего слоя, адсорбирует частицы алюминия, уносимые газовым потоком. За счет этого увеличивается время нахождения Al_2O_3 в кипящем слое и создает условия для снижения потерь с пылью и увеличения степени хлорирования[2].

Литература
1. Ветчинкина Т.Н. Перспективные материалы, 2018, 2, 60-71.
2. Ветчинкина Т.Н., Лайнер Ю.А., Тужилин А.С., Асташов А.Г. Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов.- М.: Интерконтакт Наука, 2018.- С. 556-569.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

СОРБЦИЯ ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) КАТИОНИТОМ КУ-2-8

Волчкова Е.В., Филинова А.С.

МИРЭА- Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Москва, Проспект Вернадского, 86
e-mail: volchkovaev@bk.ru

Тиомочевинные комплексы Pd(II) встречаются в процессах элюирования и реэкстракции, а также в аналитической практике этого элемента. В условиях избытка тиомочевины (Thio) в таких растворах существует устойчивый катионный комплекс $[Pd(Thio)_4]^{2+}$. В отличие от анионных комплексов, сорбция катионных комплексов Pd(II) изучена в гораздо меньшей степени, поэтому нам представилось целесообразным исследовать закономерности сорбции $[Pd(Thio)_4]^{2+}$ - ионов катионитом КУ-2-8.

Сорбцию в статических условиях проводили в стеклянных пробирках при комнатной температуре, перемешивание осуществляли вручную, исходным соединением служил $[Pd(Thio)_4]Cl_2$. Концентрация ионов Pd(II) в исходных растворах варьировалась от 2,0·10-3 до 1,3·10-2 моль/л, CHCl = 0,01 - 6 М, масса сорбента (msorb) – 0,05±0,0005 г., объем раствора – 10 мл.

Сорбент характеризуется медленной кинетикой установления постоянных значений сорбции – 2 суток, однако при этом проявляет высокую статическую емкость равную 3,18 ммоль/г. Отмечено, что рост CHCl приводит к существенному снижению значений емкости (до 0,08 ммоль/г в 6 М HCl). В процессе сорбции фаза сорбента окрашивается в ярко-оранжевый цвет. В ИК спектре сорбента с сорбатом присутствую полосы поглощения характерные для $[Pd(Thio)_4]^{2+}$ – иона. Свободная Thio в фильтрате в условиях количественной сорбции Pd(II) не обнаружена, что указывает на сохранение всех 4 молекул Thio в сорбате. Совокупность полученных данных, а также сопоставление ИК спектров $[Pd(Thio)_4]Cl_2$, сорбента и сорбента с сорбатом, свидетельствуют о катионообменной сорбции катионов $[Pd(Thio)_4]^{2+}$. Однако, наблюдаются трудности десорбции Pd(II). Это, по-видимому, объясняется наличием водородных связей между водородами амидных групп лиганда и кислородов сульфогрупп сорбента, приводящих к прочному удерживанию сорбата в фазе сорбента. В результате термолиза фазы сорбента, насыщенной ионами Pd(II), на воздухе получены пористые черные гранулы, в которых сохраняется исходная морфология сорбента, фазовый состав: Pd (*Fm3m*), PdO (*Pn2*). Данные гранулы могут представлять интерес в качестве каталитических материалов.

Исследования образцов проводились с использованием оборудования ЦКП МИРЭА-Российский технологический университет

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УРОВЕНЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЁРДОГО ПОРОШКОВОГО СПЛАВА FE-24%CR-15CO-1,5TI-3MO

Вомпе Т.А., Миляев И.М.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, 119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: tvompe@imet.ac.ru

Свойства магнитотвёрдых материалов тройных сплавов Fe-Cr-Co основаны на высоком атомном моменте сплава Fe-Co и области расслоения, возникающей при добавлении Cr.[1] Изучение этих материалов ведется не только для фундаментальных, но и для прикладных исследований. Благодаря хорошей пластичности после закалки и магнитным свойствам, которые сопоставимы с аналогичными свойствами литых магнитов Al-Ni-Co, сплав Fe-Cr-Co является важным магнитным материалом для различных применений.[2]

В работе были исследованы магнитные свойства порошкового сплава Fe-24%Cr-15Co-1,5Ti-3Mo (масс. %). Термическая обработка включала две ступени непрерывного охлаждения с контролируемой скоростью выше области расслоения α1+α2. Была определена и изучена оптимальная скорость охлаждения для первой ступени (рисунок 1).

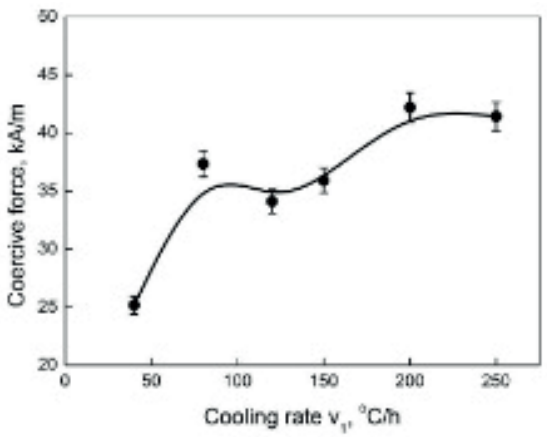


Рисунок 1. Зависимость магнитные свойств сплава от скорости охлаждения

Для сплава Fe-24%Cr-15Co-1,5Ti-3Mo после охлаждения со скоростью 200 °C/ч были достигнуты следующие магнитные свойства: B_r = 1,2 Тл, H_c = 42,2 кА/м, $(BH)_{max}$ = 31,2 кДж/м^3.

Литература
1. Harada H., Müller M., Warlimont H. Magnetic Materials. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Part 4, 2005, pp. 755-815
2. Milyaev, I.M., Ostanin, S.Y., Shumei, C. et al. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018, 82: 924

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ КОЛЕБАНИЙ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Ермаков Д.С.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
301665, Новомосковск, ул. Дружбы 8,
e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Обычно процесс жидкостной экстракции проводят в эмульсии и для ее получения используют различные устройства. Недостаток такого проведения процесса состоит в усложнении аппаратурного оформления, повышенном расходе энергии, затрачиваемой сначала на диспергирование, а затем на расслаивание. Нередко образуются стойкие эмульсии, обуславливающие замедленное расслаивание, унос экстрагента, ограничивая производительность оборудования. Проведение экстракции в доэмульсионном режиме позволяет избавиться от этих затруднений, но при этом, ввиду меньшей межфазной поверхности, ниже скорость экстракции. Повысить скорость экстракции можно путем умеренного локального механического воздействия на межфазный слой, сохраняя при этом межфазную поверхность неразрывной.

Целью работы явилось установление влияния локальных механических колебаний в межфазном слое экстракционной системы на скорость процесса.

Воздействие осуществляется виброэлементом, помещаемым на межфазную поверхность и приводимого в действие электромагнитным вибратором.

Установлено существование резонансной частоты, при которой локальное воздействие на межфазный слой приводит к повышению скорости экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) в 3-4 раза. Эффект влияния зависит от природы РЗЭ, экстракционного реагента и разбавителя. Для статичной системы величина эффекта выше, чем для проточной системы. Движущиеся потоки жидкостей способствуют уносу межфазных образований в органическую фазу, что приводит к повышению обновления межфазной поверхности и меньшей величине эффекта интенсификации.

С течением времени зависимость эффекта интенсификации от времени проходит через минимум. Появление экстремальной точки обусловлено накоплением солей РЗЭ в межфазном слое. Изучено влияние начальных концентраций РЗЭ и экстрагента на величину достигаемого эффекта интенсификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00194.

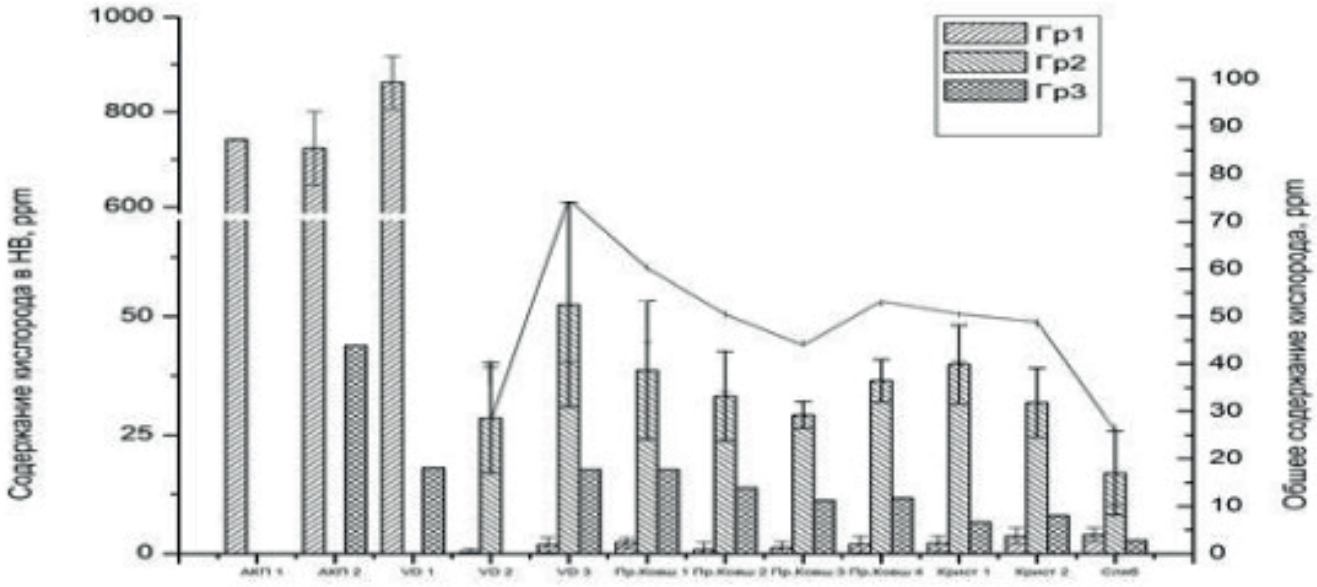
АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ И РАЗЛИВКИ IF СТАЛИ

Горкуша Д.В.,[a,b] Морозов А.О.,[a,b] Бикин К.Б.,[c] Комолова О.А.,[a,b]
Григоровича К.В.,[b] Краснов А.В.[c]

[a]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательскийтехнологический университет „МИСиС"» (НИТУ «МИСиС»),
119049 Москва, Ленинский проспект, 4,
e-mail: morozov-morozov.an@yandex.ru
[b]Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН,
119334 Москва, Ленинский проспект 49
[c]ПАО «Северсталь», 162608, Череповец, ул. Мира, 30

К современной листовой стали для глубокой вытяжки предъявляют высокие требования к пластическим характеристикам и прочности готового металла. Неметаллические включения существенно влияют на свойства готового проката, образуя различные поверхностные и внутренние дефекты снижают.

В работе проведен анализ паспортов плавок и отобраны пробы металла на этапах выплавки, внепечной обработки и разливки. С использованием методов оптической и электронной микроскопии и фракционного газового анализа показана динамика изменения содержания основных типов неметаллических включений в пробах на различных технологических этапах и их трансформация.



Выделены три основные группы неметаллических включений 1 – силикаты, гр 2- алюминаты, гр3 - шпинели. Результаты исследования показали возможности совершенствования технологии с целью повышения технико-экономических показателей и качества продукции.

ВСКРЫТИЕ ВИСМУТОТАНТАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Громов П.Б., Муждабаева М.А., Копкова Е.К.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Академгородок 26а,
e-mail: gromov@chemy.kolasc.net.ru

Ранее авторами была изучена возможность применения сольвометаллургического метода для коллективного извлечения ниобия и тантала из перовскита Африкандского месторождения, лопарита Ловозерского месторождения, плюмбомикролита Плоскогорского амазонитового месторождения и пирохлора Белозиминского месторождения. В данной работе приведены результаты исследования технологии переработки висмутотанталитового концентрата (ВТК) с получением тантала, ниобия и висмута.

Содержание основных элементов в пробах ВТК составляет, мас.%: Ta_2O_5 – 35.5; Bi_2O_3 – 43.8, Nb_2O_5 – 5.1. Показана возможность извлечения ниобия и тантала при низкотемпературном разложении висмутотанталитового концентрата фтороводородной кислотой или смесью фтороводородной и серной кислот. Процесс протекает без внешнего подогрева за счет тепла экзотермической химической реакции. Определены условия эффективного разложения ВТК, обеспечивающие высокое извлечение ниобия и тантала на уровне 97-99 % с достижением суммарной концентрации в растворе не менее 160-190 г/л. При взаимодействии ВТК как с фтороводородной кислотой, так и со смешанным кислотным реагентом естественные радионуклиды U(IV) и ThO_2 практически полностью выделяются в виде малорастворимых фтористых соединений и концентрируются в нерастворимом висмутофторидном кеке.

В качестве альтернативного способа, показана возможность коллективного извлечения ниобия и тантала при неводном низкотемпературном разложении висмутотанталитового концентрата н-октанольным фтороводородным экстрактом (сольвопроцесс). Прямое извлечение ниобия и тантала в экстракт за одну ступень превышает 99%[1]. Висмут концентрируется в нерастворимом фторидном кеке и после сульфатизации кека и последующего растворения в азотной кислоте выделяется в виде концентрированного раствор нитрата висмута.

Литература
1. Копкова Е.К., Муждабаева М.А., Кузнецов В.Я., Громов П.Б. Химическая технология. 2019, 3, 104.

РАСТВОРИМОСТЬ СИСТЕМЫ NA,CA||SO4,CO3-H2O ПРИ 50°C

Жумаев М.Т., Солиев Л., Махмадов Х.Р., Усмонов М.Б.

Таджикский государственный педагогический Университет им. С. Айни,
Республика Таджикистан, 733740 Душанбе, пр-т Рудаки, 121
e-mail: Jumaev_m@bk.ru, Soliev.lutfullo@yandex.com

Методом растворимости исследована система Na,Ca||SO_4,CO_3–H_2O при 50°C с целью определения концентрационных параметров положения ее геометрических образов и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз. Опыты проводили согласно методу донасыщения [1]. Установление равновесия определялось по неизменности фазового состава осадков в течение 50-100 часов. Результаты кристаллооптического анализа равновесных твердых фаз (микрофотографии), состав насыщенных растворов, характеризующих равновесия на дивариантных полях, моновариантных кривых и нонвариантных точках а также сама диаграмма растворимости системы представлены в [2]. В таблице приведены только составы насыщенных растворов, характерных для нонвариантных точек четырехкомпонентного уровня.

Таблица. Растворимость системы Na,Ca||SO_4,CO_3–H_2O в нонвариантных точках при 50°C

Состав жидкой фазы, мас. %					Фазовый состав осадков
Na_2SO_4	$CaSO_4$	Na_2CO_3	$CaCO_3$	H_2O	
1.52	0.14	3.74	–	94.6	Те+Бр+Гб
3.71	–	13.98	0.003	82.30	Сх1+Бр+Пр
8.92	0.16	–	0.004	90.91	Гп+Сц+Гб
–	0.13	2.77	0.004	97.09	Сц+Пр+Гб
6.17	–	9.01	0.006	84.81	Гб+Бр+Пр

Литература
1. Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 6. С. 568.
2. Soliev L., Dzumaev M.T., Makhmadov Kh. Russian Journal of inorganic chemistry, 2019, vol.64, № 2, pp. 270-276. DOI: 10.1134/S0036023619020207

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ

Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 301665, Новомосковск, ул. Дружбы 8, e-mail: VIZhuravlev@nirhtu.ru

Сплавы щелочноземельных металлов, щ.з.м., (Me – Ca, Sr, Ba) получают электролизом солевых расплавов на жидких металлических катодах – Ml. В качестве Ml рассматриваются легкоплавкие цветные металлы II – IV групп Периодической системы. Их эффективность определяется избыточными термодинамическими характеристиками щ.з.м. ($\Delta\overline{H}^{ex}_{Me(Ml)}$, $\Delta\overline{St}^{ex}_{Me(Ml)}$) в сплавах Me(Ml). Значения $\Delta\overline{H}^{ex}_{Me(Ml)}$ полученные для щ.з.м. в разбавленных сплавах Al, Cd, Zn, Sn составляют -(90-180) кДж/моль, что свидетельствует об ионно-металлической природе связи. При этом в разбавленных сплавах щ.з.м. образуются устойчивые микрогруппировки, МГ, состава $MeMl_\nu$. По методикам, использованным для описания сплавов редкоземельных металлов[1], получена зависимость вида $-\Delta\overline{H}^{ex}_{Me(Ml)}=f(\Delta k,\bar{r}_m)$ для сплавов щ.з.м. Установлено, что $\Delta\overline{H}^{ex}_{Me(Ml)}$ закономерно возрастает с увеличением разности относительных электрооотрицательностей Ml и Me (Δk) и их приведенных радиусов[1] ($\bar{r}_m$). Показано, что значения $\Delta\overline{St}^{ex}_{Me(Ml)}$ определяются для всех сплавов щ.з.м. равными –(5,2 ± 0,2)·(ν+1). Значения избыточных величин $\Delta\overline{H}^{ex}_{Me(Ml)}$ и $\Delta\overline{St}^{ex}_{Me(Ml)}$, полученные экспериментально для щ.з.м. в сплавах с галлием хорошо согласуются с прогнозным расчетом. Это дает основание для прогнозирования избыточных парциальных молярных термодинамических характеристик Ca, Sr, Ba в неисследованных сплавах, в том числе при ограниченности использования экспериментальных методов. Состав МГ (величина ν) в разбавленном сплаве Me(Ml) отвечает, как правило, составу ближайшего интерметаллического соединения на диаграмме состояния системы Ml-Me. Таким образом, при 973 К, можно считать, что $\Delta\overline{St}^{ex}_{Me(Ml)}$, например, в сплавах с индием составит -15 ± 0,6 для Ca и Sr, и -26 ± 1 Дж/(моль·К) для бария. Для щ.з.м. с Bi, Sb, Pb (ν = 1) избыточная энтропия щ.з.м. составит около -10 ± 0,4 Дж/(моль·К)

Литература
1. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск: Металлургия, 1993. – 232 с.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ЛИМОНИТОВОЙ РУДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ «СЖИМАЮЩЕЕСЯ ЯДРО» (SHRINKING CORE MODEL)

Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Хасанов М.Ш., Смирнова В.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: Nboxclear@gmail.com

В окисленных никелевых рудах сконцентрировано около 160 млн.т никеля, из них около 70% представлено лимонитами. В последние годы в мире наблюдается тенденция к увеличению доли их использования для производства никеля и кобальта, однако известные гидрометаллургические способы переработки обладают значительными недостатками и малоэффективны. В России значительные запасы окисленных никелевых руд сосредоточены в Буруктальском месторождении (Оренбургская область), которое содержит около 1377 тыс. т никеля, но в сравнение с зарубежными месторождениями является достаточно бедным по содержанию никеля (0,8-1,0%) и кобальта (0,04-0,07%). В связи с чем, в ИМЕТ РАН разрабатывается новый способ гидрометаллургической переработки данного вида сырья с селективным извлечением Ni и Co в раствор с использованием слабых растворов серной кислоты при атмосферном давлении.

В работе определены кинетические параметры процесса и особенности растворения никеля из предварительно восстановленной лимонитовой руды. Для описания кинетики растворения никеля из огарка использовали новую модель «Сжимающееся ядро» (Shrinking Core model, SCM), широко используемую в современных исследованиях кинетики гидрометаллургического извлечения никеля из различных руд [1]. Было показано, что экспериментальные данные, полученные в интервале температур 60-95°C, хорошо интерпретируются моделью SCM. С учетом выбранной модели «Сжимающееся ядро» взаимосвязь времени процесса и степени извлечения никеля в раствор будет описываться уравнением $1-3\cdot(1-x)^{2/3}+2\cdot(1-x)=k_d\cdot t$. В результате показано, что растворение Ni связано со скоростью подвода реагента H_2SO_4 через поры огарка к распределенному по оксидной матрице металлическим частицам никеля.

Литература
1. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. 3rd ed. - New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapor, Toronto: John Wiley, Sons Inc, 1999. - 684 p.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ AL-B ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДА БОРА В СРЕДЕ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Катаев А.А.,[а] Аписаров А.П., [а] Ткачева О.Ю. [а,б], Зайков Ю.П. [а,б]

[а]Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук, 620099, Екатеринбург, Академическая 20 e-mail: aleksandr_kataev@mail.ru
[б]Уральский Федеральный Университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира 19

При получении сплавов Al-B в качестве источника бора представляет интерес использовать вместо KBF_4 оксид бора B_2O_3, как более дешевый и обогащенный бором компонент. Однако попытки получить лигатурный сплав Al-B непосредственно в алюминиевом электролизере при температуре около 960 °C были безуспешны вследствие нестабильности процесса и большого зашламления ванны оксидом алюминия.

Исследования физико-химических свойств легкоплавких расплавленных смесей на основе калиевого криолита, содержащих B_2O_3, показали, что величины растворимости Al_2O_3 в расплавах $KF\text{-}AlF_3$ и $KF\text{-}AlF_3\text{-}B_2O_3$(5 мол.%) сопоставимы. В этих электролитах были проведены исследования алюмотермического и электролитического восстановления B_2O_3.

При алюмотермическом синтезе сплавов Al-B с использованием B_2O_3 в качестве борсодержащего сырья и солевого флюса $KF\text{-}AlF_3$ с X_{KF}/X_{AlF3} =1,5 при 800 ºС были получены сплавы с низким содержанием бора (0,13 мас.%). На микрофотографиях шлифов сплава, микроструктуру которых анализировали с помощью анализатора DMAX-2500 (Rigaku) и сканирующего электронного микроскопа JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL), обнаружено высокое содержание Al_2O_3, который может образовываться в результате нескольких реакций, при взаимодействии B_2O_3 как с жидким Al, так и с калиевым криолитом:

$$B_2O_3 + 2Al = 2B + Al_2O_3 \quad (1)$$
$$2KAlF_4 + B_2O_3 = 2KBF_4 + 3Al_2O_3 \quad (2)$$

Электролиз расплава $KF\text{-}AlF_3\text{-}B_2O_3$ с X_{KF}/X_{AlF3}=1,3 при температуре 700 °C протекал стабильно, и в течение 24 ч был получен сплав Al-B с содержанием бора 7,5 мас.%. Процесс сопровождается непрерывным электрохимическим восстановлением образующегося Al_2O_3, т.е. происходит регенерация электролита in situ. Анализ микроструктуры сплава показал наличие интерметаллида AlB_2.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ШЛАМОВ ТЭС ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА

Кашеков Д.Ю., Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: deniskashekov@mail.ru.

Шламы ТЭС от сжигания мазута являются не только экологически опасными отходами, но и перспективными источниками ванадия и никеля. В шламохранилищах различных ТЭС России были накоплены десятки тыс. т таких шламов, которые содержат значительное количество растворимых в воде токсичных соединений ванадия. Таким образом, нахождение эффективного способа переработки и утилизации таких зол с извлечением ванадия и никеля позволяет получить ценные товарные продукты, а также улучшить экологическую обстановку в районе шламохранилища. В работе были исследованы образцы шлама с Конаковской ГРЭС с содержанием V_2O_5 7,8%, NiO 0,6% и с итальянской ТЭС г. Кальяри с содержанием V_2O_5 и NiO 50,0% и 4,2%, соответственно. Исследуемый способ извлечения ванадия и никеля в раствор включает в себя шихтоподготовку с добавкой карбоната натрия, окислительный обжиг, последовательное водное и сернокислое выщелачивание. В работе было исследовано влияние типа смешения (сухое и влажное), влияние действия острого пара на окислительный обжиг, влияние добавки Na_2CO_3, продолжительность окислительного обжига. В результате для российского шлама была достигнута степень извлечения V_2O_5 75,6% и Ni 58,0%, для итальянского шлама – 96,3%. Ni из итальянского шлама извлекся практически полностью.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований президиума РАН №39 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов» (регистрационный номер НИОКТР АААА-А18-118032690052-5).

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРМЕТАЛЛАТНЫХ КИСЛОТ H2SIF6 И H2TIF6 ПРИ ИХ ЭКСТРАКЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОР - И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Копкова Е.К., Громов П.Б., Щелокова Е.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
Россия, 184209, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а,
e-mail: kopkova@chemy.kolasc.net.ru

В процессе гидрофторидной переработки редкометалльного сырья, содержащего ниобий, тантал, титан, последнии совместно с кремнием переходят в раствор в виде комплексных фторметаллатных кислот, в виде которых возможно их дальнейшее концентрирование и разделение методом жидкостной экстракции. Поэтому изучение поведения и взаимного влияния фторметаллатных кислот в экстракционных процессах во фторидных средах имеет важное значение и актуальность.

Изучена экстракция фторометаллатных комплексных кислот (фтортитановой (ФТК) и кремнефтористоводородной (КФК)) как индивидуальных, так и при совместном присутствии одноатомными алифатическими спиртами различной изомерии ROH (R=C_5-C_{10}), их смесью, а также изомерами трибутилфосфата.

Показано, что эффективная экстракция чистой ФТК алифатическими спиртами зависит от природы и изомерии спирта, а также концентрации титана в исходном растворе. Изучены плотность, вязкость и удельная электропроводность экстрактов алифатических спиртов, содержащих SiO_2, показана зависимость этих свойств от строения и структуры алифатического спирта, концентрации в экстрактах электролита и степени диссоциации кислоты. Установлено, что при совместном присутствие в растворе ФТК+КФК наблюдалось взаимное влияние фторометаллатных кислот, приводящее к подавлению экстракции КФК и усилению экстракции ФТК изученными экстрагентами. Присутствие КФК позволяет снизить степень предварительного упаривания ФТК во фторидной экстракционной технологии титана и эффективно извлекать его из растворов нейтральными экстрагентами при более низкой концентрацией, что приведет к снижению энергоемкости процесса.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Коржов А.Н., Лоза С.А., Дмитриева К.С., Бондаренко И.Д.

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
e-mail: shtrih_ooo@mail.ru

Переработка, очистка и утилизация сильноминерализованных стоков металлургических производств – в настоящее время являются одними из наиболее актуальных экологических проблем. Согласно, реализации национального проекта «Экология» РФ 2018-2024 гг., необходимо выработать экологические нормативы по утилизации техногенных отходов, разработать и внедрить энергоресурсосберегающие технологии для переработки и очистки стоков промышленных предприятий.

Существуют и применяются различные технологии переработки сточных вод: физико-химические, реагентные методы, механические,[1] электромембранные и другие. В данной работе использован электрохимический метод (электродиализ с биполярными мембранами)[2] переработки сточных вод.

Объект исследования – раствор, моделирующий стоки ванадиевого производства (содержащий ионы тяжелых металлов и сульфат ионы) с концентрацией сульфатов 20-22 г/л. Опыты проводили на многокамерной электромембранной установке ЭДС. Мембранный пакет ЭДС изготовлен из ионообменных мембран отечественного производства: монополярных МА-41, МК-40 и биполярных МБ-3 с рабочим размером 5 см*20 см=100 см^2.

Таким образом, удалось переработать более 90% от исходного объёма исследуемого ванадийсодержащего раствора. Очищенный раствор (концентрация сульфатов менее 2 г/л) по нормативам допускается использовать в технических целях. Концентрированный раствор в дальнейшем предполагается переработать для селективного извлечения ванадия и других ценных компонентов. Анализ данных исследований говорит о возможности создания перспективной, ресурсосберегающей, экологичной технологии переработки стоков металлургических предприятий.

Литература
1. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
2. A. Achoh, V. Zabolotskii, S. Melnikov. Separation and purification technology. 2019, Т. 212, С. 929-940.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДА В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ВЫДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ

Костикова Г.В., Мальцева И.Е., Жилов В.И.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4
e-mail: galyna_k@mail.ru

В качестве экстрагента для процессов выделения скандия из сложных многокомпонентных растворов был рассмотрен тетраоктилдигликольамид (ТОДГА).

Исследовано влияние различных разбавителей (хлороформ, додекан, гексахлоробутадиен, линейный алкилбензол, деканол, толуол, CCl_4, псевдокумол, п-ксилол, фторгептанол) на величины коэффициентов распределения (D) скандия, лантана, иттербия, тория и кальция при экстракции 0,1М ТОДГА из 1М HNO_3. Найдено, что минимальные величины коэффициентов распределения Sc наблюдаются для хлороформа, максимальные – для додекана, деканола и толуола. В большинстве случаев порядок экстрагируемости следующий: Ca < La < Th < Sc < Yb. Корреляции относительно полярности рассмотренных разбавителей не наблюдается.

Для 0,1М ТОДГА в додекане была исследована экстракция скандия из азотнокислых, солянокислых и сернокислых растворов. Найдено, что практически полное извлечение скандия происходит при концентрации азотной кислоты более 2 М; степень извлечения скандия из солянокислых растворов несущественно зависит от концентрации соляной кислоты и не превышает 60%; в случае использования серной кислоты при концентрации H_2SO_4 2-3 М степень извлечения скандия составляет не более 40%.

Во всем рассмотренном интервале концентраций минеральных кислот соляная и серная кислоты ТОДГА не экстрагируются, происходит лишь несущественный переход HNO_3 в органическую фазу.

Исследовано влияние высаливателя ($LiNO_3$) на экстракцию Sc из водных растворов, содержащих 0,5 М HNO_3; при концентрации $LiNO_3$ > 3М степень извлечения Sc в органическую фазу превышает 98%. Также рассмотрена возможность извлечения скандия ТОДГА из смешанных нитратно-сульфатных растворов. Присутствие в 3М H_2SO_4 различных концентраций $LiNO_3$ не приводит к существенному увеличению D Sc, максимальная степень его извлечения не превышает 44%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-24134 мк)

СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМА В РАЗЛИЧНЫХ P-T-УСЛОВИЯХ

Крамынин С.П., Ахмедов Э.Н.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
367015, Махачкала, ул. М. Ярагского 94
e-mail: kraminin@mail.ru

Для расчетов термодинамических свойств ОЦК вольфрама использован формализм из[1,2], апробированный на железе, алмазе, кремнии, германии и молибдене. Для описания парного межатомного взаимодействия был использован 4-х параметрический потенциал Ми–Леннард–Джонса:

$\phi(r) = D/(b - a)\,[a(ro/r)^b - b(ro/r)^a]$, где $D, ro, b > a > 1$ – параметры. (1)

В данной работе параметры (1) определены оптимизацией по изотерме уравнения состояния $P(V/V0,\ T = 300\ K)$ и по коэффициенту теплового объемного расширения[3]: $\alpha_p(P = 0,\ T = 300\ K) = 13.01 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$. Здесь $V/V0$ – отношение объемов кристалла при P и T, и при P = 0 и T = 0 K. Полученные таким образом значения параметров для (1): $r_o = 2.7365 \cdot 10^{-10}$ м, $D/k_B = 40000$ K, $a = 2.6$, $b = 7.2$, где k_B – постоянная Больцмана. На рис. 1 показаны наши расчеты (сплошная линия) для $P(V/V0,\ T = 300\ K)$ и литературные данные. Также были рассчитаны барические зависимости для: температуры Дебая; трех параметров Грюнайзена; изотермического модуля упругости; удельной поверхностной энергии и $\alpha_p(P)$ (показано на рис. 2) вдоль двух изотерм 300 и 3000 K. Впервые получены барические зависимости производных по давлению для указанных свойств при 300 и 3000 K.

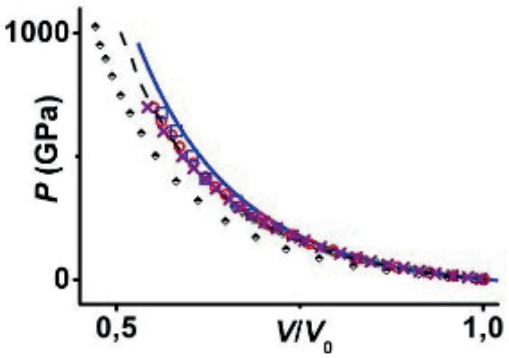


Рисунок 1. Изотерма уравнения состояния вольфрама при T = 300 K.

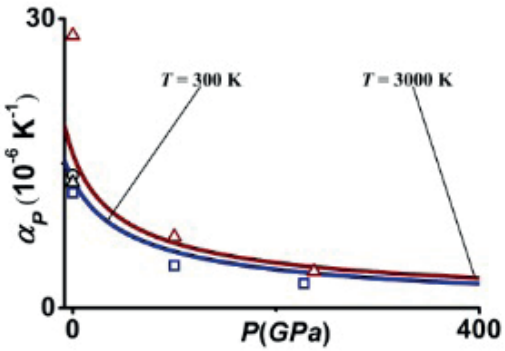


Рисунок 2. Барические зависимости $\alpha_p(P)$. Символы – литературные данные.

Литература
1. Magomedov M.N., Technical Physics, 2015, 60, 11, 1619.
2. Akhmedov E.N., J. Physics and Chemistry of Solids, 2018, 121. 62.
3. Bodryakov V.Yu., High Temperature, 2015, 53, 5, 643.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк.

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НИОБИЯ ДЛЯ МАКРО- И НАНО-КРИСТАЛЛОВ

Крамынин С. П., Ахмедов Э. Н.

ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН,
367015, Махачкала, ул. М. Ярагского 94
e-mail: kraminin@mail.ru

Для расчетов барической зависимости температуры плавления $T_m(P)$ ОЦК Nb использован формализм из[1]. Для описания парного межатомного взаимодействия был использован 4-х параметрический потенциал Ми–Леннард–Джонса с параметрами: r_o = 2.8648·10 – 10 м, D/k_B = 30200 K, a = 2.3, b = 6.2, где k_B – постоянная Больцмана. Исходя из критерия плавления Линдеманна и полученного нами уравнения состояния, для зависимости $T_m(P)$ получено[2]: $T_m(P) = T_m(0)[V(P)/V(0)]^{2/3}[\Theta(V(P)/V0)/\Theta(V(0)/V0)]^2$, где $T_m(0)$ и $V(0)$ – температура плавления и объем при $P = 0$, $V0 = N\pi r_o^3/(6k_p)$.

Взяв для Nb значение[3]: $T_m(0)$ = 2742 K мы рассчитали $T_m(P)$ и $T'm(P)$, для макрокристалла ($N = \infty$) и нанокристалла кубической формы из N = 83 числа атомов. Для расчета свойств нанокристалла был использован метод из[2].

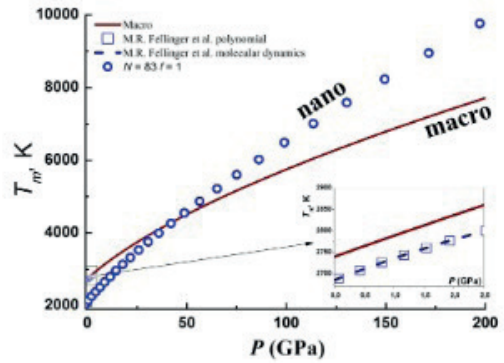


Рисунок 1. Наши расчеты $T_m(P)$ – сплошная линия. Окружности – расчеты для нанокристалла (при N = 83). Квадраты и штриховая линия – данные из[3].

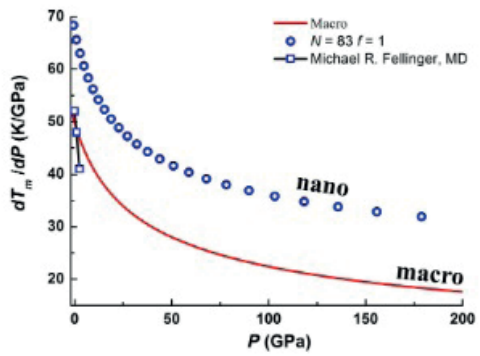


Рисунок 2. Зависимость $T'_m(P)$. Окружности – наши расчеты для нанокристалла (при N = 83), сплошная – для макрокристалла. Символы – данные из[3].

Т.к. экспериментальных данных по $T_m(P)$ для макрокристалла Nb в литературе нет, поэтому мы сравнивали $T_m(P)$ и $T'_m(P)$ с результатами из[3].

Литература
1. Magomedov M.N., Technical Physics, 2015, 60, 11, 1619.
2. Magomedov M.N. Physics of the Solid State, 2019, 61, 4, 642.
3. Fellinger M.R., Park H. and Wilkins J.W., Phys. Rev. B., 2010, 81, 14, 144119.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11013_мк.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Красиков П.П., Савинов А.В., Полесский О.А., Чудин А.А.

Волгоградский Государственный Технический Университет
400005, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28,
e-mail: xkpp@yandex.ru

Форма шва, выполненного с полным проплавлением кромок, в соответствии со схемой статического равновесия, принятой в работах[1,2], определяется условием равновесия сил, действующих одновременно на ванну расплавленного металла (силы тяжести, давления дуги и поверхностного натяжения). Изменение объема сварочной ванны, давления дуги, коэффициентов поверхностного натяжения или радиусов кривизны свободных поверхностей расплавленного металла сварочной ванны, которое может быть вызвано самыми различными причинами, должно приводить к изменению основных размеров шва и, в частности, его провисанию (усилению или ослаблению) как со стороны дуги, так и со стороны корня[2].

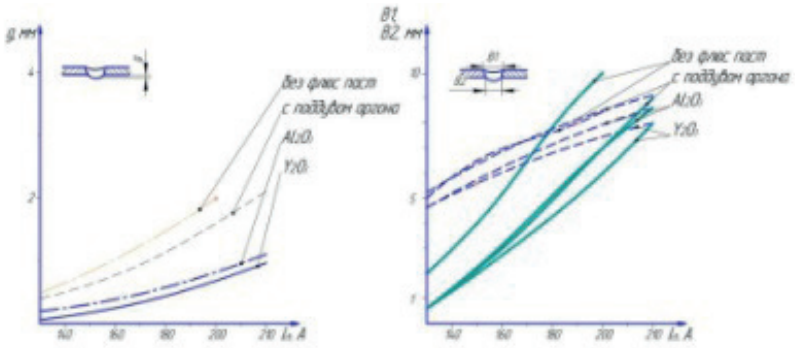


Рисунок 1. Влияние силы сварочного тока (Iсв.) на геометрические параметры обратного валика с различным составом ПИАВ и без них: S=3 мм, разделка С2 по ГОСТ 14771-76, $L_д$ = 2 мм; $V_{св}$ = 16 м/ч; $d_{эл}$. = 4,0 мм; защитный газ Ar.

Применение поверхностно-инактивных веществ (ПИАВ), наносимых на обратную сторону стыкового соединения при сварке низколегированных сталей, позволяет контролировать размеры получаемого корневого слоя шва и увеличить диапазон сварочных токов, обеспечивающих его бездефектное формирования.

Литература
1.Акулов А.И., Гусаков Г.Н. О формировании шва при автоматической аргоно-дуговой сварке на весу неплавящимся электродом. – М.: Сварочное производство, 1974, №3, с. 16 – 18.
2. Тюльков М.Д. Влияние поверхностного натяжения на формирование корня стыковых швов при электродуговой сварке в защитных газах. – В сб. « Вопросы дуговой сварки в защитных газах». – М., ЦП НТО МАШПРОМ, 1957

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРИ УСЛОВИИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ ЭЛЕКТРОДА-ИНСТРУМЕНТА

Красильников В.П., Любимов В.В.

Тульский государственный университет,
300012, г. Тула, пр. Ленина. 92, e-mail: ferevlad@yandex.ru

Одним из методов обработки труднообрабатываемых материалов является электрохимическая размерная обработка (ЭХРО). Наилучшие результаты достигнуты при применении сверхмалых межэлектродных зазоров (МЭЗ), порядка 1 – 30 мкм. Однако при таких величинах МЭЗ течение электролита затруднено или невозможно. В связи с этим возникает необходимость в использовании импульсно-циклической схемы ЭХРО, т.е. в отведении электрода-инструмента (ЭИ) на промывочный зазор (1 – 2 мм), что приводит к снижению общей производительности ЭХРО.

Для сохранения постоянства свойств межэлектродной среды и обновления электролита возможно применение схемы электрохимической обработки при условии пространственных перемещений ЭИ. При этом обновление электролита будет происходить за счет перехода ЭИ в новую зону обработки. Применение данной схемы обработки позволить снизить энергоемкость процесса за счет уменьшения зоны обработки, а также повысить общую производительность процесса по сравнению с импульсно-циклической схемой обработки.

Одним из важных параметров данной схемы обработки является скорость перемещения ЭИ вдоль обрабатываемой поверхности, так как она определяет скорость обновления электролита в МЭЗ.

Экспериментальные исследования проводились на стали марки 12Х18Н10Т ГОСТ 5632-72. Электрод-инструмент изготавливался из латуни марки ЛО 70-1 ГОСТ 15527-70 с соотношением площадей обрабатываемой поверхности и рабочей части инструмента 12:1. Скорость перемещения ЭИ варьировалась от 50 мм/мин до 300 мм/мин. Величина МЭЗ 30 мкм, электролит 10% $NaNO_3$.

Анализ результатов экспериментов показал следующее: наибольшее значение плотности тока было достигнуто при скорости перемещения 300 мм/мин и составило 135 А/см^2 против 80 А/см^2 при скорости 50 мм/мин (соотношение площадей 12:1), что свидетельствует об улучшении условий эвакуации продуктов обработки и об обновлении электролита.

Таким образом, применение предложенной схемы ЭХРО позволит добиться увеличения производительности процесса, а также снизить его энергоемкость.

КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

Крыжанов М.В., Орлов В.М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 26а, e-mail: kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

Кальциетермическое восстановление ZrO_2 является одним из промышленных способов получения порошков циркония. Процесс ведут при 900-1300 °С. Для снижения содержания кислорода в порошках используют большой избыток кальция, длительные выдержки (1-5 ч) и добавку $CaCl_2$ для растворения образующегося при восстановлении CaO[1,2].

Термодинамический анализ с использованием программного комплекса TERRA позволил рассчитать адиабатические температуры кальциетермического восстановления ZrO_2 и $CaZrO_3$ (1252 и 767 °С соответственно) и показал возможность проведения процесса при температуре ниже температуры плавления Ca. В данной работе исследовано получение порошков Zr при температуре не более 850 °С.

Исходными материалами для восстановления служили порошки ZrO_2 с удельной поверхностью 0,7 и 35 м2/г; а также порошок цирконата $CaZrO_3$ (0,45 $м^2$/г). Избыток восстановителя, в качестве которого использовали гранулы Ca с размером частиц 0,04-2,0 мм, составлял 25-50 % от стехиометрии.

Восстановление проводили в реторте из жаропрочной стали, в которой размещали ниобиевые контейнеры с подготовленной шихтой. Схема и описание установки приведены в работе[3]. Реактор вакуумировали, заполняли аргоном и нагревали до 700-850 °С, после чего проводили выдержку 1-3 ч. Для удаления избытка Ca и образовавшегося CaO продукты восстановления обрабатывали раствором соляной кислоты.

В результате экспериментально определены условия, позволяющие получить порошок циркония с низким содержанием кислорода при температуре 700-750 °С. Восстановлением ZrO_2 и $CaZrO_3$ при 700 °С получены порошки соответственно с удельной поверхностью на уровне 0,6 и 1,5 $м^2$/г, с содержанием кислорода 0,7 и 1,5 % соответственно.

Литература
1. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. – М.: Изд-во МИТХТ, 2012. – 248 с.
2. Abdelkader A.M., El-Kashi E. ISIJ International, 2007, 47, 25.
3. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Металлы, 2015, 4, 93.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОКОВ

Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А., Больших А.О., Цыбин О.И.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, Москва, Ленинский пр-т 49,
e-mail: olyakolya@mail.ru

Рециркуляция вольфрама из отходов является в настоящее время важной научной задачей, при этом особый интерес представляют отходы тяжелых вольфрамовых сплавов, широко применяющихся в производстве подкалиберных бронебойных снарядов[1].

При электрохимическом выщелачивании вольфрама из тяжелого вольфрамового сплава типа ВНЖ (90% W, 7% Ni, 3% Fe) под действием постоянного тока в щелочных растворах наблюдается снижение скорости процесса во времени и возникает необходимость обновления поверхности растворяемого сплава, обогащенной никелем и железом[2]. Перспективным методом депассивации поверхности растворяемого сплава может служить применение переменного электрического тока, чье воздействие на никелевый и железный электроды в щелочных растворах приводит к образованию ультрамикродисперсных порошков указанных металлов[3].

Исследован экологически безопасный гидрометаллургический процесс регенерации ценных компонентов из отходов тяжелых вольфрамовых сплавов на примере сплава ВНЖ в щелочных растворах под воздействием постоянного и переменного электрических токов. При поляризации сплава постоянным током достигается высокое извлечение вольфрама в электролит с выходом по току, близким к 100%; поляризация переменным током сопровождается депассивацией поверхности сплава и концентрированием никеля и железа в электролизном шламе в виде мелкодисперсного порошка. Из вольфрамового электролита получают товарную продукцию (паравольфрамат аммония, вольфрамовую кислоту и др.), электролизный шлам после водородного восстановления может быть применен в качестве катализатора для получения углеродных наноструктурированных материалов.

Литература
1. Черняк Г.В., Поварова К.В. Вольфрам в боеприпасах. -М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2014. -360с.
2. Кузнецова О.Г., Левин А.М., Севостьянов М.А. и др. Металлы, 2019, 3, 26-30.
3. Климник А.Б. Никифорова Е.Ю. Электрохимия, 2013, 49, 1251-1255.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО - КИСЛОРОД

Маркелов И.А., Демидов А.И.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,
e-mail: markelov-ia@yandex.ru

В системе Fe – O образуются три соединения: оксид железа (III) Fe_2O_3 – гематит, оксид железа (II, III) Fe_3O_4 – магнетит (т. пл. 1870 К), оксид железа (II) FeO – вюстит[1]. Вюстит, соединение переменного состава, образуется по перитектической реакции:

$$ж + Fe_3O_4(тв) = FeO(тв) \quad (1)$$

Записанная таким образом реакция (1) носит формальный характер и не отражает материальный баланс участников реакции.

Предлагается на диаграммах состояния записывать составы соединений на моль атомов исходных веществ, т.е. Fe_2O_3 – $Fe_{0.400}O_{0.600}$, Fe_3O_4 – $Fe_{0.429}O_{0.571}$, FeO при температуре перитектического превращения 1697 К – $Fe_{0.454}O_{0.546}$ (вюстит, обогащенный кислородом). Согласно правилу отрезков, уравнение перитектической реакции следует записать так:

$$0.862Fe_{0.458}O_{0.542}(ж) + 0.138Fe_{0.429}O_{0.571}(тв) = Fe_{0.454}O_{0.546}(тв) \quad (2),$$

при этом выполняются условия материального баланса реагирующих веществ и продукта реакции.

Уравнение эвтектоидной реакции распада вюстита при 833 К записывается следующим образом:

$$Fe_{0.486}O_{0.514}(тв) = 0.100(\alpha\text{-}Fe)(тв) + 0.900Fe_{0.429}O_{0.571}(тв) \quad (3)$$

Если учитывать область гомогенности магнетита при высоких температурах, то реакцию образования гематита при 1730 К можно записать так:

$$0.952Fe_{0.420}O_{0.580}(тв) + 0.024O2(г) = Fe_{0.400}O_{0.600}(тв) \quad (4)$$

Расчеты показывают, что в интервале 1000-1800 К магнетит $Fe_{0.429}O_{0.571}$ характеризуется более отрицательными значениями энергии Гиббса образования (ΔG_{1000} = -113.1 кДж·моль$^{-1}$) по сравнению с гематитом $Fe_{0.400}O_{0.600}$ (ΔG_{1000} = -112.9 кДж·моль$^{-1}$), т.е. выполняется корреляция, на которую указывали Кубашевский и Эванс[2].

Литература
1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 томах: Т. 2. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
2. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии / Пер. с англ. под ред. А.Ф. Капустинского. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954. 422 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МАЛЫШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Мелкомукова О.Г., Лановецкий С.В.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермь, Комсомольский проспект 29,
e-mail: lsv98@mail.ru

Титан относится к группе металлов, уникальные свойства которых обеспечили их широкое применение в ведущих отраслях промышленности. Несмотря на большое разнообразие месторождений, промышленные запасы титана представлены главным образом ильменитом и рутилом – основными минералами, из которых в крупном промышленном масштабе производят титан, его пигментный диоксид и другие соединения.

На сегодняшний день самый распространённый метод получения титана – метод Кролля, первая стадия которого заключается в рудно-термической плавке титановой шихты при температуре 1800±100ºС[1]. В качестве существенных недостатков данной стадии можно отметить высокую энергозатратность, длительность процесса и большие потери мелкодисперсного сырья, образующиеся в процессе его транспортировки. С целью снижения энергозатрат и потерь дорогостоящего сырья в процессе пылеуноса мелкой фракции ильменитового концентрата целесообразно использовать менее энергоёмкие двухстадийные технологии, сущность которых заключается в твердофазном восстановлении гранулированного совместно с восстановителем ильменитового концентрата с последующим измельчением и отделением восстановленной железной фракции методом магнитной сепарации.

Целью представленной работы явилось определение оптимальных параметров процесса твердофазного восстановления ильменитового концентрата Малышевского месторождения.

В результате выполненных исследований установлены оптимальные гранулометрический характеристики ильменитового концентрата и температурно-временные параметры восстановительного обжига рудно-угольных брикетов, обеспечивающие наиболее полное извлечение железа в металлическую фазу. Показано, что без использования дополнительных методов интенсификации процесса восстановления оксидов железа, оптимальный температурный диапазон процесса составляет 1300-1350оС.

Литература:
1. Nakamura K., Iida T., Nakamura N., Araike T. Mater. Trans, 2017, 58(3), 319-321.

ПЕРСПЕКТИВЫ ОТДЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОПИРИТИСТЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Меликова И.Г., Теймурова Э.А., Ахмедов М.М.

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку-1143, пр.Г.Джавида, 113,
e-mail: iradam@rambler.ru

Представленная работа посвящена развитию физико-химических и технологических основ отдельной комплексной переработки высокопиритистых свинцовых концентратов способом восстановительной шахтной плавки. Сульфидные свинцовые концентраты, использованные в наших исследованиях, были получены при флотации труднообогатимых Филизчайских полиметаллических руд. В укрупненно-лабораторных условиях получен качественный высокожелезистый свинцовый агломерат. Восстановительная плавка полученного свинцового агломерата осуществлена в лабораторных условиях с использованием конверсированного природного газа или природного газа в смеси с парами воды в качестве восстановителя.

Возможность эффективной переработки Филизчайского свинцового концентрата по предложенной технологии подтверждена в результате промышленных испытаний переработки высокопиритистых свинцовых концентратов способом восстановительной шахтной плавки, проведенных с использованием результатов наших исследований. Результаты промышленной переработки показали, что низкие потери свинца со шлаком могут быть достигнуты при среднем проплаве агломерата – 55÷60 г/м^2.день при отношении CaO/SiO_2 = 0,70÷0,74 и концентрации FeO в шлаке в пределах 37,7÷40,5 вес.%. Концентрации CaO и SiO_2 в свинцовом агломерате составляют 6,5÷7,5 и 10,0÷12,0 вес.% соответственно. Температура ликвидуса заводских шлаков равна ~1170^{0}C. Разработанная технология отдельной комплексной переработки высокопиритистых свинцовых концентратов имеет важное экономическое значение для увеличения извлечения свинца, серебра и висмута в черновой свинец, низкого содержания потерь свинца со шлаком, выхода дополнительного объема товарной продукции за счет высокого содержания благородных металлов и висмута, а также получения «богатых» по содержанию SiO_2 обжиговых газов, пригодных для производства серной кислоты.

Литература
1. Эмма Теймурова, Мубариз Ахмедов. Комплексная переработка высокопиритистых свинцовых концентратов. Palmarium Academic Publishing. Mauritius, 2017, -225 с.

ПРИНЦИПЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ПРОВОДОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ РАСПЛАВА

Крутилин А.В.[а], Умнов П.П.[а], Молоканов В.В.[а], Шалыгин А.Н.[б]

[а]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49,
e-mail: molokano@imet.ac.ru
[б]ООО «НПП ВИЧЕЛ», 119334, Москва, Ленинский проспект, 49

Аморфные металлические провода диаметром 20-150 мкм, с высоким комплексом уникальных механических, биохимических и магнитных свойств, имеют широкие перспективы использования для изготовления новых видов медицинских инструментов и изделий. Метод Улитовского-Тейлора является единственным методом, позволяющим получать аморфные провода в широком диапазоне диаметров. Изготовлен лабораторный макет установки для получения быстрозакаленного провода. Макет оснащен комплектом высокоточного оборудования и приборов, разработан пакет программного обеспечения. Проведен анализ факторов, обеспечивающих автоматическое управление процессом и получение протяженных аморфных проводов со стабильной геометрией и высоким уровнем механических свойств[1]. Реализован способ поддержания процесса за счет непрерывного сравнения с выбранным эталоном соответствия площади, формы и положения капли расплава в индукторе. Определены основные параметры, контролирующие процесс получения аморфного провода заданного диаметра из расплава. Постоянные параметры: температура капли расплава, ее площадь и геометрическая форма, положение капли относительно индуктора и поверхности закалочного устройства, температура закалочной жидкости, скорость смотки провода. Переменные параметры, подлежащие автоматическому регулированию: скорость перемещения стержневого прекурсора, скорость перемещения стеклянной трубки. Текущие значения скоростей перемещения стекла и прекурсора, величины разряжения, расчетный диаметр провода, температура пополняемой капли расплава, форма и объем капли, величина отклонения от заданного графического эталона - непрерывно фиксируются на экране монитора и сохраняются в памяти компьютера. Из Co-сплава изготовлена партия протяженных пластичных аморфных проводов с набором диаметров от 50 до 150 мкм. Полученные провода приняты для изготовления опытных образцов медицинских изделий.

Литература
1. V. V. Molokanov at all. Inorganic Materials: Applied Research, 2019, 10, 2, 462–465

«СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ»

Мушникова С.Ю., Парменова О.Н., Ушанова Э.А., Маркова Ю.М., Михайлов М.С.

НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей»
191015, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул. 49,
e-mail: npk3@crism.ru

Развитие инфраструктуры морских побережий и зоны шельфа Арктики требует применение материалов с особыми свойствами, учитывающими агрессивное воздействие морской воды и отрицательных температур. Перспективными материалами для строительства морских конструкций могут являться нержавеющие аустенитные стали (НАС).

НАС обладают хорошим сочетанием пластических свойств и вязкости, в т.ч. в низкотемпературном диапазоне. При проведении холодной пластической деформации (ХПД) НАС обеспечивается значительное повышение прочности, но может образовываться мартенсит деформации (α′), отрицательно влияющий на пластические, магнитные и коррозионные свойства.

Исследования влияния ХПД на структуру, механические и коррозионные свойства проводили на азотсодержащих аустенитных сталях 04Х20Н6Г11М2АФБ и 03Х17АГ7 в сравнении с традиционной сталью 08Х18Н10Т. Заготовки сталей 08Х18Н10Т и 04Х20Н6Г11М2АФБ подвергали ХПД при комнатной температуре с различной степенью обжатия от 15 до 47%. При этом значение предела текучести стали 04Х20Н6Г11М2АФБ достигало 1300 МПа, в то время как σ0,2 стали 08Х18Н10Т не превышало 1000 МПа при одинаковом уровне ударной вязкости. С повышением степеней обжатия наблюдалось увеличение вытянутости зерен и рост плотности дислокаций. При металлографическом исследовании обнаружено, что обе стали устойчивы к образованию α′. Испытания на стойкость к питтинговой коррозии (ПК) показали, что сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ менее чувствительна к ПК в деформированном состоянии, по сравнению со сталью 08Х18Н10Т. Зависимость скорости коррозии от степени деформации сталей имеет немонотонный характер.

ХПД при отрицательной температуре методом растяжения плоских образцов сталей 08Х18Н10Т и 03Х17АГ7 вызывало образование α′ до 9% в Cr-Mn-N стали, и до 20% в Cr-Ni стали. Для выявления α′ применялись магнитометрические методы исследования, металлография и EBSD. При проведении коррозионных испытаний наличие α′ (различного % у каждой стали) приводило к повышению потенциала питтингообразования, при дальнейшем росте доли α′ стойкость к ПК снижалась.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ $NA,K//SO_4,CO_3,HCO_3,F- H_2O$ ПРИ 0^0C В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $NAHCO_3$

Низомов И., Солиев Л.

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
734003, Душанбе, проспект Рудаки 121,
e-mail: Isokhon@mail.ru

Нахколит ($NaHCO_3$) является равновесной фазой в 6 из 14 четырёхкомпонентных системах и в 4-х из 6 пятикомпонентных системах, составляющих исследуемую шестикомпонентную систему, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия комплексной переработки полиминерального природного и сложного технического сырья. Фазовые равновесия в исследуемой системе при 0^0C в области кристаллизации $NaHCO_3$ нами определены методом трансляции[1], который признан специалистами, одним из наиболее универсальных[2] при исследовании многокомпонентных систем.

Установлено, что нахколит ($NaHCO_3$) участвует в формировании 18 дивариантных полей, 16 моновариантных кривых и 5 нонвариантных точек. На основании полученных данных построена замкнутая фазовая диаграмма (фазовый комплекс) исследованной системы при 0^0C в области кристаллизации нахколита ($NaHCO_3$), которая фрагментирована по дивариантным полям[3].

Литература
1 Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных вводно-солевых систем методом трансляции. М. 1987г. 28 с. Деп. В. ВИНИТИ АН СССР. 20.12.88г. № 8990-В 87.
2. Горощенко Я. Г. Солиев Л. Основные направления в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем (к 125 летию Н. С. Курнакова). Журнал неорганической химии АН СССР, 1987, т.32, №7, с.1676-1681.
3. Низомов И. Солиев Л. Фазовые равновесия в системе $Na,K||\ SO_4,CO_3,HCO_3,F\text{-}H_2O$ при 0^0C в области кристаллизации нахколита ($NaHCO_3$). Журнал неорганической химии РАН, 2019, Т.64, №4, с.425-429.

АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ FE-CR-NI-MN-C-O ДЛЯ АНАЛИЗА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ.

Падерин С.Н., Шильников Е.В., Муруев С.В.

АО «Металлургический завод «Электросталь»
144002 Россия, Московская область, г. Электросталь, ул .Железнодорожная 1
e-mail:svm.cil@mpelsteel.ru

За стандартное состояние растворенного в жидком металле кислорода принят чистый газообразный кислород под давлением $P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = 1$ по реакции $\frac{1}{2}O_2 = \underline{O}$, растворенного углерода – чистый твердыйуглерод, металла растворителя – чистый жидкий металл.

Активность кислорода в многокомпонентном металлическом растворе в равновесии с компонентами шлака и с газовой фазой в реакциях окисления компонентов металла газообразным кислородом рассчитывается по уравнению.

$$a_{\underline{O}}=(\Sigma a_{Me_O}+P_{CO})/(\Sigma K_{MeO}\, a_{Me_O}+K_{CO}a_C)\approx(\Sigma x_{Me_O}+1)/(\Sigma K_{MeO}\, x_{Me}+K_{CO}x_C)$$

Для конца окислительного периода опытной плавки легированной стали Х18Н10 в 20-тонной дуговой печи по пробам металла и шлака активность кислорода в металле равна $a_{\underline{O}(равн)}=1{,}04\cdot10^{-4}$..

Фактическая активность кислорода в жидкой стали на этой опытной плавке рассчитана по результату измерения э.д.с. Е= −0,08В кислородным датчиком $Cr\text{-}Cr_2O_3|ZrO_2(MgO)$ равна $a_{\underline{O}(ET)}=1{,}67\cdot10^{-4}$.

В неравновесной термодинамике[1] движущую силу окислительного процесса можно оценить по разности фактического и равновесного химических потенциалов кислорода

$A=\mu_{O(E,T)}-\mu_{O(равн)}= RT\ln a_{\underline{O}(ET)} - RT\ln a_{\underline{O}(равн)} = RT\ln (a_{\underline{O}(ET)} / a_{\underline{O}(равн)})= 9{,}0$ кДж/моль.

Результаты расчетов показывает применимость теории активности кислорода в многокомпонентных металлических растворах для анализа завершенности технологических процессов окислительного рафинирования легированной стали.

Литература
1. Пригожин И.Р., Кондепуди Д. Современная термодинамика, пер. с англ. М.: МИР, 2002 – 461 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-08-00461а.

ДЕНДРИТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПЕРВИЧНОГО АУСТЕНИТА СЕРОГО ЧУГУНА И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОТЛИВОК

Палаткина Л.В , Барон А.А.

ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28.
e-mail: a_baron@mail.ru; lv.palatkina@yandex.ru

Исследованы серые чугуны с пластинчатым графитом со степенью эвтектичности от 0,82 до 1,0. Основу промышленных испытаний составили 142 образца вагранночной и 70 образцов чугуна индукционной выплавки. Химический состав исследованных чугунов соответствовал перлитному классу от СЧ 15 до СЧ 35 (ГОСТ 1412-85). Количество углерода находилось в пределах от 2,98% до 3,47%, кремния от 1,75% до 2,85%, а марганца характеризовалось почти постоянным значением 0,79%, содержание серы и фосфора соответствовало 0,1% и 0,14%.

Исследована связь между пределом прочности на разрыв $\sigma_в$ и твердостью по Бринеллю НВ. Было обнаружено, что при одинаковых значениях твердости предел прочности при растяжении образцов может отличаться почти в два раза. Показано, что разброс предела прочности на разрыв обусловлен различной объемной долей дендритных кристаллов первичного аустенита $f_{дк}$.

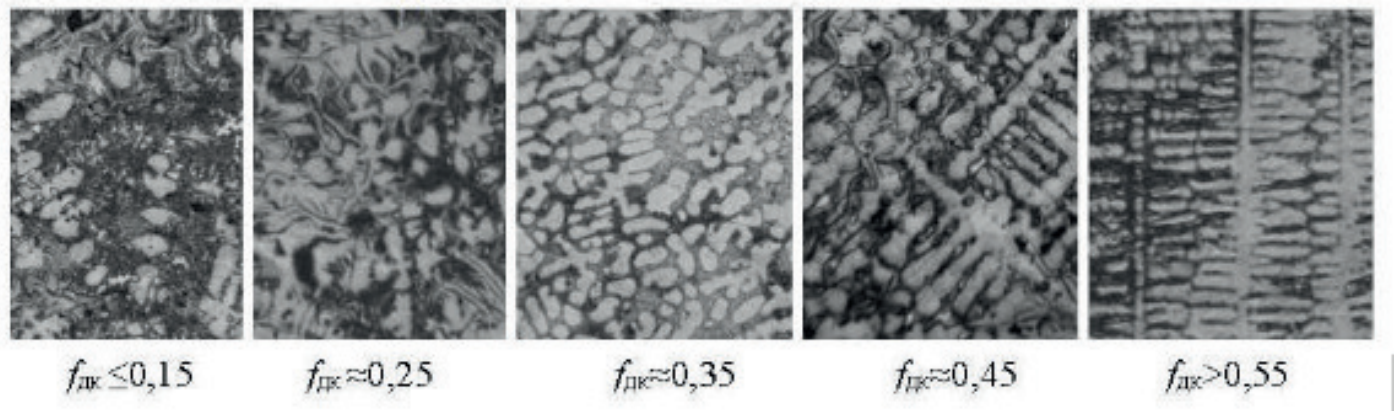


Рисунок. Дендритная структура исследуемых чугунов х 90.

Были установлены количественные зависимости между $\sigma_в$ и $f_{дк}$ для оценки прочности при растяжении. Сравнение значений $\sigma_в$, рассчитанных по твердости НВ и по объемной доле дендритных кристаллов $f_{дк}$, показывает, что точность прогноза прочности по микроструктуре выше, чем по твердости. Полученные соотношения $\sigma_в$ и $f_{дк}$ позволяют осуществлять экспресс-оценку прочности как в процессе производства и эксплуатации, так и при выяснении причин разрушения чугунных деталей машин и механизмов. Кроме того, расширяются возможности поиска новых путей повышения качества чугунных деталей, что является актуальной научно-практической задачей современного машиностроения.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОБЖАТИЯ ПРИ ПРОКАТКЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СЛОЕВ СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА АМГ6-АД1-ВТ1-0

Палаткина Л.В., Гурулев Д.Н., Палаткин С.В.

ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28.
e-mail: rct2005@yandex.ru; lv.palatkina@yandex.ru

Для ответственных изделий в авиа- и ракетостроении используются неразъёмные соединения из разнородных материалов. Однако, освоение комплексных технологических процессов, включающих получение таких композиций и их последующую обработку, сдерживается отсутствием данных о деформационной способности композиций и закономерностях изменения структуры и свойств в процессе последующей их деформации.

В работе изучалось влияние степени деформации на изменение параметра кристаллической решетки (***a***) алюминиевых слоев в полученном сваркой взрывом композите АМг6-АД1-ВТ1-0 подвергнутых холодной прокатке на образцах с обжатием (ε_{min}=3% и ε_{max}=22,5%). Оценку степени искажения кристаллического строения алюминиевых слоев в околошовной зоне (ОШЗ) Ti-Al композита проводили путем прецизионного измерения параметра (***a***). Запись характерных рентгеновских линий Al (400) осуществляли при скоростях движения счетчика 0,25 град/мин и диаграммной ленты 1800 мм/час с шагом отметки углов 0,05 град.

Изменения параметра (***a***) для АМг6 и АД1 показало, что характер перераспределения размера элементарной ячейки в значительной мере определяется степенью деформации. В АМг6 при малых обжатиях происходит уменьшение периода решетки (***a***) вблизи границы раздела (удаление менее 0,6 мм) и сохранение его неизменного значения в удаленных областях. При максимальной деформации наблюдается общее повышение периода решетки (***a***) до 0,4086 нм, за исключением ОШЗ, где он снижается до 0,4082 нм, что, возможно, связано с действием сжимающих напряжений со стороны АМг6. Зависимость параметра (***a***) алюминия имеет более сложный характер. При минимальной деформации вблизи границ соединения с АМг6 и ВТ1-0 наблюдается увеличение периода решетки до 0,4056 и 0,4055 нм соответственно, при этом в центре слоя период находится на уровне эталона. При максимальной степени деформации происходит резкое уменьшение (***a***) вблизи ОШЗ сплава АМг6 и плавное возрастание его к границе с ВТ1-0. Полученные результаты показали сложные механизмы изменения размера (***a***) в решетке алюминия и алюминиевого сплава, связанные с перераспределением дислокационной структуры по определенным плоскостям скольжения ГЦК-решетки.

СИНТЕЗ МАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ОБЕСЩЕЛОЧЕННОГО КРАСНОГО ШЛАМА

Пасечник Л.А., Скачков В.М., Бибанаева С.А., Яценко С.П.

Институт химии твердого Уральского отделения Российской Академии Наук,
620990, Екатеринбург, улица Первомайская 91,
e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Производство глинозема из бокситов сопровождается образованием значительного количества отходов. Мощности по производству глинозема во всем мире непрерывно возрастают, увеличиваются и объемы выводимых в отвалы шламов. Снижение качества перерабатываемых бокситов также способствует техногенному накоплению минерального сырья в шламоотвалах. Основным компонентом красных шламов (КШ) предприятий Урала, перерабатываемых местные бокситы, является гематит – 43-46% Fe_2O_3. Содержание недоизвлеченного оксида алюминия достигает 15-16% Al_2O_3. Разрабатываемые в последнее время технологии полной переработки шламов основаны на блочных решениях[1]. Магнитное обогащение для выделения железного концентрата встречает затруднения ввиду повышенного содержания слабомагнитных гематита, гидрогетита, шамозита[2]. Выщелачивание глинозема (Al_2O_3) из щелочной пульпы шлама при температуре выше 250^{0}C требует нестандартного оборудования.

В данной работе изучено автоклавное извлечение глинозема из красного шлама при различных температурах, дозировках активной извести, гидроксидов натрия[3], а также в присутствии солей железа (II). Выявлены параметры практически полного (не менее 80%) извлечения глинозема из КШ при приемлемых для действующих глиноземных цехов температурах (ниже 250^{0}C). В результате соединения кремния связываются в кальциевые силикаты, а большая часть соединений железа переводится в магнетит.

Реализация разработок в промышленности позволит из 8-10 тонн КШ получить не менее 1 тонны Al_2O_3, а также большую часть соединений железа перевести в форму удобную для магнитной сепарации с получением концентрата с содержанием железа не менее 50%.

Литература
1. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М. // Экология и промышленность России, 2012, 11, 10-13.
2. Газалеева, Г.И., Мушкетов А.А., Сопина Н.А., Власов И.А., Упоров С.А. // Цветная металлургия, 2013, 7, 46.
3. Пасечник Л.А., Скачков В.М., Яценко С.П. и др. Патент 2561417 РФ, 2015.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН.

ТЕРМОКИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛЬФРАМИТА С КАРБОНАТАМИ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Пикулин К.В., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Галкова Л.И.

ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016, Екатеринбург, Амундсена 101
e-mail: pikulin.imet@gmail.com

Важным элементом технологии переработки вольфрамитового сырья является его спекание[1,2] с карбонатами щелочных металлов для перевода вольфрама из $Fe_xMn_{1-x}WO_4$ в водорастворимый $Na(K)_2WO_4$. По данным термоанализа (Netzsch STA 449 C Jupiter, пакет Netzsch Thermokinetics) взаимодействие вольфрамита с $Na(K)_2CO_3$ протекает по двухстадийному механизму. В смесях $Fe_xMn_{1-x}WO_4 – Na_2CO_3$ первая стадия протекает в диффузионном режиме (E_1 = 243 кДж/моль), а вторая – соответствует реакции n-го порядка с автокатализом (E_2 = 212 кДж/моль). Для системы $Fe_xMn_{1-x}WO_4 – K_2CO_3$ эти значения составляют 176 и 302 кДж/моль, соответственно.

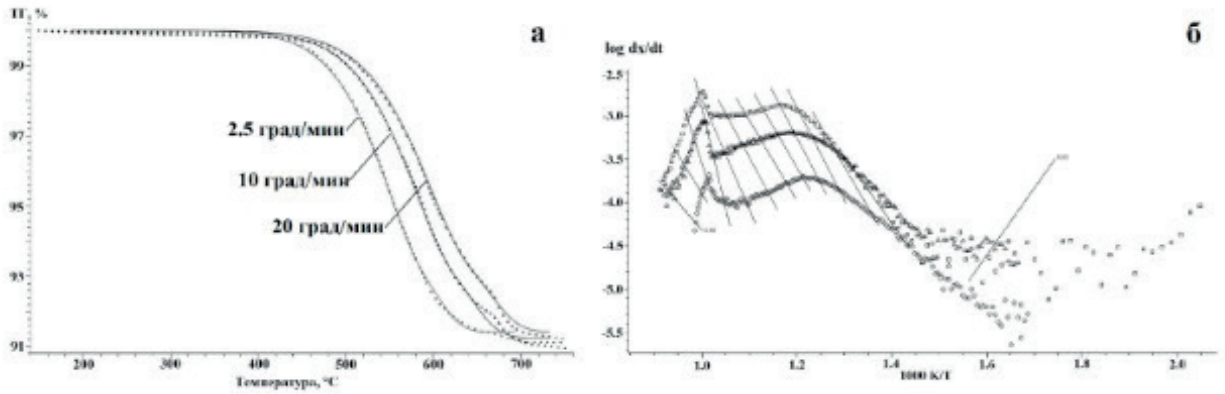


Рисунок. Изменение массы смеси вольфрамита с карбонатом натрия при нагреве на воздухе (а) и результаты обработки данных по методу Фридмана (б)

Полученные данные использованы для совершенствования технологии переработки концентратов, выделяемых из руд Орловского и Калгутинского месторождений.

Литература
1. Пикулин К.В., Селиванов Е.Н., Галкова Л.И., Гуляева Р.И. Химическая технология, 2018, 9, 413.
2. Пикулин К.В., Галкова Л.И., Селиванов Е.Н. Бутлеровские сообщения, 2018, 7, 52.

Работа выполнена по Комплексной программе фундаментальных исследований УрО РАН (проект № АААА-А18-118012590113-6).

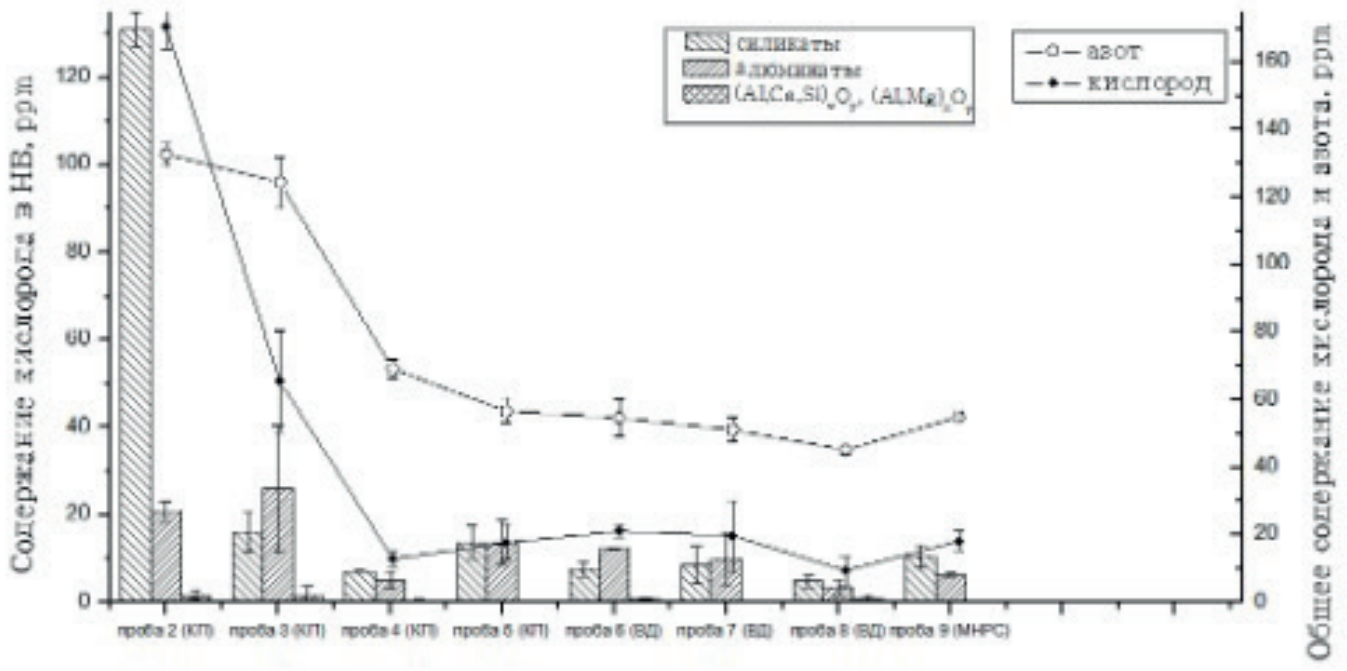
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ ТРУБНОЙ МАРКИ СТАЛИ К56

Погодин А.М. [a, b] Зыков А.С. [a,b], Елистратов А.Ю. [a,b],
Комолова О.А.[a, b], Григорович К.В. [a, b]

[a]*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС"» (НИТУ «МИСиС»), 119049 Москва, Ленинский проспект, 4,*
e-mail: lpog1l@yandex.ru
[b]*Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, 119334 Москва, Ленинский проспект 49*

К современным трубным маркам стали предъявляют все более жесткие требования по содержанию в них неметаллических включений, являющихся причиной возникновения различных дефектов влияющих на эксплуатационные свойства. Исходя из этого, актуальной задачей является повышение чистоты трубной стали по недеформируемым оксидным неметаллическим включениям с высоким содержанием Al_2O_3.

Были отобраны пробы металла от заводских плавок по всей технологической цепочке производства трубной марки стали К56 и проведен анализ технологии производства. Отобранные пробы металла были проанализированы с помощью методов количественной металлографии, электронной микроскопии и фракционного газового анализа и выделены основные типы неметаллических включений, образующихся в металле во время выплавки и внепечной обработки. Результаты фракционного газового анализа исследуемых образцов металла одной из проанализированных плавок представлены на рисунке.



Видно, что происходит увеличение содержания азота и неметаллических включений в пробе металла на МНЛЗ, это свидетельствует о вторичном окислении металла во время разливки. Проведенный анализ позволил дать рекомендации по совершенствованию технологии внепечной обработки.

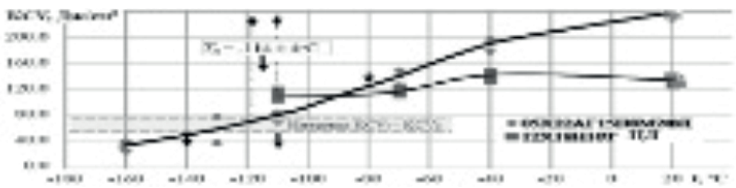
ОЦЕНКА ХЛАДОСТОЙКОСТИ НОВОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ 05Х21АГ15Н8М2ФЛ

Поломошнов П.Ю., Костина М.В., Мурадян С.О.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (ИМЕТ РАН)», 119334, Москва, Ленинский проспект, 49
e-mail: 21firstpy@mail.ru

К современным сталям, работающим в условиях Севера, предъявляются повышенные требования по хладостойкости. На основе собственных и литературных данных выбрана композиция хладостойкой литейной стали. Для обеспечения хладостойкости литейной АС предел текучести $\sigma_{0,2}$ должен быть ≥ 300 МПа (1) при +20 °С. Пределы легирования азотом литой АС лимитированы минимальной его концентрацией, необходимой для твердорастворного упрочнения и выполнения условия (1); его максимальной концентрацией, превышение которой приводит к повышению критической температуры вязко-хрупкого перехода $T_к$ (T_{DBTT}) свыше заданного значения.)

Новая литейная сталь 05Х21АГ15Н8МФЛ с 0,5%N имеет предел текучести $\sigma_{0,2}$ при +20 ºС от 370 до 480 МПа. Для нее впервые построена температурная зависимость ударной вязкости при снижении температуры до -160 °С. Сравнительными испытаниями на ударный изгиб образцов лабораторной стали 0,5Х21АГ15Н8МФЛ и промышленной центробежнолитой стали 12Х18Н10-ЦЛ показано, что во всем интервале климатических температур и вплоть до -90°С предложенная азотсодержащая сталь превосходит безазотистую. Для стали 0,5Х21АГ15Н8МФЛ определена критическая температура вязко-хрупкого перехода $T_к = T_{DBTT} = -114 \pm 4$°С. По данным ферритометрии и микроструктурного анализа в азотосодержащей стали, в отличие от стали типа 18-10, не образуются мартенсит деформации и охлаждения.



Работа выполнена в рамках программы РАН 1.55 П «Арктика».

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗМ ГИДРАЗИДАМИ А-РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Радушев А.В., Никитина В.А., Батуева Т.Д.

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук
614013, Пермь, ул. Королева, 3
e-mail: avradu@mail.ru

Особенностью доступных сырьевых источников РЗМ в России является низкое содержание редкоземельных металлов и сложный химико-минералогический состав. Большой интерес представляют экстрагенты, способные извлекать РЗМ из сернокислых и смешанных сред.

Из предварительно опробованных в сернокислых средах производных гидразина и α-разветвленных кислот фракций С10 и С15-19 наибольшую экстракционную способность показал ГД 1519 - гидразид изокислот с радикалами С1519.

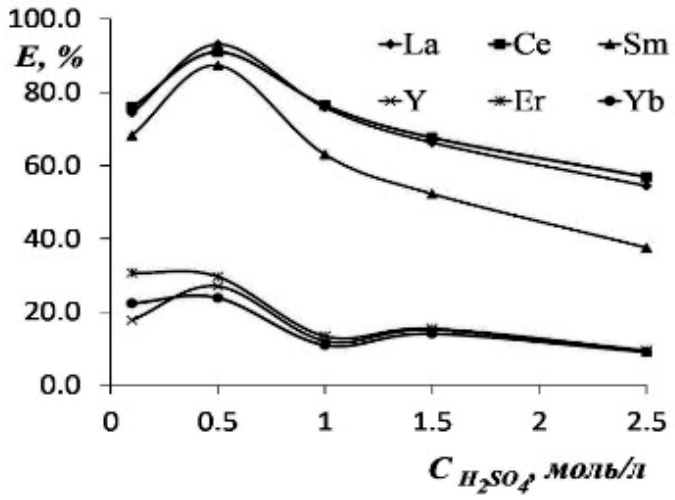


Рисунок 1. Зависимость извлечения РЗМ (E,%) от концентрации H_2SO_4 в водной фазе. Содержание в 10 мл водной фазы, мг:La-5,5; Ce-7,8; Sm-6,4; Y-8,4; Er-8,5; Yb-8,7.РЗМ введены в виде нитратов. Экстрагент- 0,5 моль/л раствор ГД1519 в керосине. V_o:$V_в$=1:1. Встряхивание -5 мин, расслаивание -5 мин.

Из полученных данных следует, что La, Sm и Ce экстрагируются значительно лучше Y, Er и Yb во всем изученном диапазоне кислотности; например, в 0,5 моль/л H_2SO_4 коэффициент разделения пары Sm и Er β~2,9.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00039

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВАХ

Руденко А.В.,[а] Ткачева О.Ю. [а,б]

[а]*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук, 620099, Екатеринбург, Академическая 20*
e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru
[б]*Уральский Федеральный Университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира 19,*

Поведение оксидов переходных металлов в расплавленных смесях натриевого и калиевого криолитов необходимо знать при изучении вопросов коррозии металлических, керметных и керамических материалов, которые могут быть использованы в качестве нерасходуемых (малорасходуемых) анодов при получении алюминия электролизом криолит-глиноземных электролитов, при разработке составов рафинирующих солевых флюсов для получения алюминия высокой чистоты, а также при получении сложнолегированных алюминиевых сплавов.

Проведены исследования растворимости оксидов переходных металлов Fe_2O_3, NiO и MnO в легкоплавких криолитовых расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF(10 мас.%)-AlF3 методом изотермического насыщения. Температура выдержки на 30, 60, 90 °C выше температуры ликвидуса. Пробы расплава анализировали на содержание элементов Fe, Ni или Mn.

Найдено, что растворимость оксидов переходных металлов в расплавах KF-AlF_3 с КО=1,3-1,5 (КО=$(x_{NaF}+x_{KF})/x_{AlF3}$, моль/моль) уменьшается в ряду MnO-Fe_2O_3-NiO при температурах на 30-90 градусов выше соответствующей температуры ликвидуса.

Растворимость MnO в калиевом криолите растет с увеличением КО и температуры и достигает 0,65 мас.% при 850 °C. В присутствии NaF в смеси KF-NaF-AlF_3 растворимость MnO уменьшается. Величина растворимости Fe_2O_3 в расплавах KF-AlF_3 с КО=1,3 в интервале температур 700-760 °C имеет такой же порядок, как и в расплавах KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3 с КО=1,4-1,5 при 830-880 °C. Растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe_2O_3 и MnO, и растворенный NiO находится в расплаве в виде ферроникеллата калия.

Электролит KF-NaF(10 мас.%)-AlF_3 с КО=1,3 имеет наименьшую растворимость Fe_2O_3 среди всех исследованных расплавов, и рекомендуется для проведения низкотемпературного электролиза алюминия при температурах около 800 ºС в электролизере с инертными анодами, в состав которых входит Fe.

ЭКСТРАКЦИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Рыженкова О.М., Пермякова Н.А., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И.

МИРЭА – Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86,
e-mail:roaddz@icloud.com

Сегодня в России основным источником металлов и соединений тантала и ниобия продолжает оставаться лопаритовый концентрат ОАО Ловозерской горной компании. Обеспечение отечественной промышленности собственным ниобиевым сырьем может быть осуществлено за счет освоения отечественных месторождений ниобия[1].

Традиционно рудный концентрат разлагают смесью кислот (78% HF + 22% H2SO4), при этом в раствор переходят все элементы, содержащиеся в минералах, в виде комплексных фторидов, например H_2SiF_6[2].

Не смотря на изученность экстракционного извлечения Nb и ряда сопутствующих элементов из фторидных растворов трибутилфосфатом (ТБФ), поведению такой примеси как кремний уделено очень мало внимания[3].

Так, при выщелачивании 18% HF ниобий содержащего кека, полученного после кислотного автоклавного выщелачивания руды Чуктуконского рудного поля, в раствор переходит до 83% кремния. Уменьшение концентрации HF до 4% и использование ее в смеси с 55% H_2SO_4 при выщелачивании кека привело к снижению извлечения кремния в раствор до 64%. Таким образом, ниобий содержащие растворы (до 3.5 г/л Nb), поступающие на стадию экстракции, содержат 6-8 г/л кремния. Такое содержание кремния, почти в два раза превышающее содержание ниобия, может существенно ухудшить извлечение последнего на стадии экстракции.

Экстракционное равновесие при извлечении кремния ТБФ из растворов HF достигается в течение 40 минут. В работе подтверждена экстракция кремния из растворов фтороводородной кислоты ТБФ. Определена емкость ТБФ по кремнию. Исследовано влияние на степень извлечения кремния ТБФ таких параметров как концентрация HF, концентрации H_2SO_4 в смеси (HF + H_2SO_4).

Литература
1. Темнов А.В., Пикалова В.С. Разведка и охрана недр, 2013, 7, С. 54.
2. Коровин С.С., Дробот Д.В., Фёдоров П.И. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. Книга II/ Под ред. С.С. Коровина- М.: МИСиС, 1999. 461 с.
3. Крылов В.Н., Комаров Е.В. Журнал неорганической химии, 1971, 16, С. 1565.

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЛАТЕРИТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Садыхов Г.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
E-mail: Sadykhov@imet.ac.ru

В последние годы из-за высокой себестоимости получаемых продукций и экологических проблем производство никеля и кобальта из латеритных руд во многих заводах стало нерентабельным и было прекращено. Эффективность производства может быть обеспечена только при концептуальном комплексном подходе к использованию всех типов латеритных никелевых руд (сапролитовых, лимонитовых, смешанных и гематитовых) разрабатываемого месторождения с внедрением новых технологий.

В связи с этим, в период 2012-2018 г.г. в ИМЕТ РАН проводился комплекс исследований по разработке новых пиро- и гидрометаллургических процессов переработки разных типов латеритных никелевых руд с высокими технико-экономическими показателями. Разработан усовершенствованный вариант кричной технологии для переработки сапролитовых и смешанных руд, который проверен промышленными испытаниями. Получаемая крица в зависимости от состава руды содержит 10-20% Ni при степени извлечения его - 90-98%. Разработан процесс селективного извлечения Ni и Co из лимонитовых руд по схеме «восстановительный обжиг - слабокислотное выщелачивание». В сравнении с промышленным Карон процессом он отличается в 2 раза меньшими удельными материальными потоками по растворам и в 1,5 раза большими показателями по извлечению металлов (до 87-99% Ni и 80-91% Co). В качестве альтернативы предложен процесс металлургического обогащения лимонитовых руд по схеме «восстановительный обжиг-магнитная сепарация». Магнитный концентрат содержит до 8,3-10% Ni и 0,4-1,0% Co, при их степени извлечения 92% и 84%, соответственно. Для переработки гематитовых руд предлагается высокотемпературный восстановительный обжиг с прямым получением гранулированного никелевого чугуна (2,0-2,5% Ni) и алюмосиликатного шлака (40-42% Al_2O_3, 20-25% CaO, 25-27% SiO_2), пригодного для использования в качестве комплексной флюсовой добавки в кричном процессе получения ферроникеля из сапролитовых руд.

Работа проводилась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Садыхов Г.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
E-mail: Sadykhov@imet.ac.ru

Титаномагнетиты используют как основное сырье для производства ванадия. Их перерабатывают с применением флюсовой плавки в доменных печах и руднотермических электропечах с получением ванадиевого чугуна и титанистого шлака. При этом весь титан и 20-35% ванадия в составе шлака отправляют в отвалы. Потери титана ощутимы особенно при использовании титаномагнетитов с высоким содержанием TiO_2 (8-15%). Из-за применения большого количества флюса содержание TiO_2 в шлаке при доменной плавке не превышает 22-24%, а при электроплавке – 29-32%. Низкое содержание и форма нахождения титана в шлаке сильно усложняют технологию его извлечения. Безвозвратные потери титана в пересчете на TiO_2 с такими шлаками составляют не менее 1 млн.т/год. В настоящее время в отвалах крупных производителей ванадия накоплено более 100 млн.т титанистых шлаков, что создает серьезную экологическую проблему для окружающей среды.

Учитывая огромные запасы богатых по TiO_2 титаномагнетитов в России, исследования ИМЕТ РАН направлены на решение проблемы их комплексного использования как массового железотитанованадиевого сырья. Титаномагнетитовый концентрат подвергается бесфлюсовой (или с небольшой добавкой известняка) восстановительной плавке с получением ванадиевого чугуна и титанованадиевого шлака. При этом извлечение ванадия в чугун может изменяться в пределах 35-60%. Ванадиевый чугун направляется на конвертерный передел, а титанованадиевый шлак в зависимости от состава перерабатывают по двум вариантам. По первому варианту из шлака селективно извлекают ванадий по схеме «окислительный обжиг – кислотное выщелачивание», а титансодержащий остаток выщелачивают в автоклаве с получением искусственного рутила. По второму варианту шлак подвергают сернокислотному выщелачиванию для очистки от V_2O_3, Cr_2O_3, MnO, Al_2O_3 и др., затем титансодержащий продукт (70-90% TiO_2) поступает на разложение серной кислотой для получения пигментного TiO_2. Ванадий из раствора извлекают экстракцией с получением чистого V_2O_5 (99,5-99,7%).

Работа проводилась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ RE-CU-SE

Салахова Э.А.[а], Тагиев Д.Б.[а], Рамазанов М.А.[б], Агамалиев З.А.[б], Ибрагимова К.Ф.[а], Калантарова П.Э[а].

[а]Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева, НАНА, Баку, Азербайджан
e-mail: elza_salahova@mail.ru
[б]Бакинский государственный университет, AZ1143.ул.З.Халилова, 23.

Рений (Re) является термостойким металлом, который получил широкое применение как высокотехнологичный материал, демонстрирующий исключительные свойства. Этот метал, обладает некоторыми специфическими свойствами и находит свое применение в различных областях полупроводниковой промышленности. В последние годы сфера использования этих соединений существенно расширилась: космическая техника, электроника и так далее. Халькогенидные сплавы рения являются полупроводниковыми материалами и могут использоваться в качестве светочувствительного элемента в видимой области спектра. Настоящая работа направлена на исследование соответствующих процессов, определение научной основы электроосаждения халькогенидов рения и определение физико-химических свойств получаемых тонких пленок. Для изучения механизма электролитического осаждения полупроводниковых слоев из различных растворов, полученных методом электролиза, использовались потенциостатические, циклические, вольтамперомет-рические методы. Но для изучения химического и фазового состава сплавов применялся рентгеноструктурный метод. Исследование проводилось из сернокислого раствора, содержащего селенистую кислоту, перрената калия и медь хлористый. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. На основании исследования вольтамперных зависимостей при совместном электроосаждение ионов перрената калия (VII), селена (IV) и меди (II) из сернокислых электролитов на Pt электроде установлены условия потенциостатического осаждения тонких покрытий в системе Re-Cu-Se. Для исследования морфологии пленок на платиновой и медной подложках поверхность электрода была изучена на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM7600F при различных увеличениях, а также, соответственно, была подвержена элементному анализу с помощью детектора Oxford X-MAX 50. Сканирование образца проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении ~15 кЭв. Установлено, что на поверхности электрода наблюдаются агломераты в основном, состоящие, преимущественно, из сферообразных частиц средним размером ~20-25 нм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА

Салина В.А.,[a] Жучков В.И.[a], Заякин О.В.[a]

[a]*Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук, 620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*
e-mail: valentina_salina@mail.ru

Проведено термодинамическое моделирование силикотермического восстановления металлов из оксидной системы CaO-SiO2-Cr_2O_3-FeO-MgO-MnO-Al_2O_3. Для моделирования использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu Research Oy (Финляндия)[1]. В базу данных дополнительно введены сведения о CrO и скорректированы для CaCr2O4. Химический состав исходного оксидного компонента, масс. %: 25-37,5 CaO; 12,5-25 SiO_2; 25 Cr_2O_3; 5 FeO; 14 MgO; 3 MnO; 3 Al_2O_3. Основность (CaO)/(SiO_2)=1, 2, 3. В качестве восстановителя использовали: FeSi45 и FeSi65 в количестве 110% от стехиометрически необходимого для восстановления Fe, Mn и Cr. Расчеты выполнены в интервале 1500-1700ºС.

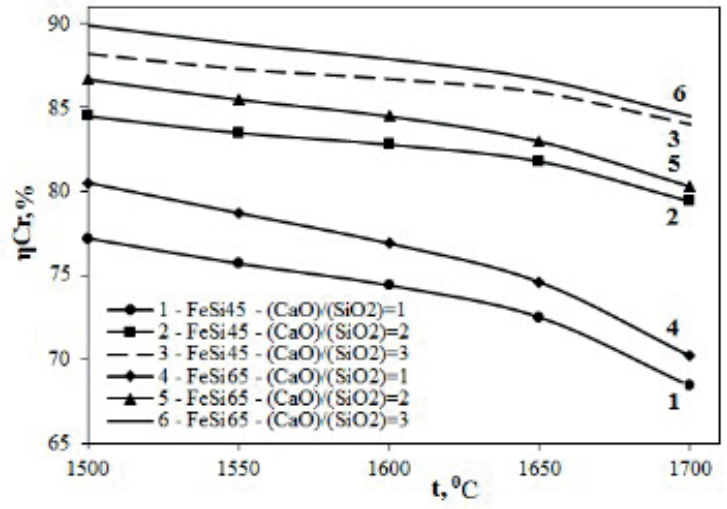


Рисунок 1. Изменение степени восстановления хрома (η_{Cr}) ферросилицием (FeSi45, FeSi65) в зависимости от температуры (*t*) при (CaO)/(SiO_2)

На рисунке 1 показано положительное влияние повышения основности от 1 до 3 и увеличения концентрации кремния в восстановителе на η_{Cr}. Полученные данные согласуются с η_{Cr} при использовании FeSiNi[2].

Литература
1. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2000.
2. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Russian Metallurgy, 2019, 2, 162.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий и по проекту РФФИ 18-29-24027

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРАСНОГО ШЛАМА И ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ ДЛЯ СОВМЕСТНОЙ УТИЛИЗАЦИИ

Свиридова М.Н., Танутров И.Н., Лямкин С.А., Чесноков Ю.А., Овчинникова Л.А., Маршук Л.А.

Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук.
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

С целью совершенствования технологии совместной переработки красного шлама (КШ) и замасленной прокатной окалины (ЗПО) с помощью современных методик и аппаратуры, в том числе с использованием оборудования ЦКП «Урал-М», экспериментально изучены физико-химические свойства техногенных отходов.

Основными компонентами КШ являются: Fe (35.7 %) в виде гематита и сложных гидроалюмосиликатов, Ca (11.0 %) в виде кальцита и гидроалюмосиликатов, Al (6.8 %) и Si (4.7 %) в составе гидроалюмосиликатов, Na (2.8 %) в виде гидроалюмосиликатов, карбоната и гидроксида и Ti (2.5 %) в виде рутила. Влажность шлама составила 11.9 %.

Основными компонентами ЗПО являются: Fe (71 %) в виде магнетита, вюстита и гематита при очень малом количестве фаялита. Содержания Si (в виде кварца), Al и P (не образующих фаз) находятся в пределах 1-3 %. Влажность ЗПО – 16.3 %, содержание не отмываемой органики – 4.0 %.

Гранулометрический состав КШ характеризуется высокой дисперсностью. При среднем диаметре 1.6 мкм все размеры частиц находятся в области 0.5-12 мкм. Гранулометрический состав ЗПО отличается сложностью. При среднем диаметре 8.6 мкм в распределении частиц по размерам наблюдаются максимумы 0.9 мкм и 15 мкм и минимум около 1.2 мкм. Удельная поверхность материалов равна у КШ 23.7 $м^2/г$, а у ЗПО – 1.9 $м^2/г$.

Изучено изменение свойств отходов после воздействия водных растворов щелочей и кислот, нейтрализующих влияние органических (ЗПО) и щелочных (КШ) поверхностных соединений. Нейтрализация водной суспензии КШ раствором HCl приводит к удалению с поверхности щелочной пленки. В результате воздействия реагентов наблюдается уменьшение содержания водорастворимых компонентов в продуктах обработки. При этом средние размеры частиц КШ и ЗПО увеличиваются соответственно до 2 и 14 мкм, удельная поверхность до 25.7 и 2.3 $м^2/г$. Распределение частиц по размерам у КШ практически не изменяется, а у ЗПО – примерно на 5 и 10 % сглаживаются максимум и минимум в области менее 0.5 и 15 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24143.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Свиридова М.Н., Чесноков Ю.А., Маршук Л.А., Овчинникова Л.А., Танутров И.Н., Лямкин С.А.

Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук. 620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

В результате проведенных расчетов изучены металлургические свойства окатышей и брикетов, полученных из смеси окалины и красных шламов:

- прочность;
- восстановимость;
- температурный интервал размягчения.

С помощью информационной системы «Интерактивные расчеты в черной металлургии»[1] оценены влияние железорудного материала на основные технико-экономические показатели пирометаллургической переработки по металлургическим переделам: расход энергоресурсов, производительность, химический состав полученного металла и шлака.

Проведен термодинамический анализ и моделирование исследуемых систем (красный шлам и прокатная окалина) для определения оптимальных условий получения железосодержащих сплавов и глиноземистых шлаков, используемых для получения клинкера глинозёмистого цемента. Проведена оценка фазового состава концентратов, брикетов и окатышей, металлических сплавов и глиноземистых шлаков.

Проанализированы и оценены различные варианты утилизации техногенных отходов металлургического производства (красного шлама и замасленной окалины) по различным схемам переработки с учетом экономической эффективности по каждому металлургическому переделу.

Литература
1. Чесноков Ю.А. Черная металлургия, 2015, 12, 63.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24143.

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНИТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ КИСЛЫХ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Серикбай А.У.[а], Захарьян С. В.[а], Захарьян Д.В.[б]

[а]ТОО «КазГидроМедь», г. Караганда, Республика Казахстан, szakharyan@yandex.kz
[б]ТОО «Корпорация Казахмыс», г.Жезказган, dizakharyan@yandex.kz

Специалистами ТОО «КазГидроМедь» были проведены научно-исследовательские работы по разработке технологии доизвлечения ценных компонентов (медь, рений, никель) из сбросных растворов Балхашского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг». Состав и количество кислых стоков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Средний состав кислых стоков

Наименование стока	Объем, м^3/год	Соотношение, % отн.	Содержание, г/дм^3		
			Cu	Re	Ni
Промывная серная кислота	468026	82,58	0,02	0,0037	0,002
Отработанный электролит с 84-й серии	7224	1,27	9,10	0,00	1,41
Маточный раствор после получения медного купороса	24300	4,29	30,0	0,00	3,97
Обезмеженный электролит после глубокого обезмеживания	27086	4,78	1,43	0,00	1,10
Крепкий раствор после фильтрации шлама	19723	3,48	31,74	0,00	1,19
Слабый раствор после фильтрации шлама	20387	3,60	18,30	0,00	0,08
СРЕДНИЙ РАСТВОР в год	566746	100	2,49	0,0031	0,15

Учитывая многокомпонентный состав растворов для извлечения ценных компонентов были применены методы ионообменной сорбции на синтетических ионитах нового поколения, которые показали свою технологическую и экономическую эффективность при переработке подобного вида отходов.

Литература:
1 The recovery of copper from a pregnant sulphuric acid bioleach solution with developmental resin Dow XUS43605 /C.J. Liebenberg; C. Dorfling; S.M. Bradshaw et al. //Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2013. V. 113, N.5.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Тареева О.А., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»; Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок 26а, e-mail: Lokshin.ep@gmail.com

С хибинскими апатитовыми месторождениями Кольского полуострова связана значительная часть балансовых запасов редкоземельных элементов (РЗЭ) России.

В докладе обобщены результаты исследований по научному обоснованию и разработке технологий извлечения РЗЭ из продуктов сернокислотной переработки апатитового концентрата: фосфогипсов, экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), а также совершенствованию технологии извлечения РЗЭ при азотнокислотной переработке. Рассмотрены особенности извлечения РЗЭ из фосфополугидрата, фосфодигидрата, методы извлечения из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса. Показано, что экономически целесообразное извлечение РЗЭ из фосфогипсов возможно только при сернокислотном выщелачивании одновременно РЗЭ, фосфора и фтора с получением гипсового продукта. Эффективное выщелачивание фосфора и фтора достигается только при перколяционном выщелачивания, но не при агитационном. Разработаны методы извлечения РЗЭ из растворов выщелачивания, обеспечивающие получение качественных, не загрязнённых радионуклидами, карбонатных концентратов РЗЭ. Результаты подтверждены в опытно-промышленном масштабе. Разработаны методы утилизации получающихся в процессе растворов, содержащих фосфор и фтор, что практически исключает образование жидких отходов.

Предложены и исследованы методы извлечения РЗЭ из ЭФК: осаждение двойных сульфатов с натрием, осаждение РЗЭ в виде фтор-фосфатного концентрата, сорбция сульфокатионитом. Оценены их достоинства и недостатки. Усовершенствован сорбционный метод извлечения РЗЭ из раствора, получаемого при азотнокислотной переработке апатита.

Извлечение РЗЭ из фтор-фосфатного концентрата, а также фосфатного концентрата, получающегося при азотнокислотной переработке апатитового концентрата, предложено проводить разработанным методом сорбционной конверсии. Во всех случаях найдены решения по разделению РЗЭ и тория.

СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Тареева О.А., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а,
e-mail: Lokshin.ep@gmail.com

Проанализированы экспериментальные данные по сорбции сульфокатионитом одновременно присутствующих щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, алюминия, титана, железа (III), тория и урана из растворов сложного состава, получаемых при кислотной переработке различных видов редкоземельного сырья с использованием низко концентрированных растворов азотной, серной фтористоводородной кислот, концентрированных растворов ортофосфорной кислоты.

При сорбции из растворов сложного состава, как правило, коэффициент распределения при сорбции K_d редкоземельных металлов максимален, что позволяет их концентрировать с отделением части примесей уже на стадии кислотного разложения концентратов. Это определяет перспективность применения сорбционных процессов при переработке многих видов редкоземельного сырья. На величины K_d влияют кислотность раствора, его анионный и катионный состав, температура сорбции. Эффективность сорбции отдельных металлов часто не коррелирует с величинами их ионных потенциалов, z_{Men+}/r_{Men+} где z и r – соответственно, величины заряда и радиуса катиона Me^{n+}, определяющими прочность связи сорбируемого катиона с функциональной группой сорбента. Это особенно характерно для содержащих фосфатные лиганды растворов, в которых величины K_d трёхвалентных металлов, тория и урана значительно уменьшаются, по-видимому, из-за образования этими металлами прочных фосфатных комплексов. Наличие в растворах фтора при отсутствии фосфат-иона лишь незначительно влияет на эффективность сорбции РЗМ, щелочных и щелочноземельных металлов, но значительно снижает эффективность сорбции металлов – акцепторов фтора: Al, Ti, Fe, Th и U. При этом в чисто фторидной среде Ca, Th, U и РЗЭ имели высокие значения K_d, что указывает на их существование в таком растворе в катионной форме. Данные по сорбции позволяют качественно оценить особенности комплексообразования ряда металлов в растворах исследовавшихся составов.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ АЛЮМОЖЕЛЕЗИСТЫХ КОАГУЛЯНТОВ

Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119334, Москва, Ленинский проспект 49,
e-mail: dkdm@mail.ru

В настоящее время красные шламы, в основном, выбрасывают в море, либо складируют на шламовых полях вблизи глиноземных заводов. В связи с этим, актуальной задачей является изыскание эффективных методов утилизации красного шлама.

Целью наших исследований была переработка красного шлама с получением алюможелезистых коагулянтов[1]. Объектом исследований служили красные шламы Уральского алюминиевого завода и Румынского завода «Алюм», химический состав которых был следующим (%):Al_2O_3 – 14-21; SiO_2 – 9,1-9,4; Fe_2O_3 – 40-44; CaO – 4,6-14,2; TiO_2 – 2,9-4,1; Na_2O – 3,8-7,1.

Алюможелезистые коагулянты получали разложением красных шламов серной и соляной кислотами[2]. Исследования выполнялись с использованием реактора для разложения красного шлама, вакуум-фильрационной установки и сушильного оборудования. Степень извлечения оксида алюминия в раствор составила: 79,67-80,73%; оксида железа – 38,68-39,19%; оксида натрия – 93,43-95,66%. Степень извлечения микропримесных элементов составила, (%): скандия – 67,46-70,44; ванадия – 49,35-54,45; галлия – 66,54-67,78; иттрия – 74,81-82,30; циркония – 66,38-70,33; церия – 42,63-65,50; неодима – 43,42-56,65; тербия – 61,72-72,14; иттербия – 73,13-79,93; лютеция – 75,10-81,02, что, даст возможность извлекать эти элементы выщелачиванием красного шлама. НИИ ВОДГЕО показал высокие коагуляционные свойства полученных алюможелезистых коагулянтов.

Литература
1. Тужилин А.С., Ю.А. Лайнер, Т.Н. Ветчинкина Изучение физико-химических свойств хлоридных растворов алюминия и железа / Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. Сборник научных трудов. М.: Интерконтакт Наука, 2018, С. 464-475
2. Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н. Переработка красных шламов с получением коагулянтов и сорбентов / Сборник докладов четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 27-30 ноября 2018 г. Москва. Том III. С. 648-651.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ МАЛОМАГНИТНОЙ СТАЛИ И ЕЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Яковицкий А.А., Ласточкина Е.В.

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49
e-mail: mail@crism.ru

Разработка сталей с повышенным содержанием азота является перспективным направлением в создании экономнолегированных высокопрочных коррозионностойких материалов. Технология литья с противодавлением азота позволяет без использования дорогих легирующих элементов (в первую очередь, никеля) за счет введения азота – сильного аустенитообразующего элемента – формировать в сталях на основе системы Fe-Cr-N полностью аустенитную структуру без ухудшения коррозионных свойств и обеспечении низкой магнитной проницаемости аустенитных сталей[1-2].

Выплавка стали проводилась на модернизированной установке «Прометей-А». Исследуемая сталь со сверхравновесным содержанием азота обладает низкой магнитной проницаемостью ($\mu \leq 1{,}001$ Гс/Э) аустенитной структурой. Легирование азотом позволяет достичь высоких значений предела текучести ($\sigma_{0,2} \geq 800$ МПа) при сохранении высоких пластических характеристик ($\psi \geq 50\%$) и ударной вязкости ($KCV^{+20} \geq 100$ Дж/см2).

Установлено, что оптимальным процентным содержанием азота в стали является 0,7 – 0,8 %. С дальнейшим увеличением концентрации азота повышаются прочностные свойства, но при этом снижаются пластические характеристики.

Повышенное содержания азота увеличивает стойкость к питтинговой коррозии (индекс питтингостойкости PRE в два раза выше по сравнению со сталью марки Х18Н10Т). Вследствие склонности к прерывистому распаду аустенита с образованием колоний нитридов хрома Cr_2N перлитного типа возможно проявление склонности к МКК, для устранения которой рассматривается возможность долегирования ванадием.

Литература
1. Rashev Ts. High-Nitrogen Steels. Metallugy under Pressure, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia,1995. – 268 p.
2. Gavriljuk V.G., Berns H. High-Nitrogen Steels: structure, properties, manufacture, applications. – Springer, 1999. – 378 p.

SECTION 4

ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ, ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И УПРАВЛЕНИЕ РИСКАМИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

CIRCULAR ECONOMY, ENERGY EFFICIENCY AND ENVIRONMENTAL SAFETY IN CHEMICAL INDUSTRY

Klemeš J.J., Fan Y.V., Varbanov P.S.

Sustainable Process Integration Laboratory – SPIL, NETME Centre, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology - VUT BRNO, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Czech Republic, e-mail: klemes@fme.vutbr.cz

Climate change, as well as smog/haze, are crucial environmental challenges of our time. Carbon emissions footprint is a key environmental accounting tool for business managers, policy makers and non-governmental organisations attempting to identify mitigation measures that reduce the threat of climate change. The society is increasingly engaged in carbon emissions footprint as a part of policy development and product design. The present plenary lecture discusses the key issues and tools for the integrated environmental and business performance of the industry, starting from footprints. They have reached worldwide popularity, and the environmental issues they are addressing become increasingly diverse, as climate change and smog/haze issues (Greenhouse gas including Carbon Emissions footprint), freshwater use (water footprint), land use (land footprint), material use (material footprint). Footprints are an essential tool for the development and assessment of the circular economy. They are invaluable for measuring and managing the industry's contribution to the achievement of sustainable development. They help meet the challenge of providing competitive results and products in the short term while trying to protect and preserve natural and human resources in the long term. The lecture further discusses crucial issues as chemical industry waste and emissions, waste avoidance based on circular economy principles as well as environmentally responsible behaviour. Biomass management, both dedicated (energy crops) and residual, is challenging. The entire life cycle needs to be taken into consideration for decision making, and the biogenic emission is yet to be defined. This is applied to either biomass for energy or green chemical as a molecule of CO_2 emitted has the same impact on radiative forcing whether it comes from other resources/feedstock or biomass. The feasibility of biomass utilisation/management needs consider different footprints (beyond GHG), and it is essential to include the temporal dimension in the assessment. The presentation concludes by underlining the need for human society to develop a strategy that fulfils its responsibility towards the living conditions and the environment both in regional and worldwide level. There are specific challenges to be overcome by science on the way to providing tools to practitioners and decision makers. In terms of methodology, it is vital to appropriately integrate the footprint indicators into the overall system models and evaluation procedures.

BISMUTH-BASED LAYERED COMPOUNDS AS PHOTOCATALYSTS FOR ENVIRONMENTAL APPLICATION

Hojamberdiev M.

Fachgebiet Keramische Werkstoffe/Chair of Advanced Ceramic Materials, Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Technische Universität Berlin, Hardenbergstraße 40, 10623 Berlin, Germany
e-mails: hmirabbos@gmail.com; hmirabbos@ceramics.tu-berlin.de

Bismuth-based semiconductors are regarded as promising photocatalytic materials due to their suitable band gap for visible light absorption, increased mobility of photogenerated charge carriers because of well-dispersed Bi 6s orbital, non-toxicity, and easy tailoring of their morphologies owing to their layered structure. In this study, we have explored a wide variety of bismuth-based semiconductors, namely Bi_2O_3, Bi_2MO_6 (M = Mo, W), $BiVO_4$, BiOX (X = Cl, Br, and I) and $(BiO)_2CO_3$ for environmental remediation. As a narrow band gap semiconductor, Bi_2O_3 has five polymorphs: α-Bi_2O_3 (monoclinic), β-Bi_2O_3 (tetragonal), γ-Bi_2O_3 (body-centered cubic), δ-Bi_2O_3 (cubic), and ω-Bi_2O_3 (triclinic). Among them, β-Bi_2O_3 has the strongest absorption in the visible light region with a smaller band gap (E_g = 2.0–2.4 eV) and demonstrated a good photocatalytic performance than other polymorphs under visible light irradiation, and is inexpensive, nontoxic, and stable in acidic conditions. To further enhance its photocatalytic performance, β-Bi_2O_3 was composited with MoS2 quantum dots and Pd/PdO nanoparticles, and doped with Gd^{3+} ions. Also, the $(BiO)_2CO_3/Fe_3O_4$, $(BiO)_2CO_3/Bi_2O_3$, and $(BiO)_2CO_3$/Ag/AgBr composites were synthesized to enhance the visible light absorption and improve photocatalytic performance for the degradation of various organic pollutants under visible light. The present work demonstrated that the bismuth-based photocatalytic nanomaterials have potential to be applied in wastewater treatment and air purification systems in the future.

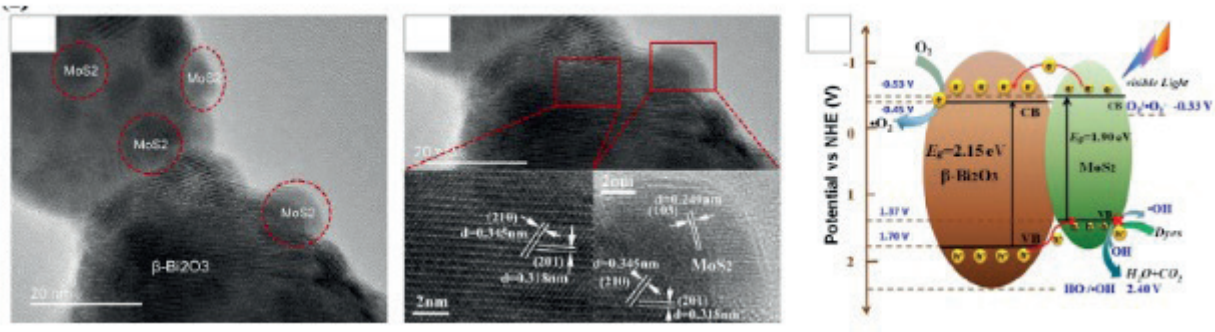


Figure 1. (a,b) TEM images of β-Bi_2O_3 particles loaded with 1.0% MoS_2 and (c) a schematic diagram of the photocatalytic mechanism and the photogenerated charge transfer process in MoS_2/β-Bi_2O_3.

SUSTAINABLE CHEMICAL TECHNOLOGY IN BIOMASS VALORIZATION

Murzin D.Yu.

Åbo Akademi University, Biskopsgatan 8, 20500, Turku, Finland,
e-mail: dmurzin@abo.fi

Biomass as a source of renewable energy and chemicals is attracting more and more attention. Utilization of woody biomass can lead, besides such biobased products as pulp and paper or furniture, also to chemicals and fuels.

Technological approaches to chemical treatment of lignocellulosic biomass are different depending on the target. One option is delignification giving cellulose and some residual hemicelluloses, which are further applied in production of paper or board, or the derivatives of cellulose. Thermal and catalytic treatment of biomass, e.g. thermal or catalytic pyrolysis, is viewed as the route to bio-based synthesis gas and bio-oil. Mild depolymerization of wood components (cellulose, hemicelluloses and lignin) results in formation of low-molecular-mass components such as sugars (Figure 1) or various aromatic hydrocarbons, which serve as building blocks for further chemical synthesis. Moreover, wood biomass contains many valuable raw materials for producing fine and specialty chemicals.

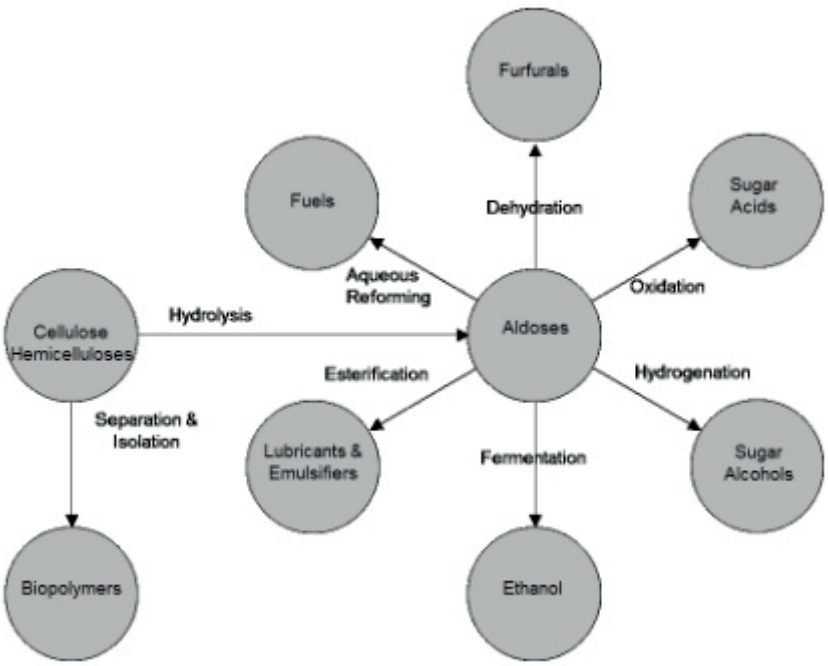


Figure 1. Chemicals from cellulose/hemicelluloses.

The current status of chemical technology for biomass valorization aiming at bio-fuels and chemicals will be reviewed in the lecture.

ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC EVALUATION OF LARGE INTERNATIONAL ENERGY PROJECTS: THE CASE OF THE "ONE BELT ONE ROAD"

Dovi' V., Meshalkin V. P., Dovì M.-S.

Genova University, Via Balbi 5, 16126, Genova
e-mail: vgdovi@gmail.com

Large international energy projects are expected to boost the economic growth of the countries participating in the project, removing or alleviating poverty in underdeveloped areas and creating new markets for goods and services.

This analysis has been recently challenged with respect to China's "One Belt-One Road" project, as some countries begin to regard the considerable debt loads they might incur as financially unsustainable despite the expected economic boost.

A further matter of concern is the negative outcome on the environment due to increased energy demand and electricity generation, industrial activities, transportation. The clearing of forests for highways and railways, the possible destruction or degradation of ecosystems are additional sources of worries.

This presentation aims at providing general considerations about the relation between the expected growth in trade and infrastructures and the amount of investments in energy technologies required to guarantee environmental sustainability, as well as an estimation of whether the relevant financial burden would possibly generate a financially unsustainable debt load.

ADVANCED MATERIALS FOR HIGH ENERGY DENSITY LI-ION BATTERIES

Yair Ein-Eli [a, b]

[a]*Department of Materials Science and Engineering*
[b]*Nancy & Stephen Grand Technion Energy Program (GTEP),*
Technion Israel Institute of Technology,
Haifa, Israel
e-mail: eineli@technion.ac.il

Electrochemical systems are being thought as the solution for the vast demand for high energy density in both portable and stationary devices. Such systems hold a great promise, while pressure on researchers grows as the need for more "juice" in mobile device (from small hand held electronic to large mobile systems as electric vehicles (EVs) dramatically increase as technology is rapidly evolving.

In this talk, we will address both the anode and cathode materials in Li-ion batteries. Lightweight anode current collector made of CNTs (carbon nanotubes) tissue materials and metal fluoride coating applied by atomic layer deposition (ALD) of 5 volts Lithiated Mn spinel Ni doped cathode materials ($LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$) will be discussed in this talk. Synergism of both technologies will be presented in a flexible high energy Li-ion battery demonstration.

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ РЕФОРМА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ: МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОПЫТ

Алмгрен Р.[a], Гусева Т. В.[b]

[a] Green Business AB, Тредгордсвеген, 3, 187 50 Тебю, Швеция e-mail: Richard.Almgren@greenbusiness.se
[b] НИИ «Центр экологической промышленной политики»,
115054 38, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 38.
e-mail: Tatiana.V.Guseva@gmail.com

В Европе концепция наилучших доступных технологий (НДТ) представляет собой основной инструмент предотвращения и контроля промышленных эмиссий и обеспечения высокого уровня защиты окружающей среды (ОС) с 1990-х гг. В Швеции НДТ получили распространение уже в 1960-х гг. Директива Евросоюза (ЕС) о промышленных эмиссиях определяет НДТ так: «...«наиболее эффективная стадия в развитии видов деятельности … и методов эксплуатации, которая указывает на практическую применимость методов, обеспечивающих основу для достижения предельных значений эмиссий и других условий…, применяемых для предотвращения или снижения … негативного воздействия на ОС»[1].

Отраслевые требования к НДТ описаны в Справочниках и Заключениях по НДТ, которые разрабатываются в ходе процедуры, включающей отраслевой бенчмаркинг экологической результативности и ресурсоэффективности. В ЕС разработаны 33 Справочника, которые применяются на практике. В Северных странах подготовлены также руководства по НДТ для других видов деятельности. С 2010 г. Заключения по НДТ применяются для установления требований к уровням эмиссий. Более 52000 предприятий, обязанных соответствовать НДТ, демонстрируют такое соответствие, а также последовательно улучшают достигнутые показатели.

Опыт ЕС свидетельствует о том, что использование концепции НДТ позволяет добиться улучшения состояния окружающей среды, но не препятствует конкурентоспособности промышленности ЕС.

В России Северные страны и прежде всего Швеция реализуют ряд проектов, направленных на применение системы комплексных экологических разрешений и внедрение НДТ.

Литература
1. Directive 2010/75 EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on Industrial Emissions (Integrated Pollution Prevention and Control).

AUTOMATED MONITORING SYSTEM OF POLLUTION OF ATMOSPHERIC AIR AND WATER OBJECTS BY ENTERPRISES OF THE CHEMICAL INDUSTRY

Maslova A.A.[b], Meshalkin V.P.[a], Panarin V.M.[b], Grishakov K.V.[b]

[a] *Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev, 125047, Moscow, Miusskaya Square, 9*
[b] *Tula State University,300012, Tula, Lenin Avenue, 92,*
e-mail: anna_zuykova@mail.ru

The purpose of the automated monitoring system for water and air pollution (AUTOMATED MONITORING SYSTEM) is to provide environmental services with information on air pollution and support in making management decisions to improve the environmental situation[1]. The following elements can be distinguished in the AUTOMATED MONITORING SYSTEM: environmental data (measurement of the concentration of harmful substances); meteorological data (air temperature, wind speed and direction, pressure, humidity); information about the company; sensors for measuring; weather stations; network and terminal equipment; collection point; information processing subsystem; map or terrain map; emission data; operator or decision maker. The main tasks of the AUTOMATED MONITORING SYSTEM include: continuous collection of environmental and meteorological information; recording and storage of information; conversion of information into the most convenient form for analysis; making recommendations for making management decisions. The accumulation of environmental data on the server is carried out using stationary monitoring posts connected to the server through various communication channels. The AUTOMATED MONITORING SYSTEM allows operators to see current environmental information[2].

Literature:
1. Panarin V.M., Gorunkova A.A., Grishakov K.V. Development of autonomous stations and systems for monitoring air pollution // Ecological systems and devices. 2017. No. 9. P. 21-27.
2. Meshalkin V.P., Panarin V.M., Rybka N.A., Goryunkova A.A. Assessment of the scattering ability of the atmosphere of the chemical complex and features of its monitoring // Chemical industry today. 2017. No. 4. P. 29-34.

The materials were prepared within the framework of the Grant of the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists - doctors of science (competition MD-2018).

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕМ КОНСТРУКЦИИ И ОПТИМАЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ ОХЛАЖДАЮЩИХ ПОТОКОВ

Абдеев Р.Г., Абдеев Э.Р., Шавалеев Э.И., Швецов М.В.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет,
450078,Уфа, Мингажева100,
e-mail: arg@bgutmo.ru

Анализ состава теплообменной аппаратуры на нефтегазохимических производствах выявил, что номинально более 30%, а по массе около 50% всего оборудования, это теплообменная аппаратура, среди которой также представлены аппараты воздушного охлаждения (АВО), требующие замены и реконструкции в результате окончания срока эксплуатации или коррозионно-эрозионного изнашивания. Поэтому работы направленные на повышение эффективности АВО являются актуальными[1].

Существующая проблема снижения эффективности АВО в жаркую безветренную погоду, усугубляется необходимостью коротковременного увлажнения воздухом с помощью увлажнителя, монтируемого непосредственно за колесом вентилятора при входе воздуха в диффузор. Это резко увеличивает процессы коррозии и образования отложений на поверхности оребренных труб (накипи, пуха и пыли).

Нами проведен комплекс расчетно-экспериментальных исследований по оценке тепловой эффективности малогабаритных АВО различного конструктивного исполнения с использованием универсального опытно-промышленного стенда.

Результатами исследований установлено, что конструкции АВО вертикально-цилиндрического исполнения более энергоэффективные и менее металлоемкие по сравнению с типовыми горизонтальными и позволяют обеспечить приток холодного атмосферного воздуха на вход АВО в жаркое время года[2].

Литература
1.Абдеев Э.Р. Совершенствование конструкции аппаратов воздушного охлаждения применением секции с радиально-диффузорной компоновкой оребрённых труб: дис. ... канд. техн. наук. УГНТУ, Уфа, 2011.
2.Абдеев Э.Р., Абдеев Р.Г., Лобанов М.А. Проектирование энергоэффективного вертикально-цилиндрического аппарата воздушного охлаждения с эвольвентно-профильным трубным пучком. Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1. № 3. С. 502-507.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТИОЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫЕ МОНО- И ДИСУЛЬФИДЫ

Бурмистрова Д.А.,[а] Смолянинов И.В.,[б] Берберова Н.Т.[а]

[а] *ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»*
Российская Федерация, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 16
e-mail: burmistrova.da@gmail.com
[б] *ФГБОУ Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН*
Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41

Исследована утилизация сероводорода (H_2S) и низкомолекулярных тиолов (RSH) – токсичных и коррозионно-активных отходов нефтеперерабатывающих производств – в несимметричные моно- и дисульфиды в N-метилпирролидоне (N-МП). В работе предложены два подхода, основанные на использовании одноэлектронных окислителей – пространственно-затрудненных о-бензо(имино)хинонов (3,5Q, 3,6Q, imQ) и электромедиаторов на основе о-аминофенолов (APh) для превращения токсичных сернистых компонентов в ценные органические соединения.

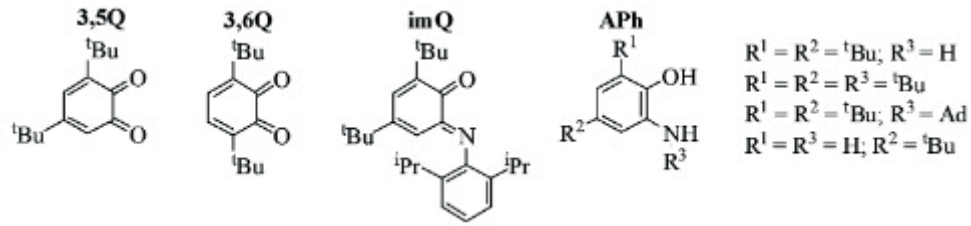


Рисунок 1. Одноэлектронные окислители, используемые в исследовании

Введение указанных добавок в N-МП, содержащий сернистые соединения, приводит к получению несимметричных биологически-активных моно- и дисульфидов ($4,6QH_2$-$3S_nR$, R_2S_2) в зависимости от условий проведения реакции. Выход целевых продуктов варьируется от 4% до 97%.

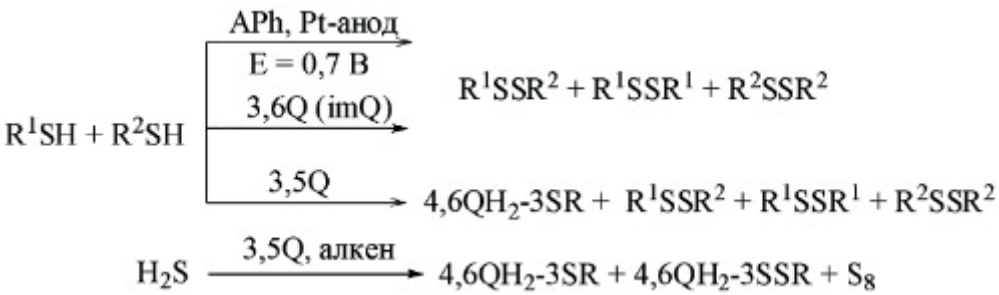


Рисунок 2. Схема утилизация тиолов и сероводорода в моно- и дисульфиды

Таким образом, показана возможность вовлечения токсичных тиолов и сероводорода в синтез органических соединений серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24001.

ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ: РЕСУРСОЕМКОСТЬ, КЛАССИФИКАЦИЯ, СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Винокуров Е.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9.
e-mail: vin-62@mail.ru

Проведена оценка объема производства гальванических покрытий в мире (740 – 1700 тыс. т/год) и в России (25 – 44 тыс. т/год).

На основании данных о концентрации ионов цветных металлов в растворах (*ci*) и сумме концентраций всех компонентов растворов предлагаемых и используемых для электроосаждения покрытий, предложены методика оценки ресурсоемкости и классификации растворов для электрохимического нанесения покрытий[1].

Эта методика направлена на обеспечение экологической результативности технологии (в части достигнутого уровня концентраций химических соединений в технологических растворах), соответствующей технологическим показателям наилучших доступных технологий, а также может быть использована в научно-исследовательской деятельности, например, при разработке новых составов электролитов для электроосаждения металлов и сплавов.

Руководствуясь полученными результатами, разработан саморегулирующийся электролит защитно-декоративного хромирования на основе комплексного соединения трехвалентного хрома, концентрация которого составляет 0,3 в моль/л, а также HCOOH, KBr, H_3BO_3, NH_4Cl. В раствор дополнительно вводят малорастворимую соль $[Cr_3(OH)_2(HCOO)_6]Cl \cdot nH_2O$ для поддержания эффекта саморегулирования при уменьшении концентрации как ионов хрома, так и муравьиной кислоты. Низкая концентрация ионов хрома позволяет отнести этот раствор к группе с малой ресурсоемкостью и рекомендовать данный состав для практического использования.

Предложен модифицированный непараметрическо-статистический метод SWOT-анализа, позволяющий количественно оценить достоверность выводов о целесообразности изменения технологий при разработке научно-обоснованных стратегий развития предприятий (производств)[2].

Литература
1. Fadina S.V. et. al. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2013, 47, 593.
2. Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., Vasilenko E.A. et. al. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016, 50, 730.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание 10.4556.2017/6.7.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И КИСЛОТ

Гартман Т.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва Миусская площадь 9,
e-mail: tngartman@gmail.com

С использованием результатов экспериментальных исследований каталитической дистилляции[1,2,3] четырехкомпонентной системы: CF_3COOCH_3 – CF_3COOH – $BrCF_2COOCH_3$ – $BrCF_2COOH$ при получении бромдифторуксусной кислоты в присутствии катализатора серной кислоты предложена и реализована процедура компьютерного моделирования процесса непрерывной каталитической ректификации с химической реакцией получения бромдифторуксусной кислоты. Разработан оригинальный алгоритм определения параметров бинарного взаимодействия моделей Wilson и NRTL, учитывающий протекание химических реакций при проведении экспериментальных исследований парожидкостного равновесия.

Адекватность компьютерных моделей проверена путем сравнения результатов экспериментальных исследований с данными моделирования изобарических равновесных данных по фазовому[2] и химическому равновесию[1]. Моделирование непрерывного процесса каталитической ректификации осуществляется в стационарных условиях в колонных аппаратах насадочного и тарельчатого типа[4].

Результаты работы могут быть использованы для усовершенствования методов получения фторорганических эфиров и кислот, а также при проектировании установок дистилляции и ректификации для их разделения.

Литература
1. Квашнин С.Я., Лупачев Е.В., Лотхов В.А., Курицын Н.Н., Кулов Н.Н. Теоретичекие основы химической технологии, 2017, том 51, №6, с. 669-677.
2. Лупачев Е.В., Захлевный А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Теоретичекие основы химической технологии, 2018, том 52, №3, с. 239-250.
3. Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Теоретичекие основы химической технологии, 2019, том 53, №1, с. 3-14.
4. Перерва О.В., Гартман Т.Н. Компьютерное моделирование статических и динамических режимов работы ректификационных установок: практическое руководство для технологов и проектировщиков. М.: ДеЛи плюс, 2016. 206 с.

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ РЕФОРМА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ: МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОПЫТ

Гусева Т.В.[a], Алмгрен Р.[b]

[a] НИИ «Центр экологической промышленной политики», 115054 38, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 38. e-mail: Tatiana.V.Guseva@gmail.com
[b] Green Business AB, Тредгордсвеген, 3, 187 50 Тебю, Швеция e-mail: Richard.Almgren@greenbusiness.se

В России концепция наилучших доступных технологий (НДТ) получила развитие в 1970-е годы как концепция малоотходных технологий. В 1990-е годы были выполнены первые пилотные проекты по оценке применимости европейских НДТ в различных отраслях.

С 2019 г., в соответствии с «Законом об НДТ»[1], осуществляется переход промышленности к системе технологического нормирования. Законодательство и справочники (ИТС) разработаны при участии широкого круга заинтересованных сторон и прошли публичное обсуждение, но недопонимание и ложные ожидания еще остаются.

Да, российская концепция НДТ имеет много общего с европейской, основана на принципе непрерывного развития и открывает возможности для улучшения экологической и ресурсной эффективности производства[2].

Да, НДТ - это ключевой инструмент экологической промышленной политики, преследующей цели инновационного развития, перехода к более «зеленому» производству, сокращения негативного воздействия на окружающую среду.

Нет, российские ИСТ - это не переводы европейских, напротив, они подготовлены в результате национального бенчмаркинга и отражают реальную картину состояния основных отраслей промышленности[2].

Нет, российские ИТС не угрожают внедрению инновационных решений и не предписывают внедрение конкретной технологии; ИТС устанавливают требования к основанным на НДТ уровням эмиссий[2].

В 2019-2022 гг. первые 300 крупнейших предприятий перейдут к новой системе нормирования, основанной на НДТ. Результаты перехода подтвердят (или опровергнут) сформулированные позиции.

Литература
1. Федеральный закон «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 21.07.2014 № 219-ФЗ.
2. Скобелев Д. О. и др. Сравнительный анализ процедур разработки, пересмотра и актуализации справочников по наилучшим доступным технологиям в Европейском союзе и Российской Федерации. - М.: Издательство «Перо», 2018. 114 с.

ОРГАНИЗАЦИЯ И ЛОГИСТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ УРБАНИСТИЧЕСКИМИ ХИМИКОБИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ КЛАСТЕРАМИ

Давыденко А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9,
e-mail: davydenko@muctr.ru

Особая экономическая зона является элементом инвестиционной привлекательности, создавая для резидентов наиболее благоприятные условия для успешного ведения бизнеса и эффективного развития их проектов.

Положительная динамика образования интегрированных структур в промышленности обусловлена более высокими показателями эффективности, получаемыми предприятиями за счет эффектов синергии и эмерджентности от объединения.

Особая экономическая зона Дубна способствует деловой активности в регионе и его социально-экономическому развитию. Это подтверждается лидерством ОЭЗ в первом национальном рейтинге инвестиционной привлекательности особых экономических зон в России в 2017 году.

Проект создания биофармацевтического кластера в подмосковном Пущине разработан, его строительство планируется начать в мае текущего года.

Программы развития предпринимательских компетенций, отсутствие административных барьеров позволяют компаниям не только создавать конкурентоспособные продукты, но и создавать собственные научно-производственные комплексы, сокращая путь от идеи до конкретного бизнес-результата.

Литература
1. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств. Основы теории и наилучшие практические результаты. - М. ; Генуя : Химия, 2010. - 393 с.
2. Мешалкин В.П., Дли М.И., Балябина А.А. Обеспечение энергоэффективности экономики на основе формирования региональных топливно-энергетических кластеров //Повышение ресурсо- и энергоэффективности: наука, технология, образование: Тр. Междунар. Симп., посвящ. 175-летию со дня рождения Д.И.
Менделеева. - Т. 2. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – С. 129- 133.
3. Мешалкин В.П. Логистика и электронная экономика в условиях перехода к устойчивому развитию. - М.: АНО «Изд-во физ.-мат. лит.», 2004. - 408 с.
4. Мешалкин В.П., Корсун А.В. Методика организации социально- ориентированных кластеров на основе интеграции промышленных предприятий // Рос. Эконом. интернет-журн. - 2013. - № 4. - С. 33.

АЛГОРИТМЫ СБОРА И ПОДГОТОВКИ ИНФОРМАЦИИ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ОПАСНОСТИ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Егоров А.Ф., Михайлова П.Г., Авинова Е.Ю., Савицкая Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д.9,
e-mail: egorov@muctr.ru

Технологические процессы опасных производственных объектов связаны с обращением или хранением токсичных, взрывопожароопасных веществ. Риск возникновения чрезвычайных ситуаций при производстве, хранении, использовании и утилизации химической продукции обусловлен недостоверной оценкой и недостаточным информированием потребителей.

Информирование об опасности химической продукции и мерах предосторожности при ее использовании осуществляется с помощью паспортов безопасности и предупредительной маркировки, наносимой на упаковку. Для их разработки необходимо собрать и проанализировать достаточно большой объем информации, в том числе, данные о физико-химических свойствах, токсичности и экотоксичности, мерах первой помощи; мерах и средствах обеспечения пожаровзрывобезопасности; мерах по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий и др. Таким образом, информация, которая должна содержаться в паспорте безопасности, выходит за пределы компетенции одного специалиста. В связи с большим объемом информации, необходима систематизация методов определения показателей опасности химической продукции и разработка системы поддержки принятия решений (СППР) по управлению ее безопасным обращением.

Разработаны алгоритмы определения показателей опасности химической продукции расчетными методами для критической температуры, нижнего (верхнего) концентрационного предела распространения пламени, температуры самовоспламенения, воспламенения, вспышки и растворимости в воде. Указанные алгоритмы апробированы на нескольких веществах: изобутане, трихлоруксусной кислоте, 2-формилпиридине.

Разработана функциональная структура, методы, модели и алгоритмы интеллектуальной СППР по управлению безопасным обращением химической продукции, предназначенной для комплексного решения задач идентификации химической продукции, оценки и классификации опасностей для здоровья человека и окружающей среды на всех стадиях жизненного цикла ее обращения.

МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИБЕЗОПАСНОЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Колесников А.В., Десятов А.В., Кисиленко П.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9
e-mail: artkoles@list.ru

Современное технологическое производство лакокрасочных покрытий (ЛКП) включает в себя гальванические цеха и участки, механические цеха, сборочные цеха, участок композиционных материалов (КМ) центральную заводскую лабораторию и вспомогательные участки.

В процессе эксплуатации таких участков образуются жидкие техногенные отходы, содержащие широкий спектр вредных химических веществ как органической (дибутилфталат, дифенилолпропан, многоатомные спирты, растворители типа CCl_4, ДМФО др.), так и неорганической природы (ионы тяжёлых и цветных металлов: Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+} и др.) сброс которых в централизованную систему водоснабжения жёстко лимитируется. Предельная допустимая концентрация 0,1-0,01 мг/л. Наибольшее количество токсичных веществ поступает с участков ГП, ЛКП, КМ.

Для решения указанной проблемы предлагается комбинированная схема очистки сточных вод, состоящая из модуля предварительной очистки и модуля обессоливания и утилизации концентратов.

В состав модуля предварительной очистки входят: реактор, отстойник, электрофлотатор, комплекс насыпных механических фильтров, комплекс сорбционных фильтров, фильтр-пресс для обезвоживания осадка. В состав модуля обессоливания и утилизации входят: установка ультрафильтрации, установка обратного осмоса, модуль термического испарения электролита (NaCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$ и др.).

При реализации описанного выше подхода исключается сброс минерализованных сточных вод, и обеспечивается возврат в технологический оборот до 95% сточных вод, очищенных до уровня показателей ГОСТ 9.314 (1 кат.). Разработан ресурсосберегающий вариант работы всех базовых элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИЯ. ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9
e-mail: kolesnikov-tnv-i-ep@yandex.ru

Электрофлотационная технология в последние 20 лет получила широкое распространение при извлечении из водных сред труднорастворимых соединений цветных и редкоземельных металлов, органических эмульсий, ПАВ, нефтепродуктов, высокодисперсных углеродных материалов, включая углеродные нанокомпозиты. Созданы и реализованы на практике промышленные установки, установки для извлечения дисперсной фазы, эмульсий, ПАВ, производительностью 1,5, 10, 20 $м^3$/час.

Основные направления научных исследований фундаментального характера связаны с формирование флотокомплекса H_20 - дисп.фаза – ПАВ – эмульсия – $H_2(O_2)$, обладающего высокими флотационными характеристиками такими как: степень извлечения в первые 5 минут α_5 (80 – 90 %), максимальная степень извлечения α_{20} (90 – 99 %), минимальные электрозатраты (0,1 - 0,5 кВт·ч/$м^3$). Роль газонасыщения, размера и заряда частиц и пузырьков газа (H_2, O_2) в эффективности электрофлотационного процесса.

Установлены общие закономерности обеспечения высокой эффективности электрофлотационного процесса: для гидрофильных частиц дисперсной фазы (гидроксилы металлов Fe, Al, Ti, Sc, РЗМ), а также высоко-дисперсных углеродных материалов (ОУ-А, ОУ-Б, УНЧ, БАУ).

К факторам, интенсифицирующим процесс относятся: положительная величина дзета-потенциала частиц в электролите, гидрофобизация поверхности частиц за счет ПАВ, размер частиц 10-100 мкм, ламинарный режим газонасыщения.

Электрофлотационный процесс подавляется для частиц, имеющих отрицательный ξ-потенциал (от -20 мВ до – 50 мВ) и размер частиц меньше 10 мкм и больше 200 мкм, при высокой концентрации дисперсной фазы (более 500 мг/л) и ПАВ (более 100 мг/л).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24010.

МЕТОДОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА ГЛОБАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

Макарова А.С.[a]

[a]*Российский химико-технологический университет,*
125047, Москва, Миусская пл. 9.
e-mail: annmakarova@mail.ru

Химическая нагрузка на окружающую среду является одним из глобальных вызовов современности с учетом экспоненциального роста производства и использования химических веществ[1]. Существующие сегодня подходы к оценке опасности химических веществ в основном ориентированы на отдельные территории и вещества. Модели, для оценки химической нагрузки на глобальном уровне (страна, регион, весь мир) для большого количества химических веществ практически отсутствуют.

Рисунок 1. Масса ртути, содержащаяся в пресной воде, г/ячейка

В работе представлена методология комплексного анализа глобальной химической нагрузки с использованием концепции химического следа. Практически предложенный подход реализован для оценки воздействия ртути и ее соединений, поступающих в окружающую среду от различных источников. На рисунке 1 приведены результаты оценки поступления ртути в водоемы на основе данных о выбросах, представленных AMAP[2]. В работе отдельно проводятся оценки на сетке с размером 0.5 на 0.5^0. Дополнительно, разработан алгоритм, позволяющий оценить перемещение химических веществ с водными массами.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки стратегических решений на уровне страны, примером востребованности таких решений может являться разработка национального плана действий, необходимого при ратификации РФ Минаматской конвенции о ртути.

Литература
1. Тарасова Н.П. и др. Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 5. С. 1383.
2. AMAP. Mercury-emission. https://www.amap.no/mercury-emissions.

МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК ОСНОВА РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Меньшутина Н.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125480, Москва, Героев Панфиловцев, д. 20
e-mail: chemcom@muctr.ru

Развитие цифровых технологий для химической промышленности – это условие сохранения конкурентоспособности российских химических предприятий на мировом уровне. Цифровые технологии развивают основные цели и подходы кибернетики химико-технологических процессов, такие как математическое моделирование и системный анализ, основы которых развивались под руководством академика В.В. Кафарова[1] в конце 20 века. Системный анализ позволяет рассмотреть процессы на разном масштабе: 1 – наноуровень (химическое взаимодействие, структура материала); 2 – микроуровень (исследование диффузии тепло- и массообменных процессов и явлений); 3 – макроуровень (моделирование отдельных аппаратов, технологических схем и работы предприятия в целом). Каждый уровень требует соответствующих подходов мультимасштабного моделирования, позволяя оптимизировать процессы на каждом уровне, что приводит к ресурсо- и энергосбережению в целом.

На примере производства инновационного материала аэрогеля[2], который называют «твердым дымом» и который используют как композиционный материал в ракето-, самолетостроении, для теплоизоляции в Арктике, показано использование мультимасштабного моделирования. Показана взаимосвязь моделей на основе молекулярной динамики, компьютерных клеточно-автоматных моделей, механики гетерогенных сред, а также макроподходов к проектированию технологических схем, предприятий, автоматизации, логистики, экологии, ресурсосбережения.

Литература
1. Мешалкин В. П. Экспертные системы в химической технологии. М.: Химия, 1995. – 368 с.
2. Меньшутина Н.В., Матасов А.В. Современные информационные системы хранения, обработки экспериментальных данных для предприятий химической и
смежных отраслей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 308 с.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части Государственного задания №10.4658.2017/ВУ.

ИНТЕГРИРОВАННАЯ ЛОГИСТИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА ОБОРУДОВАНИЯ КАК ФАКТОР ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ И УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫМИ РИСКАМИ

Мошев Е.Р., Ромашкин М.А.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, e-mail: erm@pstu.ru

Согласно ГОСТ Р 53394–2009 конечной целью интегрированной логистической поддержки (ИЛП) оборудования является снижение эксплуатационных затрат. Однако применительно к химическим производствам ИЛП, как организационно-технологический процесс обеспечивает также энергоресурсоэффективность[1,2] и качество управления техногенными рисками. При этом качество самой ИЛП определяется аналогичной характеристикой выполнения входящих в неё процедур. В настоящее время большинство процедур ИЛП осуществляется с помощью разрозненных программных средств, что существенно усложняет их выполнение и снижает качественный уровень.

В докладе приведены результаты разработки проблемно-ориентированной системы (далее Система), в которой реализованы функции ИЛП, и которая обеспечивает высокое качество ИЛП технологического оборудования. Повышение качества достигается с помощью применения в Системе специально разработанных информационных и эвристических моделей, эвристическо-вычислительных алгоритмов, а также – концепции интегрированной информационной среды, что позволяет автоматизировать:

- процедуры поиска, ввода и редактирования исходных данных;
- выполнение различных инженерно-технических расчётов;
- формирование паспортно-технической и эксплуатационной документации по оборудованию;
- обработку результатов технических обследований;
- обмен данными с внешними информационными системами.

Разработанная система внедрена на нескольких предприятиях химического профиля и успешно зарекомендовала себя как фактор обеспечения энергоресурсоэффективности и управления техногенными рисками.

Литература
1. Мешалкин В.П. Логистика и электронная экономика в условиях перехода к устойчивому развитию. Москва-Генуя: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 573 с.
2. Мешалкин В.П., Дли М.И. Логистика и управление конкурентоспособностью предприятий нефтехимического комплекса. М.: Химия. 2010. 452 с.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРЕДПРИЯТИЯМИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Панарин В.М.[б], Мешалкин В.П.[а], Маслова А.А.[б], Гришаков К.В.[б]

[а] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9
[б] Тульский государственный университет, 300012, Тула, проспект Ленина, 92,
e-mail: anna_zuykova@mail.ru

Целью работы автоматизированной системы мониторинга загрязнения водных объектов и атмосферного воздуха (АС) является обеспечение экологических служб информацией о загрязнении воздуха и поддержка в принятии управленческих решений по улучшению экологической обстановки[1]. В АС можно выделить следующие элементы: экологические данные (замеры концентрации вредных веществ); метеорологические данные (температура воздуха, скорость и направление ветра, давление, влажность); данные о предприятии; датчики для осуществления замеров; метеостанции; сетевое и оконечное оборудование; пункт сбора данных; подсистема обработки информации; карта или схема местности; данные о выбросах; оператор или лицо, принимающее решение. К основным задачам АС относят: непрерывный сбор экологической и метеоинформации; запись и хранение информации; преобразование информации в вид, наиболее удобный для анализа; формирование рекомендаций для принятия управленческих решений. Накопление экологических данных на сервере осуществляется с помощью стационарных постов мониторинга, соединенных с сервером по различным каналам связи. АС позволяет операторам видеть актуальную экологическую информацию[2].

Литература:
1. Панарин В.М., Горюнкова А.А., Гришаков К.В. Разработка автономных станций и системы контроля загрязнения атмосферного воздуха// Экологические системы и приборы. 2017. № 9. С. 21-27.
2. Мешалкин В.П., Панарин В.М., Рыбка Н.А., Горюнкова А.А. Оценка рассеивающей способности атмосферы химического комплекса и особенности его мониторинга// Химическая промышленность сегодня. 2017. № 4. С. 29-34.

Материалы подготовлены в рамках Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (конкурс МД-2018).

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО УПРАВЛЕНИЯ ЖИЗНЕННЫМ ЦИКЛОМ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чистякова Т.Б.,[а] Козлова С.П.,[б] Шляго Ю.И.,[а] Новожилова И.В.[а]

[а] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект 26,
e-mail: nov@technolog.edu.ru
[б] ООО «Завод по переработке пластмасс имени «Комсомольской правды», 194044, Санкт-Петербург, ул. Смолячкова, д.4/2

Промышленный инжиниринг современных предприятий с целью их модернизации, повышения качества продукции и внедрения новых систем управления производством приводит к необходимости формирования высококвалифицированного кадрового обеспечения [1], что особенно важно для процессов переработки вторичных полимерных материалов (ВПМ) в целях снижения загрязнений окружающей среды и возврата ценного сырья в производство. Процессы переработки ВПМ отличаются разнообразием технологий и сложностью управления [2].

Для ресурсосберегающего управления полным жизненным циклом процессов переработки ВПМ в состав инжиниринговой команды (ИК) включены специалисты для обеспечения производственного цикла переработки ВПМ, технико-экономической оценки жизненного цикла, контроля и обеспечения безопасности производственной среды, а также автоматизированного управления производством с использованием цифровых технологий. Для обучения специалистов ИК разработаны практико-ориентированные учебные модули научно-образовательного комплекса, апробация которого проведена на базе учебного центра «Полимер-экология» при сотрудничестве с ООО «Завод по переработке пластмасс имени «Комсомольской правды».

Литература
1. Chistyakova, T.B. (2019). A Synthesis of Training Systems to Promote the Development of Engineering Competences. In E. Smirnova, & R. Clark (Eds.), Handbook of Research on Engineering Education in a Global Context (pp. 430-442). Hershey, PA: IGI Global. doi:10.4018/978-1-5225-3395-5.ch036
2. Бритов В.П., Лебедева Т.М., Николаев О.О., Хренов А.М. Современный подход к подготовке инженерных кадров для заводов отрасли переработки пластмасс // В сб.: Инновационные наукоемкие технологии. Доклады III междунар. науч.-техн. конф. под общ. ред. В.М. Панарина, 2016. – С. 123-125.

Работа выполняется при финансовой поддержке ФИОП РОСНАНО и Национального совета при Президенте Российской Федерации по профессиональным квалификациям.

ОРГАНИЗАЦИЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Шинкевич А.И.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса, 68
e-mail: ashinkevich@mail.ru

В современных условиях основными направлениями повышения эффективности ресурсосберегающих производственных систем является использование цифровых технологий и средств автоматизации производственных и вспомогательных процессов. Используя процедуру факторного анализа в пакете Statistica нами проведена группировка показателей использования цифровых технологий в факторы, влияющие на результативность ресурсосберегающей производственной системы нефтехимических предприятий[1].

Первый интегральный фактор с условным названием «Интеграция информационных систем» образован пятью показателями: доля организаций, имевших специальные программные средства для управления продажами товаров, доля организаций, использовавших ERP-системы, доля организаций, использовавших CRM-системы, доля организаций, использовавших электронный обмен данными между своими и внешними информационными системами по форматам обмена, доля организаций, использовавших SCM-системы, характеризующих потенциал промышленных предприятий в использовании интегрированных систем управления в организации цепей поставок. Второй интегральный фактор с условным названием «Электронная коммерция» образован двумя показателями: доля организаций, размещавших заказы на товары (работы услуги) в Интернете и доля организаций, имевших специальные программные средства для управления закупками товаров. Третий интегральный фактор с условным названием «Электронные коммуникации» сформирован двумя показателями: доля организаций, использовавших системы электронного документооборота и доля организаций, использовавших предоставляемые третьей стороной операционные системы с открытым исходным кодом, например, Linux. Доля суммарной дисперсии в объяснении результативного признака по всем трем интегральным факторам составила 91%.

Литература
1. Шинкевич А.И., Кудрявцева С.С. Химическое предприятие как объект управления в модели открытых инноваций. Химическая промышленность сегодня. 2015. № 7. С. 5-11.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ГРУНТОВ

Шулаев Н.С.,[a] Пряничникова В.В.,[a] Кадыров Р.Р.[a], Быковский Н.А.[a], Даминева Р.М. [a]

[a] *ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», 453118, Стерлитамак, Проспект Октября 2, e-mail: nshulayev@rambler.ru*

Электрохимическая обработка грунтов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, позволяет проводить их очистку за счет уменьшения концентрации нефтяных углеводородов и прочих сопутствующих загрязняющих веществ, таких, как соли пластовых вод [1].

Было установлено, что пропускание через грунт определенного количества заряда на килограмм нефтепродуктов (для чернозема - $0{,}96 \cdot 10^7$, для глины - $0{,}63 \cdot 10^7$, для суглинка - $0{,}93 \cdot 10^7$, для песка - $1{,}34 \cdot 10^7$ Кл/кг нефтепродуктов) позволяет достигнуть эффективности очистки от нефтепродуктов 75,67 - 84,52% для разных типов грунта [2].

Проведен расчет основных электрических параметров процесса очистки [3].

Исследование изменения почвенных характеристик, происходящее под действием электрического тока малой величины, показало незначительное снижение общего органического вещества почвы, умеренное уплотнение грунта, активное уменьшение хлорид-ионов и влажности.

Изучено влияние материала, из которого изготовлены электроды, на интенсивность процесса обработки.

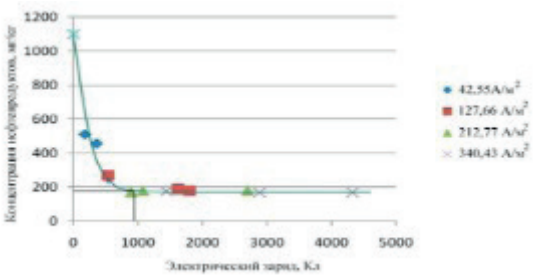


Рисунок 1. Снижение содержания нефтепродуктов в глинистом грунте

Литература
1. Pryanichnikova V.V., Shulaev N.S., Bykovsky N.A., Kadyrov R.R. Key Engineering Materials, 2017, 743, P. 314-318.
2. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Бутлеровские сообщения,. 2018, 3, 124-129.
3. Пряничникова В.В., Шулаев Н.С., Быковский Н.А., Кадыров Р.Р. Фундаментальные исследования, 2018, 12, 208-212.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24041.

SORPTION PURIFICATION FROM STRONTIUM OF NATURAL WATER BY SORBENT ON THE BASIS OF MANGANESE OXIDE (III, IV)

Saenko E.V., Valtsifer V.A.

Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences – Branch of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Perm Federal Research Center Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 614013, Perm, Academika Koroleva, 3, e-mail: saenko_ekaterina@mail.ru

Currently, the problem of selective extraction of natural water from strontium is becoming more urgent. First of all, this is due to the involvement in the drinking water supply of large volumes of artesian water aquifers with a content of Sr^{2+} 5-20 times higher than the maximum permissible value. Long-term use of such water leads to the development of morbidity among the population. There is no stage of purification from strontium ions in the technological schemes of water treatment at the treatment facilities of the Russian Federation. There is little information about the methods of removing Sr^{2+} from natural waters when solving the problem of water softening (the term “hardness” describes the total concentration of calcium, magnesium and strontium in equivalent terms).

The sorption method with the use of selective inorganic sorbents is the most promising, from the technological and economic points of view, to solve the problem of strontium extraction. A study on the preparation and study of the properties of the sorbent based on manganese oxide (III, IV), selective to strontium ions on the background of hardness salts (Ca^{2+}, Mg^{2+}). The synthesis conditions are optimized in order to increase the sorption characteristics, in particular, to stabilize the selective capacity during operation in desorption cycles. The results of the studies have allowed to develop recommendations for the synthesis of sorbents for ions when extracting it from liquids of different composition.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project 19-43-590012.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ И ПРИКЛАДНЫЕ МЕТОДЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ СВЧ-ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ

Абдеев Р.Г., [а] Фатыхов М.А., [б] Абдеев Э.Р., [а] Саитов Р.И. [а]

[а]ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет, 450078, Уфа, Мингажева 100
[б]ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», 450000,Уфа,ул.Октябрьской революции, 3а,
e-mail: arg@bgutmo.ru

Результаты анализа литературы и патентной проработки существующих методов, способов и технологий разделения водонефтяных эмульсий, позволили реализовать энергоэффективное аппаратурное оформление процессов СВЧ-воздействий на углеводородсодержащие среды.

На основе анализа существующих математических моделей строения прямых и обратных водонефтяных эмульсий и оценки поведения водонефтяной эмульсии в СВЧ-поле, разработана математическая модель взаимодействия СВЧ-энергии с водонефтяными эмульсиями [1].

Использование данной модели позволяет определить наиболее эффективные параметры СВЧ-воздействия для разделения фаз при разных составах и диэлектрических параметрах эмульсий.

Проведены вычислительные эксперименты по выявлению зависимости энергии связи молекул воды и разных сортов нефти от физико-химических свойств эмульсии и технологических факторов процесса переработки нефтешлама.

Разработана и изготовлена экспериментальная установка СВЧ-переработки нефтешламов, позволяющая определить адекватность разработанной модели.

Литература
1. Саитов Р.И., Хасанова А.Ф., Абдеев Р.Г., Абдеев Э.Р., Рукомойников А.А. Математическая модель процесса электромагнитного нагрева многофазного многокомпонентного пласта тяжелой нефти. Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 2018. 29, 92

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А., Спиридонова А.А., Шагова Д.О.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хроматирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами.

В последние годы в качестве альтернативы хроматированию в мировой практике все чаще используются наноразмерные конверсионные церий-, кремний-, цирконий-, титан- и молибденсодержащие покрытия. Отечественных разработок в области осаждения данных защитных покрытий не существует[1-3].

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации оцинкованной стали.

Проведенные эксперименты позволили определить диапазоны концентраций компонентов раствора, а также параметров процесса, в которых удается формировать покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Разработанные растворы позволяют формировать пассивирующие защитные покрытия на гальванических цинковых покрытиях, осажденных из разных типов электролитов цинкования на подвесках и насыпью в барабане. Установлено, что разработанные пассивирующие покрытия на цинке по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями. Разработанные покрытия выдерживают воздействие высоких температур без ухудшения характеристик.

Разработаны составы концентратов для приготовления рабочих растворов и их корректировки в ходе эксплуатации.

Литература
1. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. и др. ЖПХ, 2015, Т. 88, 1409-1413.
2. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А. ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2017, 475, 1-4.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Волкова А.Э., Яровая О.В., Ваграмян Т.А. Гальванотехника и обработка поверхности, 2016, 24, 28-34.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОПЛАТО ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОКОВ

Авдеенкова Т.С., Макарова А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: avdeenkovats@mail.ru

Современное состояние большинства водных объектов не соответствует нормам ПДК. Загрязнение вод говорит о необходимости применения водоочистных систем. Для таких целей предлагается использование биологического инженерного сооружения с высшей водной растительностью – биоплато. Процесс очистки происходит за счет естественной способности ряда живых организмов и растений поглощать, разлагать и перерабатывать загрязняющие вещества.

В ходе эксперимента была собрана установка из последовательно размещенных емкостей, содержащих определенные концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов. Искусственная биосистема растения-микроорганизмы представлена корневищными растениями семейства ирисовых и рогозовых, представленных Tipha gracilis и Iris pseudacorus L. и анаэробными микроорганизмами. Был проведен сравнительный анализ данных контрольной группы растений и рабочей установки. Также были получены данные по динамике очистки биоплато по отдельно взятым компонентам и их комбинированном действии с использованием биопрепаратов пролонгированного действия и хелатных комплексов в зависимости от температурного режима, различных режимов циркулирования водных потоков и уровня аэрации. Был исследован эффект влияния различных агентов стимулирующих экстракцию загрязнений растениями на различных концентрациях тяжелых металлов и нефтепродуктов.

В результате были получены рабочие подходы по созданию высокоэффективных мобильных комбинированных плавучих биоплато, адаптированных для умеренного климатического пояса. Также был предложен способ «наращивания» корневой системы, дающий значимые результаты активной бактериальной пленки необходимой для очистки стоков. Создано обеспечение протекания процессов деградации в осенне-зимний период за счет применения штаммов анаэробных микроорганизмов в совокупном действии с биопрепаратами пролонгированного действия и хелатных комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проекта № 18-29-25068.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.,
Серов А.Н., Косарев А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9;
e-mail: aleshinavh@gmail.com

Процесс электрохимической металлизации сквозных отверстий является неотъемлемой частью производства печатных плат (ПП) и от качества его выполнения зависит надежность изделий. Сложность металлизации сквозных отверстий в современных ПП обусловлена уменьшением диаметра отверстий и повышением соотношения диаметра к толщине ПП с увеличением их класса точности. Для металлизации отверстий в современных ПП требуются все более высокотехнологичные процессы гальванического меднения, обеспечивающие равномерность покрытия в отверстиях и на поверхности ПП. Поэтому весьма актуальна разработка электролита меднения отверстий, обеспечивающего формирование покрытия, удовлетворяющего современным требованиям.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок в сернокислом электролите меднения на распределение покрытия в сквозных отверстиях печатных плат. Были исследованы полимерные ингибирующие добавки (далее $П_1$, $П_2$, $П_3$) и выравнивающие добавки, представляющие собой азотсодержащие соединения (далее $М_1$, $М_2$, С).

Разработан электролит меднения, содержащий в г/л: 60 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 220 H_2SO_4 (96 %); 0,12 NaCl; 0,5 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; сочетание добавок 10 $П_2$ и 0,005-0,1 $М_1$; 10 $П_2$ и 0,005-0,1 $М_2$; 10 П2 и 0,005-0,1 С; 5 $П_3$ и 0,005-0,1 С, не уступающий зарубежному аналогу по рассеивающей способности и удовлетворяющий равномерности покрытия по толщине в отверстиях и на поверхности ПП (рисунок 1).

а) б)

Рисунок 1. Фотография (х2000) поперечного шлифа ПП с отверстием Ø 0,8 мм с медным покрытием, осажденным из: а) разработанного электролита, содержащего П2 – 10 г/л, М2 – 0,1 г/л; б) из электролита – зарубежного аналога.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ

Беренгартен М.Г., Пушнов А.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», 107023 Москва, Большая Семеновская улица, 38
e-mail: berengarten@mail.ru

Повышение энергоэффективности тепломассобменных процессов в промышленных аппаратах химической технологии, нефтегазохимического комплекса, энергетики и ряда других отраслей промышленности является неотложной задачей. По меньшей мере частично эта задача может быть решена за счет совершенствования существующих и создания новых контактных устройств.

Существует два основных направления совершенствования контактных устройств – технологические и конструктивные. В обоих случаях речь идет о технических решениях, направленных на значительное увеличение эффективности осуществляемых процессов при одновременном снижении энергозатрат на их осуществление.

В течение последних лет в Московском государственном университете инженерной экологии, входящем сейчас в состав Московского политехнического университета выполнен большой объем исследований новых нерегулярных (насыпных) и регулярных контактных устройств, обладающих низким гидравлическим сопротивлением, большой поверхностью контакта фаз, высокими значениями коэффициентов массопередачи и, как следствие, высокой энергоэффективностью.

Были исследованы различные варианты кольцевых и миникольцевых насадок, объемно-решетчатых насадок, комбинированных насадок (сочетание регулярной и нерегулярной насадок), изготовленных из различных материалов.

Проведено обобщение результатов исследования и сравнение новых насадок с их зарубежными аналогами.

Даны рекомендации по применению новых насадок для различных тепломассообменных процессов.

МЕТОД И ИНФОРМАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОГО УПРАВЛЕНИЯ РИСКАМИ В ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Борисов В.В.,[a] Бобков В.И.[a]

[a]Филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Смоленске, 214013, Смоленск, Энергетический проезд, д. 1, e-mail: vbor67@mail.ru

Комплексный характер управления рисками в теплотехнологических системах (СТТС) обусловлен требованиями не превышения допустимого или критического уровня рисков нарушения различных процессов (как для процессов в целом, так и для отдельных стадий этих процессов).

Предложена модель комплексного управления рисками при обеспечении ресурсо- и энергосбережения процессов в СТТС[1]. Модель имеет каскадную структуру и включает в себя нечеткие модели: (*i*) модели для анализа всех стадий процессов в СТТС; (*ii*), модели для оценки ресурсо- и энергоэффективности, а также для оценки рисков нарушения всех стадий процессов в СТТС; (*iii*) модели для оценки рисков нарушения различных процессов в СТТС; (*iv*) модели для оценки общей ресурсо- и энергоэффективности СТТС и оценки обобщенного риска нарушения процессов в СТТС в целом[2].

Предложены метод и информационная технология комплексного управления рисками в СТТС. Метод основывается: во-первых, на задании различных сочетаний управляющих параметров на каждой стадии процессов в СТТС (с учетом ограничений); во-вторых, на моделировании и в определении параметров для повышения ресурсо- и энергоэффективности процессов в СТТС (при не превышении допустимого/критического уровня рисков нарушения этих процессов).

Литература
1. Borisov V.V., Bobkov V.I., Dli M.I., Seljavskij Yu.V. Fuzzy economic and mathematical model of a heat-technological system for pelletizing in non-ferrous metallurgy // Non-ferrous Metals. 2018. No. 2. PP. 56–60.
2. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Multicomponent Fuzzy Model for Evaluating the Energy Efficiency of Chemical and Power Engineering Processes of Drying of the Multilayer Mass of Phosphoresce Pellets // Theoretical Foundations of Chemical En-gineering. 2018. Vol. 52. No. 5. PP. 786–799.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект №13.9597.2017/БЧ.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Булаев А.Г.,[a] Меламуд В.С.[a]

[a]*ФИЦ Биотехнологии РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 33, с. 2,*
e-mail: bulaev.inmi@yandex.ru

Отходы обогащения в настоящее время рассматриваются как техногенное сырье[1]. Целью данной работы было изучение выщелачивания цветных металлов из проб лежалых хвостов флотации с помощью растворов серной кислоты (от 0,5 до 10%) и дистиллированной воды. Выщелачивание проводили в перколяторах и на бутылочном агитаторе. В перколяторы загружали по 100 г лежалых хвостов, а выщелачивание проводили 100 мл растворов кислоты. При агитационном выщелачивании плотность пульпы (Т : Ж) составила 1 : 5. Первая проба хвостов флотации содержала 0,26% меди, 0,22% цинка и 17,4% железа, а вторая – 0,36% меди, 0,23% цинка и 23,2% железа. Перколяторное выщелачивание позволило извлечь из первой пробы до 43 и 47% Cu и Zn. Извлечение было максимальным при выщелачивании 1 и 2,5% растворами серной кислоты. При агитационном выщелачивании максимальной была степень выщелачивания 2,5% раствором серной кислоты (52 и 54% Cu и Zn), но при этом степени выщелачивания всеми растворами, а также дистиллированной водой различались незначительно. Перколяторное выщелачивание позволило выщелочить из второй пробы хвостов до 54 и 37% Cu и Zn, а агитационное – до 34 и 68% Cu и Zn. Степень извлечения цветных металлов из второй пробы при выщелачивании водой не отличалась значительно от степени извлечения растворами кислоты. Во всех экспериментах увеличение концентрации H_2SO_4 вело к увеличению концентраций в продуктивных растворах ионов железа, что усложняет извлечение цветных металлов из растворов. Таким образом, можно достичь селективного выщелачивания цветных металлов и получить растворы с относительно низкими концентрациями ионов железа. После выщелачивания цветных металлов лежалые хвосты флотации могут быть подвергнуты выщелачиванию растворами кислоты для получения продуктивных растворов с высокими концентрациями ионов Fe^{3+}, которые могут использоваться для выщелачивания металлов из различного сырья, включая техногенное (некондиционные концентраты, шлаки).

Литература
1. Lottermoser B.G. Mine Wastes. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 400 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24103.

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Бурляева Е.В., Бурляев В.В., Фролкова А.К.

МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
117571, Москва, Проспект Вернадского, 86,
e-mail: burlyaeva@mirea.ru

Функциональное моделирование обеспечивает возможность построения структурированного, формализованного описания процессов производства и управления. Важным преимуществом функционального моделирования является использование графического языка. Этот язык является наглядным и понятным не только для технологов, но и для специалистов в области управления, информатизации, качества. Формальный язык обеспечивает возможность автоматизированной верификации и анализа полученных моделей. Процессы разделения жидких смесей являются технологически сложным и наиболее энергоемким этапом химического производства. Как правило, разделению подвергается многокомпонентная реакционная смесь, содержащая помимо целевого продукта непрореагировавшее сырье, продукты побочных реакций, растворители, каталитическую систему и др.

Нами разработаны обобщенные функциональные модели как технологических процессов разделения жидких смесей, так и сопровождающих их процессов управления качеством получаемых продуктов. В качестве примера на рис.1 представлена диаграмма, описывающая процесс ректификации.

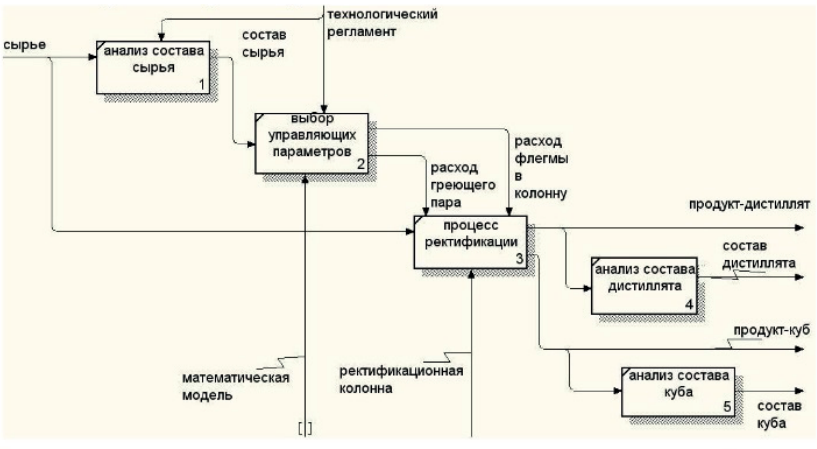


Рисунок 1. Функциональная диаграмма, описывающая процесс ректификации

Выполнена детализация этих моделей для производства винилацетата из различных видов сырья (ацетилена и этилена).

БИОПОВРЕЖДЕНИЯ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ-ДЕСТРУКТОРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Бурова А.А.[а], Санджиева Д.А.[а], Лобакова Е.С.[б], Шапиро Т.Н.[б], Дедов А.Г.[а]

а Российский государственный университет (НИУ) нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991, Москва, проспект Ленинский 65, корп. 1, e-mail: genchem@gubkin.ru
б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 12

Биоповреждения горюче-смазочных материалов (ГСМ) на сегодняшний день составляют серьезную проблему. Причиной биоповреждений является развитие углеводородокисляющих микроорганизмов. В результате жизнедеятельности грибов и бактерий в нефтепродуктах изменяется углеводородный состав, накапливается биомасса. Такие изменения приводят к ухудшению качества ГСМ, засорению фильтров и топливных систем, коррозии оборудования, которые, в свою очередь, могут привести к серьезным авариям.[1]

В работе было исследовано влияние биоповреждений на физико-химические свойства базовых и товарных дизельных топлив и топлива для реактивных двигателей, индустриального и моторного масел, автомобильного бензина. Для этого исследуемые ГСМ были заражены ассоциацией активных микроорганизмов-деструкторов, выделенных нами ранее из авиационного топлива.

На 25 сутки эксперимента наиболее биостойким оказался бензин. В остальных ГСМ наблюдалось изменение цвета, интенсивное помутнение топлива, формирование биопленок и накопление биомассы. Показатели «содержание механических примесей» и «общие загрязнения» в несколько раз превышали допустимые значения. Результаты исследования показали, что по степени биоповреждения исследуемые ГСМ образуют следующий ряд: ТС-1 > дизельное топливо > масло моторное > масло индустриальное.

Литература
1. Passman, F. J. Microbial contamination control in fuels and fuel systems since 1980 – a review / F. J. Passman // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2012. – Vol. 81. P.88-104.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания «Ведущие исследователи на постоянной основе», проект 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422) и государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 10.5422.2017/8.9.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Вошкин А.А.[а,б,в], Заходяева Ю.А.[а]

[а]Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 31
[б]МИРЭА – Российский технологический университет, 119454, Москва, Проспект Вернадского 78
[в]Московский политехнический университет, 125993, Москва, улица Тверская, 11
e-mail: aav@igic.ras.ru

В настоящее время одной из приоритетных задач современной химии и технологии является развитие новых экологически чистых методов излечения, разделения и концентрирования веществ, среди которых значительное место занимают экстракционные методы. В настоящее время большое внимание исследователей уделяется извлечению веществ с использованием систем без органических растворителей[1–6]. К таким системам относят, например, двухфазные водные системы с водорастворимыми полимерами. К преимуществам таких систем относят отсутствие токсичности полимеров, возможность их разложения микроорганизмами, коммерческую доступность и относительно низкую стоимость. Применение двухфазных водных систем с целью получения, выделения и разделения широкого круга органических и неорганических веществ является весьма актуальной задачей, на решение которой и направлена настоящая работа.

Литература
1. Yau Y.K., Ooi C.W., Ng E.P., et al. Bioresour. Bioprocess., 2015, 2, 49.
2. Karmakar R., Sen K. Journal of Molecular Liquids, 2019, 273, 231.
3. Zakhodyaeva Yu.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2017, 51, 5, 883.
4. Khayati G., Gilani H.G., Keyvani Z.S. Separation Science and Technology, 2016, 51, 4, 601.
5. Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2018, 52, 5, 890.
6. Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O., Voshkin A.A., Timoshenko A.V. Journal of Chemical and Engineering Data, 2019, 64, 3, 1250.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-29-06070, № 18-29-24170, а также при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 19-33-70011.

РАЗЛОЖЕНИЕ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА

Голосман Е.З,[а] Ефремов В.Н.,[а] Платонов О.И.,[б] Цемехман Л.Ш.[б]

[а]ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», 301651, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Связи, 10, e-mail: evgolosman@yandex.ru
[б]ООО «Институт Гипроникель», 195220, Санкт-Петербург, Гражданский проспект, 11

Производство кокса, являющееся основой чёрной металлургии, сопровождается выделением токсичного аммиака, для предупреждения выбросов которого в атмосферу всё широкое распространение получает очистка коксового газа по методу «*Carl Still*» с каталитическим разложением аммиачных паров в восстановительной среде.

В силу термодинамических ограничений (равновесный проскок NH_3 при снижении температуры быстро увеличивается) и чтобы предотвратить отравление катализатора сероводородом (его концентрация в аммиачных парах достигает ~8 % объёмн.), процесс разложения аммиака ведут при температуре не ниже 11000С в футерованных реакторах (печах) с использованием особо термостойких катализаторов. Специально для этого процесса фирмой "*BASF*" выпускался никелевый на магнезитовой основе катализатор G1-11, использовавшийся в печах разложения аммиака Н-6101 ПАО «*Магнитогорский металлургический комбинат*» (ММК).

Статистический анализ данных мониторинга в течение 9 лет эксплуатации катализатора G1-11 в обеих печах разложения ММК показал необратимое снижение его активности с постоянной скоростью, позволяющей достоверно прогнозировать активность при эксплуатации.

В порядке импортозамещения разработан отечественный катализатор разложения аммиака КДА-18А (НИАП-13-06), представляющий оксид никеля на корундовом (α-Al_2O_3) носителе, выпускаемый в виде колец и гранул размером 16,5 мм пониженного газодинамического сопротивления. Начавшаяся в 2017 г. эксплуатация катализатора НИАП-13-06 в печах разложения аммиака Н-6101 ММК показала, что по активности катализатор НИАП-13-06 превосходит свой аналог G1-11 "*BASF*".

Для использования всех имеющихся высокоактивных катализаторов с небольшим эффективным диаметром зерна, разработана конструкция высокотемпературного аксиального реактора с центральной осевой топочной камерой и кольцевым горизонтальным слоем катализатора.

Технология каталитического разложения NH_3, хорошо отработанная для переработки аммиака коксохимического происхождения, может найти применение и в иных областях металлургии, например в аффинажном производстве *ПАО «КРАСЦВЕТМЕТ»*, взамен двухстадийного окисления аммиачных паров, которому принципиально присуща неустойчивость.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ХЛОРИРОВАНИЯ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Занавескин К.Л.[а,б]

[а] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 29.*
[б] *Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д. 10*
Email: zakon82@mail.ru

Проведены исследования процесса хлорирования TiO_2 в зернах лейкоксена. Реакцию проводили в реакторе кипящего слоя, в качестве восстановителя применяли прокаленный нефтяной кокс.

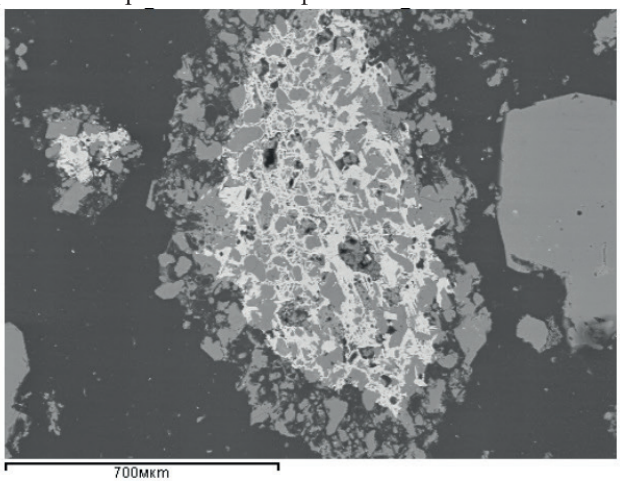


Рисунок 1. Полированный шлиф зерна лейкоксена после хлорирования

Лейкоксен Ярегского месторождения — полиминеральный агрегат, состоящий из сетчатой матрицы кристаллов рутила (65,5% TiO_2) пустоты которой заполнены кристаллами кварца (28,7% SiO_2). Использование крупных фракций лейкоксена снижает скорость реакции. Уменьшение размеров и увеличение содержания частиц углерода ускоряет реакцию. Кварцевая матрица зерен не вступает во взаимодействие с хлором, поэтому в процессе хлорирования зерна лейкоксена не изменяют своих размеров. Хлорирования TiO_2 протекает от периферии к центру зерна. По мере сжатия ядра TiO_2 увеличивается толщина слоя пронизанного каналами кварца (рис.1). Процесс протекает достаточно быстро и с постоянной скоростью, до момента пока толщина слоя кварца вокруг ядра TiO_2 не достигнет 60±10 мкм. Затем скорость реакции существенно снижается.

Реакция хлорирования не требует контакта углерода и TiO_2 и протекает через образование газообразных оксихлоридов титана выполняющих роль переносчика титана и кислорода с поверхности TiO_2 через кварцевый слой на поверхность углерода.

Работа выполнена за счёт средств гранта РФФИ №18-29-24187 мк

ХЛОРИРОВАНИЕ АВТОКЛАВНОГО КОНЦЕНТРАТА

Занавескин К.Л.[а,б]

[а] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 29.*
[б] *Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д. 10*
Email: zakon82@mail.ru

Выщелачивание кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения 20% раствором NaOH проводили при температуре 200°С и соотношении твердое:жидкость 1:4 г/мл в стальном лабораторном автоклаве. В процессе выщелачивания происходит растворение частиц SiO_2, заполняющих пустоты в матрице рутила зерен лейкоксена. Химический состав автоклавного концентрата представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав автоклавного концентрата

TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Прочие
93,76	2,86	2,01	0,88	0,08	0,05	0,37

Изучение процесса хлорирования концентрата осуществляли в реакторе кипящего слоя, в качестве восстановителя применяли прокаленный нефтяной кокс.

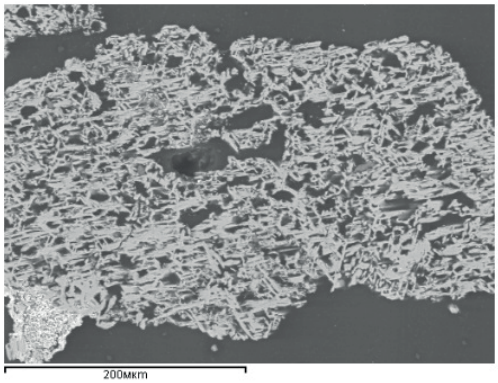


Рисунок 1. Полированный шлиф зерна автоклавного концентрата

Зерна автоклавного концентрата имеют пористую структуру (рис. 1). Однако их внутренняя поверхность участие в реакции не принимает. Хлорирование протекает последовательно от периферии к центру, что приводит к уменьшению размеров зерен. Реакция газообразных промежуточных частиц с TiO_2 является быстрой и поэтому реагенты не успевают проникать внутрь зерна, срабатываясь вблизи внешней поверхности. Образующиеся на поверхности TiO_2 газообразные соединения выполняют роль переносчиков титана и кислорода к поверхности углерода на которой происходит образование $TiCl_4$.

Работа выполнена за счёт средств гранта РФФИ №18-29-24187 мк

РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ КАК БАЗИС ДЛЯ СРЕДНЕ- И КРУПНОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Козловский Р.А., Козловский И.А., Сапунов В.Н., Кузнецов А.Е., Варламова Е.В., Воронов М.С., Луганский А.И., Дубровский В.С., Козловский М.Р.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл. 9, e-mail: kra@muctr.ru

Рассмотрены химические и технологические аспекты использования возобновляемых (растительных) источников сырья для производства средне- крупнотоннажных химических продуктов.

В качестве сырьевой базы выступают крахмал- и сахарсодержащие, а также масличные культуры.

Крахмал и сахара с высокой эффективностью могут быть биотехнологически превращены в карбоновые кислоты (молочная, янтарная и др.) и биоэтанол. Перечисленные био-продукты могут служить сырьем для ресурсоэнергосберегающих химических технологий получения различных химических продуктов, таких как полимолочная кислота (биоразлагаемый пластик), пропиленгликоль, «зеленые» растворители, экологически безопасные пластификаторы, этилацетат и др.[1-3].

Растительные масла служат источником высших карбоновых кислот, которые могут быть эффективно переработаны в топливные углеводороды (в т.ч. в биоавиакеросин)[4], высшие жирные спирты[5], экологически безопасные пластификаторы для ПВХ[6].

Литература
1. Kuznetsov A., Beloded A., Derunets A., Grosheva V., Vakar L., Kozlovskiy R., Shvets V. Clean Technologies and Environmental Policy, 2017, 19, 3, 869.
2. Shvets V.F., Kozlovskiy R.A., Kozlovskiy I.A., Kozlovskiy M.R., Kuznetsov A.E., Derunets A.S., Beloded A.V., Kagramanov G.G., Shitova V.O., Farnosova E.N. XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22), 2016, London, 330.
3. Menshchikova A.A., Varlamova E.V., Filatova E.V., Suchkov Yu.P. XXIII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-23), 2018, Ghent, 421.
4. Maki-Arvela P., Rozmyszowicz B., Lestari S., Simakova O., Eranen K., Salmi T. and Murzin D. Energy & Fuels, 2011, 25, 2815.
5. Wu L., Li L., Li B., Zhao Ch.. Chem. Commun., 2017, 53, 6152.
6. Сапунов В. Н., Воронов М. С., Юдаев С. А., Макаров А. А., Калеева Е. С., Макарова Е. М. Журнал прикладной химии, 2017, 90, 10, 1315.

ЭЛЕКТРОФЛОТОСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАВ НА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Колесников А.В., Ладыгина Ю.Ш.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9
e-mail: artkoles@list.ru

Для нужд современной промышленности производится и используется большое количество химических веществ, что связано с их попаданием в сточные воды. Одним из распространеннных загрязнителей являются поверхностно-активные вещества. Перспективным способом очистки водных сред является адсорбция ПАВ на поверхности дисперсной фазы гидроксидов металлов, с последующим отделением методом электрофлотации.

В таблице представлены экспериментальные данные по величинам сорбции некоторых ПАВ на свежесформированных осадках гидроксидов Fe, Al в зависимости от исходных концентраций.

Таблица 1. Сравнительный анализ показателя величины адсорбции (Гадс, мг/г) для анионных, катионных и неионогенных ПАВ на адсорбентах $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ Условия процесса: τ=60 мин, pH=7; адсорбент $C(Me(OH)_3)$ =100 мг/л

С, мг/л	Гадс, мг/г					
	$Fe(OH)_3$			$Al(OH)_3$		
	NaDBS	СЕПТАПАВ	СИНТАНОЛ	NaDBS	СЕПТАПАВ	СИНТАНОЛ
50	25	60	5	215	50	205
100	40	82	50	225	280	370
250	355	380	125	405	662	945
500	825	940	175	430	1808	1175
750	905	900	70	215	2902	1285
1000	850	1116	80	245	3626	1200

Установлено, что процесс электрофлотации гидроксидов Fe, Al в присутствии ПАВ протекает эффективно, время электрофлотации 5-10 минут, степень извлечения достигает 95-99%, энергозатраты 0,5-1 кв·ч/м^3 обрабатываемой воды

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы". Уникальный идентификатор соглашения RFME-FI58317X0068.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИВ ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Кольцова Э.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева ,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail:kolts@muctr.ru

Рассматривается процесс получения углеродных нанотрубок (УНТ) и водорода методом каталитического пиролиза углеводородов. Разработана кинетическая схема синтеза УНТ. На основе экспериментальных исследований определены кинетические параметры. Разработана математическая модель шнекового реактора непрерывного действия для получения УНТ и найдены оптимальные условия их получения (скорость подачи углеводородов, катализатора, температура процесса, соотношение между углеводородами и водородом).

Рассматривается применение УНТ: 1) в топливных водородных элементах; 2) в создании керамоматричных композитов с высокими механическими свойствами.

Разработана математическая модель водородного топливного элемента (с катализатором, модифицированным УНТ) с учетом деградации поверхности катализатора. Изучен и смоделирован механизм деградации поверхности катализатора. Получено, что наличие УНТ в катализаторе позволяет значительно снизить содержание платины при сохранении вольтамперных характеристик.

Разработаны математические модели процессов спекания (свободного спекания без приложения давления, искрового плазменного спекания) керамоматричных композитов на основе Al_2O_3, модифицированных УНТ. Математическая модель свободного спекания без приложения давления построена на основе аппарата нейронных сетей, ИПС спекания – на основе методов механики гетерогенных сред. Для решения уравнений в частных производных первого порядка разработана новая абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру пор. Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных определены кинетические параметры. Найдены оптимальные температурные режимы процессов спекания, обеспечивающие получение керамоматричных композитов с высокими механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 14.574.21.0158, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0158.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКОВ ЗА СЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ

Лаптев А.Г., Фарахов Т.М., Афанасьев Е.П.,

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,
420066,, г.Казань, Красносельская 51,
e-mail: tvt_kgeu@mail.ru

Решена актуальная задача по повышению эффективности теплообменных процессов за счет применения в каналах аппаратов мелких хаотичных металлических насадок (упаковок).

Проведено физическое моделирование теплопередачи на экспериментальном стенде в теплообменнике типа «труба в трубе», с применением в качестве интенсификатора во внутренней трубе хаотичной металлической насадки при нагреве индустриального масла в интервале температур 40-50°С. Без применения насадки течение масла ламинарное. За счет насадки происходит турбулизация течения масла. Экспериментально исследована мелкая (~ 6 мм) металлическая насадка (аналог «Инжехим 2012») с удельной поверхностью 580 $м^2/м^3$ и свободным объемом 95 %. Установлено, что при нагреве индустриального масла марки И-8А через разделяющую стенку трубы горячей водой за счет применения хаотичной насадки происходит повышение коэффициента теплоотдачи от масла в 14-15 раз при числе Рейнольдса $Re_М$=170-270 для масла и при $Re_В=10^4$ для горячей воды. Выполнено сравнение результатов экспериментов по коэффициенту теплоотдачи от масла с известным теоретическим выражением, полученным по модели Прандтля. Установлено согласование расчетных и экспериментальных данных в пределах ±5%.

Получены модифицированные комплексы для сравнительной теплогидравлической эффективности теплообменников с интенсификаторами и сделаны выводы о наиболее эффективных конструкциях и режимах работы аппаратов.

Результаты полученных экспериментальных и теоретических исследований применяются в инжиниренговых фирмах, проектных организациях и на промышленных предприятиях при создании компактных теплообменных аппаратов.

Литература
1. Лаптев А.Г., Фарахов Т.М., Афанасьев Е.П.Теоретические основы химической технологии. 2018. 52. 5. С. 591-596.
Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№13.6384.2017/БЧ).

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

Лаптева Е.А.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», 420066,, г.Казань, Красносельская 51, e-mail: tvt_kgeu@mail.ru

С применением методов математического моделирования получены сравнительные характеристики энергомассообменной эффективности очистки воды в аппаратах с разным способом организации межфазной поверхности при взаимодействии жидкости и газа (пара), а разработаны научно-технические решения по повышению эффективности работы термических деаэраторов и декарбонизаторов.

Запатентована схема модернизации установки для деаэрации воды с дополнительным прямоточным насадочным турбулентным устройством. Повышение эффективности очистки достигается за счёт установки во входном трубопроводе подачи воды массообменного турбулентного устройства с интенсификатором (мелкой насадкой).Перед входом в слой насадки в воду подается воздух (декарбонизация) или водяной пар (деаэрация). Хаотичная насадка обеспечивает интенсивный турбулентный режим взаимодействия воздуха (пара) с водой и дробление на мелкие пузырьки. За счет этого значительно повышается удельная поверхность контакта фаз и обеспечивается высокая эффективность массопередачи (извлечения растворенных газов).

На основании диффузионной модели структуры потоков получена методика расчета массообменного турбулентного прямоточного устройства для определения целесообразности его использования. Проведен расчет декарбонизатора с турбулентным насадочным прямоточным устройством. Расчет показал снижение общего гидравлического сопротивления основного аппарата, за счёт снижения необходимого слоя насадки, и повышение эффективности очистки от растворенных газов до требуемой нормы при больших концентрациях в воде на линии подачи. При малых концентрациях на входе прямоточное насадочное устройство можно исключить из работы путем байпаса воды и производить очистку только в основном аппарате. Аналогично можно использовать прямоточное массообменное устройство и для повышения эффективности термического деаэратора[1].

Литература
1. Лаптев А.Г., Лаптева Е.А., Шагиева Г.К. Теплоэнергетика. 2017. 1. С.79-83.

Работа выполнена в рамках научного проекта РНФ 18-79-10136.

ВНЕДРЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ МОДЕРНИЗИРОВАННЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ АППАРАТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Лаптев А.Г., Башаров М.М., Лаптева Е.А.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», 420066,, г.Казань, Красносельская 51, e-mail: tvt_kgeu@mail.ru

На основе применения методов математического моделирования тепломассообменных процессов разработаны научно обоснованные энергоэффективные технические и технологические решения по энерго- и ресурсосберегающим модернизациям промышленных тепломассообменных аппаратов и установок с выбором импортозамещающего основного и вспомогательного оборудования.

Основные методы повышения энергоэффективности и энергосбережения заключаются в следующем: замена устаревших контактных устройств в промышленных аппаратах на отечественные более эффективные, что обеспечит интенсификацию тепло– и массообменных процессов, повышение качества выпускаемой продукции, снижение энергозатрат на единицу продукции; обоснованный выбор энергоэффективного технологического режима, с точки зрения минимизации энергетических затрат, при заданном качестве выпускаемой продукции и экологической безопасности производств; модернизация или замена вспомогательного оборудования на тепломассообменных установках для обеспечения высокой степени энергоэффективной очистки теплоносителей, технологических потоков, газовых и жидких выбросов; изменения в теплотехнологических схемах с целью энергоэффективного распределения тепловых нагрузок. Разработаны[1] и реализованы импортозамещающие энергоресурсоэффективные научно-технические решения по модернизации более десяти ректификационных и абсорбционных аппаратов. Так, например, в производстве этилена снижены энергозатраты на 8-10 % на единицу продукции; в производстве получения моторных топлив выполнена модернизация колонн сероочистки. Разработано и внедрено техническое решение по модернизации установки отбензинивания с экономическим эффектом более 3 млрд. руб. в год.

Литература
1. Лаптев А.Г., Башаров М.М. Эффективность тепломассообмена и разделения гетерогенных сред в аппаратах нефтегазохимического комплекса. – Казань: Центр инновационных технологий, 2016. – 344 с.

Работа выполнена в рамках научного проекта РНФ 18-79-10136.

СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХКОМПОЗИТОВ Fe_3O_4/TiO_2 СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер И.В.

Институт технической химии Уральского отделения Российской Академии Наук,
614013, Пермь, Академика королева, 3,
e-mail: lebedeva.i@itcras.ru

Получение материалов Fe_3O_4/TiO_2, характеризующихся магнитными и фотокаталитическими свойствами, позволит решить проблему извлечения фотокатализаторов из жидкой фазы. Важными моментами синтеза композитов Fe_3O_4/TiO_2 являются получение хорошо окристаллизованного TiO_2 в форме анатаза и сохранение фазы магнетита, что может быть достигнуто путем введения модификаторов.

Гидролизом $TiOSO_4$ в присутствии мочевины и модифицированного лимонной кислотой магнетита в гидротермальных условиях при 160 °C с последующим прокаливанием при 400°C получены образцы композитов Fe_3O_4/TiO_2 с разным соотношением Fe:Ti.

По данным рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния фазовый состав композитов соответствует магнетиту и анатазу. Методом РЭМ и низкотемпературной адсорбции азота установлено, что образцы представляют собой мезопористые агломераты сферической формы размером 2-5 мкм.

Расчет констант фотокаталитической активности в реакциях фоторазложения метиленового голубого в мягком УФ $\lambda = 368$ нм по реакции первого порядка, показал увеличение констант скорости фоторазложения с ростом содержания TiO_2 в образцах. При соотношении Fe:Ti = 0,1 k = 0,0105 мин$^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00964 а.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ПОЛИМЕРНОГО РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Ленченкова Л.Е., Якубов Р.Н., Могучев А.И., Илаш Д.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, Уфа, ул. Космонавтов 1,
e-mail: lenchenkoval@mail.ru

Отходы при производстве синтетических волокон (ПАН) являются перспективным полимерным реагентом для использования их в ремонтно-изоляционных работах на скважинах нефтяных и газовых месторождений.

Авторами разработан технологический регламент на получение нового полимерного реагента путем гидролиза ПАН волокна силикатом натрия (рисунок 1) в соотношении 1:15 при условии компенсации анионов полиэлектролита ионами натрия при температуре 95 °С и образующего с сильными кислотами пространственный каркас геля.

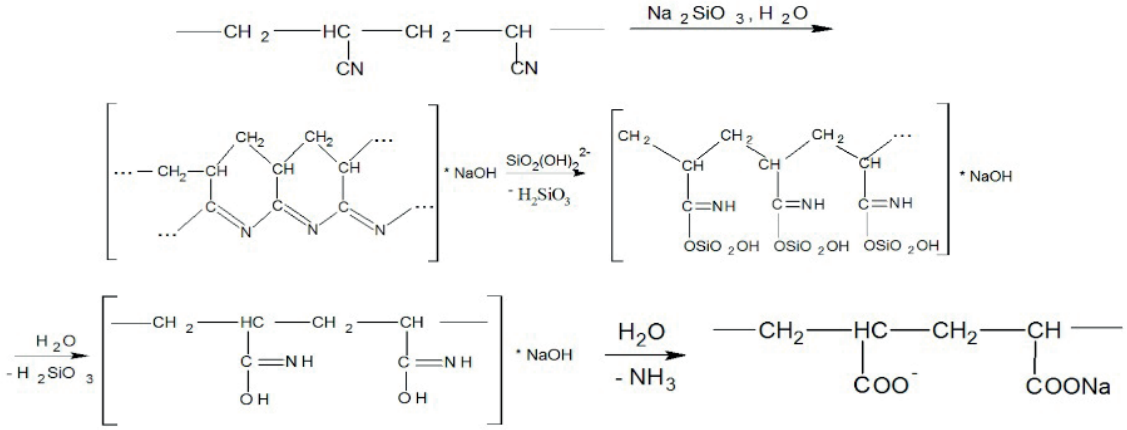


Рисунок 1. Схема гидролиза ПАН в водном растворе силиката натрия

На основе реологических и физико-химических исследований обоснована оптимальная концентрация гелеобразующей композиции[1,2] с регулируемым временем загеливания 15-24 ч. Обоснован механизм гелеобразования новой композиции, проявляющей в моделируемых пластовых условиях высокие прочностные характеристики и стабильность к агрессивной среде пласта.

Литература
1 Григоращенко Г.И., Зайцев И.И. Применение полимеров в добыче нефти – М. Недра, 1978. – 213 с.
2 Хлебников В.Н., Ленченкова Л.Е. Гелеобразующие композиции для нефтедобычи Башкирский химический журнал 1997, №1, Т. 4, С. 50-54

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24086 мк.

ПРОБЛЕМЫ ШИРОКОМАСШТАБНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Лесовик В.С.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
308012, Белгород, ул. Костюкова 46,
e-mail: naukavs@mail.ru

Одной из важных проблем современного мира является ухудшающаяся экологическая обстановка, нехватка энергоносителей и активизация негативного воздействия природных и техногенных процессов[1].

Многие из этих вопросов можно решить за счет комплексного использования минерального сырья для производства композитов нового поколения[2,3].

Решение этой проблемы возможно за счет использования меж и - трансдисциплинарных подходов. В рамках теоретических положений геоники (геомиметики) разработаны методологические основы превращения промышленных отходов в техногенное сырье и разработка широкой номенклатуры композитов для создания комфортной среды обитания человека.

Литература
1. Лесовик В.С. Геоника (геомиметика). Примеры реализации в строительном материаловедении. – М.: Белгород, 2016 (2-е издание, дополненное). – 287 с.
2. Мешалкин В.П.Современная методология энергоресурсоэффективных экологически безопасных химико-технологических систем // В книге: Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии Сборник материалов I Научно-технической конференции. Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». 2018. С. 23
3. Lesovik, V.S., Alfimova, N.I., Trunov, P.V. Reduction of energy consumption in manufacturing the fine ground cement // Research Journal of Applied Sciences. 2014. Volume 9. Issue 11. Pages 745-748.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24113

ВЫДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА ФТОРИДНЫМ СПОСОБОМ

Лосева Е.А.,[а] Борисов В.А.,[б] Богданова А.О.,[в] Адеева Л.Н.[в]

[а]Омский Государственный технический университет, 644050, Омск, Проспект Мира,11
[б]Центр новых химических технологий ИК СО РАН, 644040 Омск, улица Нефтезаводская,54
[в]Омский Государственный университет им. Ф.М.Достоевского,
644077, Омск, Проспект Мира, 55-А
e-mail: elloseva98@mail.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) используют в высокотехнологичных отраслях промышленности. В отработанном катализаторе крекинга (ОКК), марки «Авангард», производимого на Омском НПЗ, содержится 1% La и Ce, что сопоставимо с их содержанием в промышленно перерабатываемых рудах.[1] Рассмотрена методика выделения РЗЭ из ОКК с использованием вскрывающих агентов H_2SO_4 и NH_4F. В результате взаимодействия SiO_2 удаляется из ОКК, а Al_2O_3 превращается в сульфат. Соединения La, Ce, Mg переходят в нерастворимые фториды. После отмывки остатка получен фторидный концентрат La и Ce с примесью Mg. В основе методики лежит полный факторный эксперимент 2^4. Варьировались масса NH_4F (1,24÷1,46г), объём H_2SO_4 (1,06÷1,21мл), длительность (20÷40мин) и температура (150÷200°C) обработки. Была взята навеска ОКК - 0,5 г. Наибольшая масса получившегося продукта - 0,1391 г, наименьшая - 0,0075 г. Получена зависимость, согласно которой на остаток в большей степени влияют объём H_2SO_4 и время обработки, в меньшей степени - температура обработки и масса NH_4F.[2] Методом СЭМ с энергодисперсионным анализом определено, что концентрация РЗЭ возросла в 5-10 раз, Al и Si остались в количестве 25-30 % и 30-40 % соответственно. Элементы распределены равномерно, кроме Mg и Ca (в виде силикатов и сульфатов). Максимальное содержание La в пробах – 3,8%, Ce – 0,8%. Остаток фтора в концентрате 5-6 %. Методами ИК-спектроскопии и РФА было определено, что основные фазы в концентрате – $Al_2F_2SiO_4$ (топаз), SiO_2, фториды La и Ce.

Литература
1. Юшина Т.И., Петров И.М., Горный информационно-аналитический бюллетень, 2015, 577, 653
2. Козловская, И. Ю., Химия и технология неорганических веществ, 2012, 62, 183

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МИРОВОГО РЫНКА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Макарян И.А. , Седов И.В.

Институт проблем химической физики Российской Академии Наук,
142432, Московская обл., Черноголовка, проспект академика Семенова, 1,
e-mail: irenmak@icp.ac.ru

Обзорный доклад посвящен рассмотрению эволюционного развития и текущего ассортимента каталитических систем для промышленного получения базовых полиолефинов – полиэтилена и полипропилена. Приводится сравнительный анализ рабочих характеристик полиолефиновых катализаторов ведущих мировых компаний по производству и поставкам катализаторов на мировой рынок[1].

Проанализированы состояние и перспективы развития мирового рынка полиолефиновых катализаторов по основным конъюнктурным показателям (ведущие компании-производители, объемы производства, спрос и предложение, импорт и экспорт продукции, положение на региональных рынках, прогноз развития рынка). На основе анализа установлена связь показателей этого рынка катализаторов с положением на рынке самой полиолефиновой продукции. Отмечена восприимчивость мирового рынка полиолефинов к инновациям в области разработки более эффективных катализаторов для полимеризации этилена и пропилена.

В долгосрочной перспективе прослеживаются следующие приоритетные направления развития новых каталитических систем для производства полиолефинов:

- катализаторы для получения полиолефинов определенной микроструктуры и морфологии;
- катализаторы для гомополимеризации и сополимеризации полярных и неполярных мономеров с возможностью регулирования строения образующихся полимерных цепей;
- *in situ* синтез нано- и микронаполненных композитов для получения биоразлагаемых полимерных материалов;
- создание катализаторов, отвечающих строгим международным нормативам, в частности, программам REACH (Registration Evaluation Autorization Chemicals) и FDA (Food and Drug Administration).

Литература
1. Макарян И.А., Седов И.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2018, LXII, № 3, 39-62.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг., шифр темы 0089-2019-0018.

КОНТРОЛЬ ЧИСТОТЫ ПОВЕРХНОСТИ ОРЕБРЕННЫХ ТРУБ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ СМАЗОЧНО ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Михайлов Ю.В., Шавалеев Э.И., Абдеев Э.Р., Швецов М.В., Коковихин С.В.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет,
450078, Уфа, Мингажева 100,
e-mail: gagarin14.05@gmail.com

При изготовлении труб АВО поверхность покрывается жировыми загрязнениями. В результате коэффициент теплопередачи понижается в 1,5 …2,0 раза и снижает КПД теплообменной аппаратуры[1]. По ГОСТ 9.402-2004 качество обезжиривания оценивается следующими методами контроля степени обезжиривания.

Таблица 1. Методы контроля качества обезжиривания

Степень обезжиривания	Время до разрыва пленки воды при испытании методами смачиваемости, с	Наличие масляного пятна на фильтрованной бумаге при испытании капельным методом	Наличие темного пятна на салфетке при испытании методом протирки
Первая	Более 30	Отсутствует	Слабо выраженное, расплывчатое
Вторая	Менее 30	Слабо выраженное, расплывчатое	Явно выраженное

Данные методы трудоемкие и не позволяют с высокой производительностью и точностью производить контроль качества обезжиривания. Для более точного определения степени обезжиривания поверхности труб, нами разработано устройство, принцип работы которого, основан на оптическом методе, позволяющем выразить значение интенсивности светового потока, отраженного от поверхности трубы, фиксируемого фоторезистором.

Литература
1.Абдеев Р.Г., Саитов Р.И., Абдеев Э.Р. Повышение качества аппаратуры обеспечением взаимозаменяемости при изготовлении. – Уфа: Гилем, 2011. 304с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ БАРАБАНОВ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

Михайлов Ю.В., Абдеев Э.Р., Саитов Р.И., Абдеев Р.Г.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет,
450078,Уфа, Мингажева100,
e-mail: gagarin14.05@gmail.com

Неравномерность теплового потока, создаваемого в топках барабанов вращающихся печей, приводит к возникновению пика температурного разогрева стенки за счет лучистого теплообмена, реализуемого полным охватом корпуса барабана пламенем, который достигает значения 600-650°С. В результате реализуется неравномерное температурное поле которое является причиной возникновения повреждений корпуса барабана в виде кольцевых трещин, вмятин, перегревов и т.д., что приводит к преждевременному отказу и созданию аварийной ситуации в производствах с вращающими печами. В частности, при производстве кальцинированной соды аммиачным способом, завершающей стадией производства которой является технология кальцинации бикарбоната натрия сухим способом, реакционной камерой является барабан содовой печи, сваренный из листовой низколегированной стали толщиной 32 мм, диаметром 2,8 м и длиной цилиндрической части 24,5 м, повышение межремонтного периода остается актуальной задачей[1].

Нами разработан энергоэффективный способ продления межремонтного периода за счет обеспечения равномерного температурного режима воздействием электромагнитных волн. Суть способа заключается в использовании электромагнитных волн для управления направлением пламени горелок и перемещения нагретых продуктов горения (эффект «ионного ветра») в топке печи, что позволяет обеспечить равномерное распространение тепловых потоков по всему объему корпуса.

Кроме того, путем локального воздействия на потоки разогретых газов возможно регулирование локальных температурных полей в режиме реального времени (чтобы исключить неравномерный нагрев при налипании на стенки барабана карбонатного сырья).

Литература
1.Рыскулов Р.Г., Назиров Р.Н., Титов В.Н., Абдеев Р.Г. Обеспечение оптимального теплообмена в содовых печах. ЦИНТИхимнефтемаш. - 1992. - 4 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ВОДОПОДГОТОВКИ В РОССИИ ПРИ ПОМОЩИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕГЕНТОВ

Ощепков М.С., Клевцов А.А., Дикарева Ю.М.

АО «ЭКОС-1», 107076, г. Москва, а/я 42,
e-mail: office@ekos-1.ru

Повышение эффективности объектов теплоэнергетики является важнейшей задачей российской экономики. Экономические расчеты по России в тарифах начала XXI века показывают, что за счет ухудшения теплопроводности вследствие отложений солей жесткости на трубках конденсаторов 0,6 мм/год энергоблок электрической мощностью 1000 МВт теряет до 4% КПД за год, что соответствует потере 175 рублей на 1 кВт установленной мощности. В целом же по тепловой энергетике страны потери за счет недовыработки электроэнергии составляют около 30 млрд. рублей в год[1]. Вместе с тем, в среднем по РФ 25-28% всех повреждений тепловых сетей обусловлены внутренней коррозией. Основным путем решения проблем коррозии и солеотложения является использование соответствующих реагентов (ингибиторов)[2].

Одним из лидеров отечественной химической промышленности реагентов для промышленной водоподготовки является холдинг компаний (ЭКОС-1, Траверс, НЦ Малотоннажная химия), обеспечивающий отечественных потребителей широким ассортиментом реагентов, включающим более 400 наименований, выпускаемых годовым объемом 10 000 тонн[3] и отвечающим по эффективности лучшим зарубежным образцам[4]. В области создания флюоресцентных ингибиторов холдинг вышел за последние три года на лидирующие позиции в мире.

Литература
1. Балабан-Ирменин Ю.В., Рудакова Г.Я., Маркович Л.М. «Применение антинакипинов в энергетике низких параметров» Новости теплоснабжения, Москва, 2011; 200 с.
2. Попов К.И., Ковалева Н.Е., Рудакова Г.Я., Комбарова С.П., Ларченко В.Е. Современное состояние разработок биоразлагаемых ингибиторов солеотложений для различных систем водопользования (обзор). Теплоэнергетика, 2016. 2. С. 46–53.
3. http://www.travers.su/products/
4. Г.Я. Рудакова, К.И. Попов, М.С. Ощепков, А.Г. Первов, А.П. Андрианов. Новые отечественные полимерные ингибиторы солеотложений «АМЕТЕК РО-1» и «АМЕТЕК РО-2» для предотвращения отложения минеральных солей в установках обессоливания и опреснения морской воды. Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, 2018, 2, с. 44-49.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРОВАНИЯ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ НА МЕМБРАНЕ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ОБРАТНОГО ОСМОСА ПРИ ПОМОЩИ НОВОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИНГИБИТОРА

Ощепков М.С.,[а,б] Камагуров С.Д.,[б] Ткаченко С.В.,[а,б] ,
Головесов В.А., [б] Попов К.И.[б]

*[а]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: maxim.os@mail.ru
[б]АО «НЦ Малотоннажная химия», 107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д.42, стр.1*

Солеотложения в водооборотных системах и в установках обратного осмоса представляют серьезную проблему. Одним из эффективных решений является применение ингибиторов солеотложений. Однако механизмы формирования отложений и действия ингибиторов до настоящего времени остаются предметом дискуссий. Для уточнения роли ингибитора применён новый подход – визуализация процесса формирования отложений с помощью встроенных в молекулы ингибиторов флуоресцентных маркеров. В статических экспериментах с пересыщенными растворами гипса и в динамических условиях работы лабораторной установкеи обратного осмоса с мембраной CSM 1812-100 GPD методами флуоресцентной микроскопии исследован процесс формирования гипса и кальцита соответственно (рис 1).

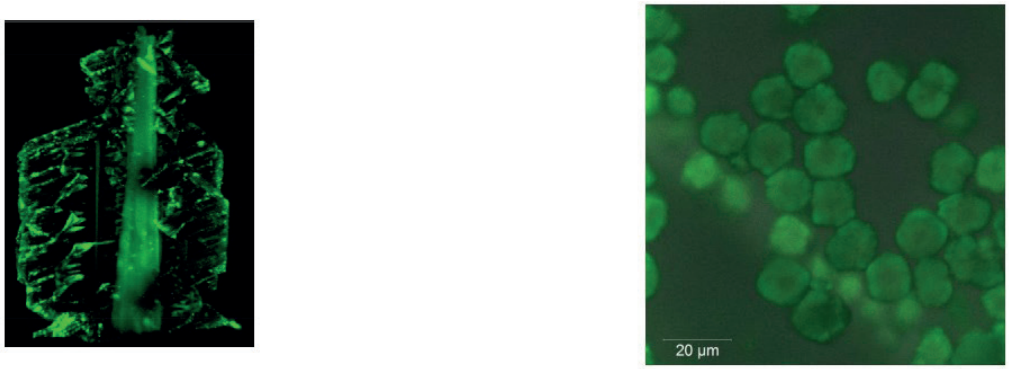


Рисунок 1. Изображения кристалла гипса и мембраны CSM 1812-100 GPD
на флуоресцентном микроскопе после пропускания через неё рассола, содержащего флуоресцентную метку.

Выявлены места локализации ингибитора. Показано, что визуализация ингибитора, открывает новые горизонты для изучения механизмов закупоривания мембран и действия ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ №17-08-00061 А и №18-33-00303 мол_а.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ

Пономарев А.В., Холодкова Е.М., Иматдинова Д.Н.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31
e-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Проблема очистки сточных вод неуклонно обостряется. Увеличение ассортимента и объема химических реагентов, а также повышение числа стадий водоочистки, зачастую не только не решает задачу, но чрезмерно её усложняет. Со временем растет осознание того, что рост объема реагентов и числа стадий является тупиковым направлением. Требуются прорывные подходы, позволяющие качественно очищать стоки без чрезмерного аппаратурного загромождения и излишка химикатов.

Решение проблемы может основываться на применении методов химии высоких энергий, прежде всего, электронно-лучевых методов. Электронно-лучевая обработка (ЭЛО) - передовая окислительная технология - заключается в воздействии потока ускоренных электронов на загрязненную воду, в результате чего из воды образуются короткоживущие частицы (OH, H, e^-_{aq}, HO_2, O^-_2, O^-_3, HO_3, OH^-, H_3O^+ и др.), способные быстро и необратимо преобразовывать любые примеси.

Традиционные реагенты обладают существенно меньшей химической активностью по сравнению с короткоживущими радиолитическими радикалами и ионами. Никакой другой метод не дает такой совокупности короткоживущих реакционноспособных частиц. К тому же, остаточные радиолитические интермедиаты после разрушения загрязнений вновь превращаются в молекулы воды. ЭЛО обладает универсальным действием, позволяя справиться с любыми примесями без использования каких-либо химических реагентов, катализаторов и инициаторов.

Электронно-лучевая обработка воды оказывает необратимое стерилизующее действие, позволяет многократно сокращать объем сосудов для финишной биологической доочистки, а также получать существенную экономию реагентов и материалов. ЭЛО может легко встраиваться в системы цифрового управления и контроля качества очистки. На основе ЭЛО можно создавать автоматизированные компактные очистные установки локального применения (дом, квартал, микрорайон). Обработка воды ускоренными электронами делает возможной замещение привычных длительных стадий окисления и восстановления на мгновенное обезвреживание примесей.

Работа выполнено в рамках государственной темы АААА-А16-116121410087-6

СВЧ-ОСУШКА НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ ОБОЛОЧКОВОГО ТИПА

Рукомойников А.А., Зарипов И.Р., Саитгалиев И.И., Абдеев.Э.Р.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
450078, Уфа, Мингажева 100,
e-mail: alex@bgutmo.ru

В процессе изготовления, ремонта и эксплуатации нефтегазохимической аппаратуры оболочкового типа возникает необходимость защиты от коррозии. Наибольшее распространение нашли способы осушки конвективным методом. Недостатком этого метода является высокое энергопотребление из-за потери тепла в процессе осушки вследствие необходимости нагрева самого аппарата и окружающей среды, что существенно повышает затраты из-за различия по конструкции и металлоемкости технологического оборудования[1]. В настоящее время широкое применение в технологиях нагрева, сушки получил СВЧ-метод. Однако, СВЧ-метод, применительно к осушке нефтехимической аппаратуры, изучен недостаточно, в частности, не определены параметры СВЧ-волны, режимы и время осушки для различных ее типоразмеров.

Нами разработана математическая модель процесса осушки аппаратуры СВЧ-методом в зависимости от типоразмера осушаемого аппарата. Модель позволяет для конкретного вида аппаратуры рассчитать длину волны, необходимую мощность излучения и время осушки. Температура T воды толщиной *h* на дне аппарата радиусом r=a и длиной z=*l* определяется по формуле:

$$T = t\frac{E_0^2\omega\varepsilon_0\varepsilon''}{\rho C}\int_0^l\int_{\frac{3\pi}{2}-\varphi}^{\frac{3\pi}{2}+\varphi}\int_{\frac{a-h}{\cos\left(\frac{3\pi}{2}-\xi\right)}}^{a} e^{-2\alpha z}\sum_{i=1}^{3}\left(J_0^2\left(\frac{\eta_{0i}r}{a}\right)\right)drd\xi dz$$

В докладе приводятся результаты расчетов времени нагрева в зависимости от параметров СВЧ-излучения и остаточного количества воды после опрессовки для цилиндрических емкостей разных типоразмеров.

Литература
1. Абдеев Р.Г., Саитов Р.И., Абдеев Э.Р. Повышение качества аппаратуры обеспечением взаимозаменяемости при изготовлении. – Уфа: Гилем, 2011. 304с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТ СТРОНЦИЯ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА (III, IV)

Саенко Е.В., Вальцифер В.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, 614013, Пермь, Академика Королева, 3,
e-mail: saenko_ekaterina@mail.ru

В настоящее время большую актуальность приобретает проблема селективного извлечения от стронция природной воды. Прежде всего, это связано с вовлечением в питьевое водоснабжение больших объемов артезианской воды водоносных горизонтов с содержанием Sr^{2+} в 5-20 раз превышающим предельно-допустимое значение. Длительное употребление такой воды приводит к развитию заболеваемости среди населения. В технологических схемах водоподготовки на очистных сооружениях РФ стадия очистки от ионов стронция отсутствует. Малочисленны и сведения о методах удаления из природных вод Sr^{2+} при решении задачи умягчения воды (термин «жесткость» описывает суммарную концентрацию кальция, магния и стронция в эквивалентном выражении).

Наиболее перспективным, с технологической и экономической точек зрения, для решения задачи извлечения стронция представляется сорбционный метод с использованием селективных неорганических сорбентов. В работе проведено исследование по получению и изучению свойств сорбента на основе оксида марганца (III, IV), селективного к ионам стронция на фоне солей жесткости (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Оптимизированы условия синтеза с целью повышения сорбционных характеристик, в частности стабилизации селективной емкости при работе в циклах сорбции десорбции. Результаты проведенных исследований позволили разработать рекомендации по синтезу сорбентов для ионов при извлечении его из жидких сред различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-43-590012.

ОМЫЛЕНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОМОЩЬЮ ГЛИЦЕРИНА-СЫРЦА

Сапунов В.Н., Джабаров Г.В., Фан Динь Кха, Воронов М.С., Шадрина В.С., Коровина Н.С.

ФГБОУ ВО "Российский Химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева", 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: ricaura@yandex.ru

Глицерин-сырец является основным сопутствующим продуктом производства метиловых эфиров жирных кислот. В его составе присутствует большое количество большое количество примесей (влага, метанол, калиевые соли жирных кислот и др.), в связи с этим в настоящее время отсутствует промышленный метод переработки данного продукта. В то же время известен способ омыления полиэтилентерефталата (ПЭТ) гидроксидом натрия в среде спиртового растворителя с образованием терефталата натрия[1]. Поскольку глицерин-сырец является дешевым сырьем и содержит в своем составе глицерин совместно с КСЖК, то было решено использовать данный вид отходов в качестве омыляющего агента при переработки бытовых ПЭТ-отходов.

Процесс проводился при 150-190°С и атмосферном давлении. Полученный терефталат калия растворялся в воде и полученный раствор подкислялся ортофосфорной кислотой с получением терефталевой кислоты. Конверсия ПЭТ составила 100%, селективность образования терефталевой кислоты - 99,0-99,6%.

Литература
1. Arturo Guadalupe Fregoso-Infante, Roxana Vega-Rangel, Maricruz Figueroa-Gomez-Crespo. Патент 7893122 США, 2005.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24009.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ РЕШЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ ТКО

Систер В.Г.,[a] Цедилин А.Н.[a]

[a]ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» (Московский Политех),
107023, Москва, ул. Б.Семеновская,38,
e-mail: vgs001@mail.ru

Ограниченность планетарных ресурсов и необходимость устойчивого развития техносферы предопределяют переход к новому технологическому укладу, базирующемуся на альтернативной и возобновляемой энергетике, природоподобных технологиях и техногенных полезных запасах (по аналогии с природными) [1].

Базой для формирования техногенных полезных запасов могут стать твердые коммунальные отходы (ТКО), утилизируемые на основе природоподобных (экологически чистых) технологий ЖКХ [2,3].

Реализуемыми технологиями утилизации ТКО в РФ являются полигонное хранение и термическая переработка. Их необходимо дополнить природоподобными инженерными принципами сортировки и переработки ТКО, разработанными с учетом фундаментальных основ техногенного и природного кругооборотов веществ и энергии.

Внедрение природоподобных инженерных принципов в полигонное хранение должно быть направлено на переход с хранения техногенных ресурсов на хранение компактированного техногенного сырья. Целью полигонного хранения должно стать формирование запасов техногенного сырья для последующего их использования.

Внедрение природоподобных инженерных принципов в технологию термической переработки должно быть направлено на создание природоподобных энергетических производств, ориентированных на выход продукции со связанным углеродом и водородом (основными составляющими парниковых газов).

Литература
1. Систер В.Г. Природоподобные технологии и процессы при переходе к новому технологическому укладу. Сб. материалов I научно-технической конф. – Москва: (НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА), 2018, с. 19
2. Хованская Г.П., Систер В.Г. Цедилин А.Н. Проект «Национальная стратегия внедрения энергоэффективных ресурсосберегающих и экологически безопасных (зеленых) технологий и производств в строительство и жилищно-коммунальное хозяйство». Эффективные технологии утилизации отходов, №1, 2014. с.10-14
3. Хованская Г.П., Систер В.Г., Цедилин А.Н. Технико-экологические аспекты реновации жилищного фонда. Современные наукоемкие технологии. 2018. № 2. С. 110-114.

ПОЛУЧЕНИЕ НОРМАЛИЗОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ ФАКЕЛЬНЫХ ГАЗОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА: ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРА, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Снытников П.В.,[а,б] Потемкин Д.И.,[а,б] Усков С.И.,[а,б] Шигаров А.Б.,[б] Кириллов В.А.,[а,б] Собянин В.А.,[б]

[а]Новосибирский государственный университет,
630090, Новосибирск, Пирогова 2,
e-mail: pvsnyt@catalysis.ru
[б]Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии Наук,
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 5

В настоящее время во всем мире существует острая проблема факельного сжигания углеводородных газов. Миллиарды кубометров газа теряются на факельных установках из-за отсутствия необходимой транспортной или перерабатывающей инфраструктуры, или экономической неэффективности. Факельные газы (ФГ) включают в себя попутный нефтяной газ (ПНГ), газы сепарации установок кондиционирования газа на морских месторождениях, сланцевый газ и нефтезаводские газы. Эти многокомпонентные газовые смеси состоят в основном из метана и его гомологов с некоторыми инертными компонентами, такими как CO_2, N_2, и не могут быть закачаны в трубопроводы из-за высокой температуры точки росы, а также непосредственно использованы в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) из-за с высокой теплотворной способности и риска детонации. Таким образом, необходим альтернативный способ утилизации ФГ.

В работе рассмотрена низкотемпературная паровая конверсия легких C^{2+}-углеводородов в CH_4, CO_2 и H_2 на никелевых катализаторах при 250-350 °C и мольном отношении H_2O/C_C^{2+} 0.5-1, которая позволяет снизить калорийность газа, индекс Воббе и температуру точки росы, что открывает возможность трубопроводного транспорта получаемых газовых смесей и их использования в качестве топлива для ДВС. Показана возможность регулирования качества получаемого топливного газа путем кинетически контролируемой частичной конверсии этана, пропана и бутанов. Рассчитаны условия проведения реакции для получения из ПНГ различных составов для получения газовых смесей, удовлетворяющих СТО Газпром к природному газу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24015 мк.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ-28

Трошин О.Ю., Комшина М.Е., Игнатова К.Ф., Кужелев И.А.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук,
603951, Нижний Новгород, ул. Тропинина, БОКС-75, 49.
e-mail: oleg-1977@yandex.ru

Одним из перспективных направлений в области изотопнообогащенных веществ является изготовление и изучение свойств световодов на основе кварцевого стекла с различным изотопным составом кремния и кислорода. Однако сведения о получении и свойствах таких стекол ограничены.

Перспективным способом получения изотопнообогащенного стекла представляется золь-гель метод. Достоинствами золь-гель метода являются однородность получаемых образцов, невысокая температура спекания и возможность работы с малыми количествами вещества.

Целью данной работы является получение и изучение свойств стеклообразного $^{28}SiO_2$ из $^{28}SiF_4$. Получение диоксида кремния проводили по схеме: $^{28}SiF_4 \rightarrow {}^{28}SiCl_4 \rightarrow {}^{28}Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow {}^{28}SiO_2$(гель) $\rightarrow$ $^{28}SiO_2$(стекло).

Синтез $^{28}SiCl_4$ проводили по реакции $^{28}SiF_4$ и хлорида алюминия(III) в статических условиях при 250-300 °С. Содержание примесей металлов в $^{28}SiCl_4$ по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) составляет $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-6}$ масс.%.

Синтез $^{28}Si(C_2H_5O)_4$ проводили по реакции $^{28}SiCl_4$ с этанолом во фторопластовой посуде. Гидролиз $^{28}Si(C_2H_5O)_4$ проводили путем добавления к нему водного раствора этанола в количественном соотношении 1:4:4. Раствор помещали во фторопластовые формы для гелеобразования, затем сушили и прокаливали. Определение изотопного состава кремния и примесного элементного состава стекол проводили методом МС-ИСП. Получены прозрачные образцы стекла $^{28}SiO_2$ (светопропускание >90% в видимой области) с содержанием изотопа ^{28}Si в составе кремния 99.85 %.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук, № темы 0095-2019-0008.

КОНЦЕПЦИЯ ЦИФРОВОЙ МОДЕЛИ УПРАВЛЕНИЯ РИСКАМИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Хакимов Р.В., Капустин В.М.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
119991 , г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1,
e-mail: hakimovroman@mail.ru

Любая деятельность предприятий химической промышленности тесно связана с различными угрозами как экологического характера и жизни людей, так и финансового. Исходя из специфики деятельности химических производств, сложности технологических процессов и оборудования, исследования в области управления рисками в данной сфере всегда будут актуальными и приоритетными.

На сегодняшний день существует достаточно много специализированного программного обеспечения, основанного на ERM-системе, что подчеркивает высокие темпы внедрения данной методологии во всех типах организаций. Ввиду того, что каждое предприятие имеет свою специфику и внутрикорпоративные правила, наиболее эффективным вариантом внедрения автоматизированной системы управления рисками на предприятии будет являться разработка собственного программного обеспечения. При создании эффективной программы ERM следует придерживаться общих правил: наличие стратегического плана, простая структура и понятный интерфейс, заинтересованность высшего руководства, связь показателей управления рисками и показателей эффективности, экономически эффективная концепция технологических решений системы[1].

В ходе исследований была разработана концепция цифровой модели управления рисками, для удобства разделённая на следующие подсистемы, связанные между собой: система мониторинга и прогнозирования рисков, система идентификации рисков, система оповещения и реагирования, система предлагаемых мероприятий по устранению, система оценки ущерба, система отчетности и журналирования, система накопления базы знаний. Для каждой из этих подсистем были прописаны бизнес-требования для всех автоматизируемых функций.

Использование таких моделей значительно повысит эффективность и безопасность деятельности химических производств.

Литература
1. Библиотека управления [Электронный ресурс] // Реализация эффективной программы ERM, 2013. URL: https://www.cfin.ru/finanalysis/risk/ERM.shtml

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕМ КОНСТРУКЦИИ И МАТЕРИАЛЬНОГО ИСПОЛНЕНИЯ

Хасанова А.Ф., [а] Абдеев Э.Р., [б] Лобанов М.А., [б] Латыпов Г.Р. [б]

[а]ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450008, ул. Октябрьской революции, 3-а.
[б]ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450078, ул. Мингажева, 100.
E-mail: khasanova.ai@yandex.ru

Проведен комплекс расчетно-экспериментальных исследований с использованием двухконтурного лабораторного испытательного стенда, предназначенного для сравнительной оценки гидравлических сопротивлений и тепловой эффективности теплообменных аппаратов.

Рисунок 1. Двухконтурный испытательный стенд

Испытания малогабаритного кожухотрубчатого теплообменника с разборным эвольвентно-профильным трубным пучком показали его эффективность по сравнению с типовыми кожухотрубчатыми и пластинчатыми аппаратами[1].

Литература
1. Абдеев Э.Р., Лобанов М.А., Дацкевич М.А. Международная научно-практическая конференция «Инновации в производстве и подготовке технических кадров» - Казахстан, г. Актобе, АРГУ им. К. Жубанова, 2016г. С 138-140.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СВЧ-НАГРЕВА ЗАЛЕЖЕЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ, НЕФТЯНЫХ ПЕСКОВ И БИТУМОВ

Хасанова А.Ф., [а] Швецов М.В., [б] Абдеев Э.Р., [б] Шавалеев Э.И., [б]

аФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», 450000,Уфа,ул.Октябрьской революции, 3а,
бФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет, 450078, Уфа, Мингажева 100
e-mail: khasanova.ai@yandex.ru

Сверхвысокочастотные и высокочастотные способы воздействия на нефтяной пласт для максимального извлечения нефти, в силу своих экологических, экономических и технических преимуществ, являются предметом исследований ученых многих стран.

СВЧ-нагрев имеет и существенный недостаток как небольшая глубина проникновения электромагнитных волн и, следовательно, ограниченный охват пласта нагревом. При СВЧ-воздействиях пласт будет нагреваться в одних и тех же местах, причем температура вблизи антенн может повыситься до недопустимых пределов. Объясняется это следующими обстоятельствами: во-первых, применяемые в забое антенны имеют узкую диаграмму направленности, во-вторых, энергия СВЧ на расстоянии длины волны практически полностью затухает. Поэтому СВЧ-воздействие на пласт необходимо осуществлять короткими по времени циклами. По результатам вычислительных экспериментов на разработанных математических моделях процесса нагрева пласта, подтвержденных экспериментально на физической модели пласта объемом до 3 кубических метров, разработана принципиально новая технология СВЧ-нагрева, основанная на замене временной цикличности на «пространственную», что позволяет исключить перегрев пласта вблизи антенны, обеспечивая при этом равномерный нагрев пласта по всему объему. Предложена также методика расчета схемы разбуривания пласта нагнетательными и эксплуатационными скважинами.

Литература
1. Саитов Р.И., Хасанова А.Ф., Абдеев Р.Г., Абдеев Э.Р., Рукомойников А.А.Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 2018. 29, 73-79.

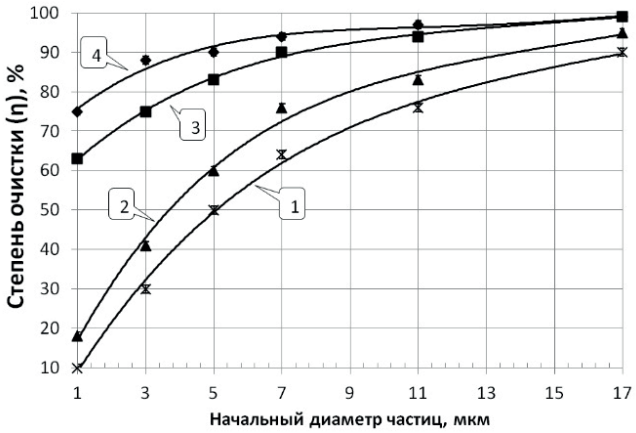
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В РЕЗОНАНСНЫХ ПРОМЕЖУТКАХ

Шалунов А.В., Хмелев В.Н., Нестеров В.А., Боченков А.С.

Бийский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»,
659305, Алтайский край, г. Бийск, Трофимова 27,
e-mail: shalunov@bti.secna.ru

Микронные и субмикронные аэрозольные частицы, попадающие за счет антропогенного воздействия в атмосферу, представляют серьезную экологическую проблему и угрозу человеку из-за заболеваний органов дыхания и кровоснабжения[1]. Перспективным способом борьбы с такими аэрозолями является применение ультразвукового воздействия, сообщающего дисперсным частицам дополнительное движение, способствующее их объединению, т.е. коагуляции. Было показано, что наиболее эффективно осуществлять такое воздействие в закрученном потоке, непосредственно в газоочистном оборудовании[2].



1 –только циклон; 2 –агломератор и циклон; 3 –агломератор (+ УЗ воздействие) и циклон;
4 –агломератор (+ УЗ воздействие) циклон (+ УЗ воздействие)
Рисунок 1. Фракционная эффективность ультразвуковой коагуляции

Установлено, что наиболее в опасном для человека диапазоне размеров частиц PM 2.5 степень очистки при воздействии ультразвуковых колебаний может достигать 85%. Для сравнения без ультразвукового воздействия степень очистки не превышает 20%.

Литература
1. Halonen, J. et al American Journal of Epidemiology, 2009, 20, 143.
2. Шалунов А.В. и д.р. Химическая технология, 2016, 7, 328.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№19-19-00121).

SELECTIVE SYNTHESIS OF CYCLIC ORGANOIODINE(III) WITHOUT CONTAMINATION OF HAZARDOUS PENTAVALENT COMPOUND

Dohi T., China H., Yatabe H., Kageyama N., Kikushima K.

College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University,
1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga, 525-8577, Japan,
e-mail: td1203@ph.ritsumei.ac.jp

The first report of hypervalent iodine compound in history was 1886, where iodobenzene dichloride ($PhICl_2$, Willgerodt reagent) was accidentally obtained during the attempt of chlorination of iodobenzene by chlorine gas.[1] A century later, hypervalent iodine reagents showing a variety of unique reactivities have received attention as useful oxidant due to their characteristics meeting green chemistry, such as low toxicity, ready availability, and easy handling. Particular noteworthy, they have replaced highly toxic heavy metal oxidants, *i.e.*, lead(IV), mercury(II), and thallium(III) reagents, in modern organic synthesis. The details of their synthetic versatility are well documented in several review articles by key contributors in the fields.[2]

Five-membered hypervalent iodine(III) compounds, such as 2-iodosylbenzoic acids (IBAs), have recently emerged as reagents for developing new synthetic transformations and photo-catalyzed reactions.[3] For the preparation of pure IBAs, we now suggest an improved method not causing formation and contamination of hazardous pentavalent IBXs. The reaction system consistsing of the suitable oxidant[4] smootly produces IBAs under mild conditions,[5] and co-existing catalyst suppresses undesired IBX formations[6] derived from disproportionation of IBA compounds.

References
1. Willgerodt, C. J. Prakt. Chem. 1886, 33, 155.
2. Rcent summarizations: Kita Y., Quideau S., Antonchick A.P., Muñiz K., Olofsson B., Togni A., Waser J., Canesi S., Wirth T., Protasiewicz J.D., Metrangolo P., Resnati G. Top. Curr. Chem.: Hypervalent Iodine Chemistry−Modern Developments in Organic Synthesis. Springer, 2016.
3. Review: Zhdankin, V.V. Curr. Org. Synth. 2005, 2, 121.
4. Review: Dohi T.; Kita Y. Chem. Commun. 2009, 2073.
5. Kraszkiewicz, L.; Skulski, L. ARKIVOC 2003, 120.
6. Frigerio M.; Santagostino M.; Sputore S. J. Org. Chem. 1999, 64, 4537.

POLLUTION BY PLASTICS: EXTENT OF THE PROBLEM AND KEY APPROACHES TO ITS EVALUATION

Varbanov P.S.[b], Makarova A.S.[a]

[a]D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia UNESCO Chair "Green Chemistry for Sustainable Development", 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9, e-mail: Annmakarova@mail.ru
[b] Sustainable Process Integration Laboratory – SPIL, NETME Centre, Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology - VUT Brno, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Czech Republic, e-mail: varbanov@fme.vutbr.cz

Recently, due to the rapid development of the chemical and petro-chemical industry, and the growth in consumption of plastic products, the pollution of the World Ocean, as well as land, has become threatening to the ecosystem and human health[1]. UN experts rightly call such pollution "Global by scale and intergenerational by degree of impact." Moreover, plastics are a significant problem not only for the marine environment, but also for coastal and inland areas, where plastic waste propagates by rivers and air currents.

There are recent works devoted to the analysis of the chemical reaction pathways of polymer decomposition in seawater[2], which makes it possible to model the condition of the anthropogenic marine litter.

In the present work, will be analyzed literature sources on modeling the fate of plastic waste in the environment - including propagation and accumulation on land, in water basins and other environmental objects. As a result, the main elements of the potential model will be revealed: sources of pollution, objects of accumulation, chains of decay products along the propagation paths, criteria for assessing the state of objects and regions. The objectives and principles of the model will be formulated, which will help assess the situation at the levels of regions, countries and the World, in order to support political and technical decision-making.

References
1. Plastic Pollution. Available at: http://plastic-pollution.org/. (Accessed: 29th March 2019)
2. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. Environmental Science: Processes & Impacts 17, 1513–1521 (2015).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ U–Zr–Fe–O

Альмяшев В.И.,[а,б] Каляго Е.К.,[а] Котова С.Ю.,[а]
Крушинов Е.В.,[а] Витоль С.А.,[а] Шуваева Е.Б.,[а] Хабенский В.Б.[а]

[а]ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова», 188540, Сосновый Бор ЛО, Копорское ш., 72
[б]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5
e-mail: vac@mail.ru

Данные о фазовых равновесиях в системе U–Zr–Fe–O являются фундаментальной основой для анализа поведения расплава активной зоны на внутрикорпусной стадии протекания тяжелой аварии на энергетических ядерных реакторах. Экспериментальное исследование этой системы, особенно в области жидкофазного расслаивания, затрудняется высокой химической активностью образующегося двухфазного расплава. По этой причине число экспериментальных исследований фазовых равновесий в ней невелико.

Целью данной работы является восполнение пробела в экспериментальных данных по рассматриваемой системе и, как следствие, повышение точности ее термодинамического описания. Исследования выполнены на комплексе экспериментальных установок «Расплав» в основе работы которых лежит метод индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Технология ИПХТ является перспективным методом исследования высокотемпературных расплавов с расслаиванием в жидкой фазе, так как в этом методе отсутствует взаимодействие с тиглем, не происходит загрязнения расплава примесными компонентами, система длительное время может находиться в стационарном состоянии. При этом в процессе выдержки возможно проведение многократных измерений и пробоотбора.

В работе определены температуры ликвидус/монотектики, а также состав и соотношение сосуществующих жидких и закристаллизованных твердых фаз ряда композиций в системе U–Zr–Fe–O. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для верификации баз данных фазовых диаграмм и тяжелоаварийных кодов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта АЯЭ/ОЭСР TCOFF.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Cu, Ni ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЛИГАНДА NH_4OH

Аунг Пьяе, Хейн Т.А., Колесников В.А., Давыдкова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9
e-mail: aungpyae05@gmail.com

В сточных водах гальванического производства, производства печатных плат, часто присутствуют ионы лиганда NH_3, NH_4OH, тартрат, пирофосфат ЭДТА. В этом случае извлечение ионов цветных металлов Cu, Ni, Zn образующих с лигандами комплексы – затруднено. В области pH=8-10 формирование дисперсной фазы затруднено. Размер частиц не превышает 1-10 мкм. В таблице представлены результаты электрофлотационного и микрофильтрационного извлечения дисперсной фазы гидроксидов Cu и Ni, сформированных в воде при совместном присутствии.

Таблица 1. Влияние pH и природы добавки на степень извлечения гидроксидов Cu и Ni в присутствии комплексообразователя NH_4OH, α%.

Условия эксперимента: с (Cu^{2+}) = 50мг/л, с (Ni^{2+}) = 50мг/л, с (NH_4OH) = 500 мг/л, $O_{рг}$=5мг/л, J_v = 0.4 А/л.

Время, мин 20 минут	α %											
	pH=8		pH=9		pH=10		pH=11		pH=12		pH=13	
	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
Без добавок	16	11	8	7	19	18	20	33	19	31	28	45
С КатаПАВ	5	6	10	23	9	7	15	27	27	28	17	17
С СептаПАВ	90	31	15	28	8	28	6	9	8	10	7	14
С флокулянтом	28	15	80	37	34	35	80	73	59	59	77	78
Фильтрация с флокуянтом	65	63	93	76	99	98	98	99	99	99	98	98

Анализ показывает, что в области pH=8 из смеси Cu и Ni эффективно извлекается только Cu (α=90%) в присутствии катионного ПАВ, при pH=9 (α=80%) в присутствии катионного флокулянта. При pH=10-13 медь и никель флотируют осадки, процент дисперсной фазы 98-99%. В тоже время ЭФ извлечение протекает сложно. Наиболее высокие значения α – 70-80% наблюдаются в присутствии катионного флокулянта. Добавление катионного ПАВ не приводит к росту степени извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ МИНИКОЛЬЦЕВЫХ НАСАДОК

Багомедов М. Г.-Г., Беренгартен М. Г., Пушнов А. С.

Московский политехнический университет,
143906, Балашиха, Молодежный бульвар 8
e-mail: bagomedovmurad@mail.ru

Для процессов теплообмена комплекс теплогидравдической эффективности – $E_т$ можно оценить по формуле А. Г. Лаптева:

$$E_т = \frac{K_т S H a \psi \rho}{\Delta P G}$$

В промышленности используются кольцевые насадки следующих типов: кольца Рашига, кольца Палля, кольца Bialecki, ГИАП - Н3, миникольцевые насадки CMR-304. Указанные насыпные насадки типоразмером 25 – 80 мм выпускаются из металла, керамики и полимерных материалов. Анализ геометрических характеристик кольцевых насадок различной формы и размеров показывает, что наибольшую величину порозности имеют миникольцевые насадки типа CMR – 304. Величина порозности у них составляет от 0,97 до 0,99 $м^3/м^3$. Порозность слоя насадки, как известно, оказывает существенное влияние на эффективность и пропускную способность осуществляемого технологического процесса. Разработанная нами миникольцевая насадка типа МКМ выполнена в виде колец Мебиуса имеет следующие геометрические характеристики

Таблица 1. Основные геометрические характеристики насыпных насадок типа МКМ.

Размер насадки, мм	α, $м^2/м^3$	ε, $м^3/м^3$	$d_э$, м	N, шт/$м^3$
50× 5×0,2	179	0,9848	0,022	123000
50×10×0,2	170	0,9863	0,023	59400
50×15×0,2	160	0,9878	0,025	37700

Проведенные нами опыты показали, что насадка типа МКМ обладает свойствами самоориентации при ее загрузке внавал, что делает ее конкурентноспособной по сравнению с существующими конструкциями промышленных кольцевых и миникольцевых насадок. В настоящей работе изучалась влияние высоты элементов насадки типа МКМ на ее гидродинамические и тепломассообменные характеристики. Применение насадки типа МКМ взамен колец Палля позволяет увеличить удельную поверхность – а, $м^2/м^3$ в 1,7 раза и тем самым энергоэффективность – $E_т$ процесса.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ОЛИВКОВЫХ МАСЕЛ

Бачурихин А.Л. [а)], Эфендиев М.Ш. [б)]

[а]Российский государственный университет нефти и газа,
Россия, Москва 119296, Ленинский пр-т, 65,
E-mail: mesckalin@yandex.ru
[б]ПАО Дагнефтепродукт, Россия, Махачкала, 367009, Проспект улица Аэропорта, 1

Большинство известных процессов очистки водных сред от нефтяных загрязнений основано на использовании методов окисления, флотации, абсорбции и биологической очистки. По суммарным характеристикам, таким как производительность, степень очистки, уровень технологических решений, параметры ТЭО, указанные способы, в целом, пригодны для решения аналогичных задач.

Разработан и испытан в промышленном масштабе процесс очистки водных сред от масел и нефтепродуктов, основанный на использовании в качестве основного реакционного блока - реактора электромагнитной обработки водных сред. Принцип работы основан на явлении ускорения коалесценции микрочастиц масел в условиях взаимодействия внешнего переменного магнитного поля с ферромагнитным сорбентом, частицы которого имеют собственное постоянное магнитное поле.

Рабочие параметры электромагнитной реактора:

Начальная концентрация масел - 100 ÷ 1 мг/л
Конечная концентрация масел - 0,5 ÷ 0,05 мг/л
Производительность по исходной воде - до 100 $м^3$/ч.
Рабочая температура - 0 ÷ 50ºС
Рабочее давление - 0 ÷ 1,0 МПа

Существуют варианты модификации установок, позволяющие использовать ее в ряде смежных задач. В частности, при переработке гудронов, нефтешламов, битумов, производстве красителей и др. Общие отличительные характеристики установки:

1) Высокая эффективность и устойчивость к высокому уровню загрязнения коммуникаций (ржавчина, песок)
2) Стандартизация конструкции с возможностью быстрой замены элементов (сетки, трубы, форсунок и пр.)
3) Отсутствие проблемы износа

Установка прошла промышленные испытания в зоне: 1) Каспийский бассейн: Россия, Республика Дагестан, 2006-2010; 2) Германия, Везендорф и Ганновер в 2015; 3) Греция, побережье Ионического моря (Лигия) и остров Корфу, 2015

МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Белозерцева Н.Е., Белинская Н.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина 30
e-mail: belozertsevanatasha@mail.ru

Актуальность разработок в области новых технологий производства низкозастывающих дизельных топлив обусловлена ростом потребления зимнего и арктического видов данного топлива не только в России, но и за рубежом.

Одним из основных процессов улучшающим низкотемпературные характеристики является процесс каталитической депарафинизации. Цель данного процесса заключается в гидрокрекировании длинноцепочных парафинов, входящих в состав сырья. Ключевым параметром, по которому осуществляется оценка эффективности процесса, является предельная температура фильтруемости.

Разработанная компьютерная моделирующая система включает в себя математическую модель процесса и экспертную систему диагностики.

Экспертная система диагностики причин отклонений в работе промышленной установки каталитической депарафинизации состоит из схемы основных блоков установки, базы данных, содержащей основную информацию об отклонениях и их причинах, а также алгоритм действий для инженерно-технического персонала во внештатных ситуациях.

Математическая модель, включающая систему уравнений материального и теплового баланса, позволяет при возникновении нештатной ситуации на установке после выдачи рекомендации по ее устранению количественно определить насколько необходимо изменить технологические параметры (температуру, давление, расход сырья, расход водородсодержащего газа), чтобы они были оптимальными для получения продукта заданного качества с наибольшим выходом при текущем составе сырья и активности катализатора.

Таким образом компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации, позволяет контролировать изменение параметров процесса в режиме реального времени и при сбое в работе установки давать рекомендации по их устранению. Также данная разработка может применятся в качестве тренажера для персонала промышленной установки по сценариям действий в случае нештатной ситуации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-38-00585.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Бессарабов А.М.,[a] Степанова Т.И.,[a] Долгополова Т.В.[a]

[a]АО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, 107564, Краснобогатырская ул. 42, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

Отсутствие теоретических обобщений привело к необходимости разработки методологии системного анализа на примере утилизации отходов фосфорной промышленности[1]. Исследования структурированы по трем категориям: анализ рынка сырья и переработки, анализ технологии переработки отходов, анализ рынков продуктов утилизации отходов.

В первой категории для каждой из рассматриваемых стран (Россия, Казахстан) занесены следующие четыре основных подкатегории: предприятия производители фосфорсодержащих веществ; общее количество отходов накопленных на территории соответствующей страны и государственная поддержка предприятий в области утилизации[1].

В подкатегорию «предприятия» занесены ведущие предприятия фосфорной промышленности по соответствующим странам[2]. По каждому предприятию приведены следующие информационные блоки: виды выпускаемой продукции; образование отходов (виды и накопленные объемы отходов, отходы действующих производств и перспективы образования новых отходов); экологические программы предприятия; лицензии и сертификаты, имеющиеся на данном предприятии.

Во второй категории «анализ технологии переработки отходов» приведены данные о применяемых технологиях переработки фосфорного шлама, фосфогипса и фосфорного шлака. В каждой подкатегории рассматриваются четыре вида утилизации: захоронение, сжигание, вторичная переработка и аутсорсинг.

Анализ рынка продуктов утилизации отходов (3-я категория) показал три наиболее перспективных продукта переработки фосфорного шлама: фосфит натрия, двухосновный фосфит свинца и гипофосфит натрия[2]. В данной категории содержится информация: о химических и физических свойствах этих веществ; основных производителях и экономической рентабельности производства выбранных продуктов по технологии «вторичной переработки».

Литература
1. Bessarabov A., Bulatov I., Kvasyuk A., Kochetygov A. Clean Technologies and Environmental Policy, 2010, 12, 601.
2. Bessarabov A., Zhekeyev M., Sandu R., Kvasyuk A., Stepanova T. Chemical Engineering Transactions, 2012, 26, 513.

СИСТЕМЫ ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДДЕРЖКИ В ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Бессарабов А.М.[a], Трохин В.Е.,[a] Трынкина Л.В.,[a] Казаков А.А.,[a]

[a]АО Научный центр «Малотоннажная химия»,
Москва, 107564, Краснобогатырская ул. 42,
e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

Проведен анализ систем информационной поддержки для технологии химических реактивов и особо чистых веществ, созданных во ФГУП «ИРЕА» и Научном центре «Малотоннажная химия». Рассмотрены вопросы модернизации систем и перенос существующих информационных комплексов, начиная с платформ dBase, FoxBase, FoxPro, Visual FoxPro и далее[1]. В последние годы разработки проводились на основе информационной CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support - непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта)[2] с помощью программы PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на которую нами приобретена лицензия (APL-3451631-01).

Применение концепции CALS в рассмотренной предметной области позволяет существенно сократить время и повысить качество выполняемых работ. С помощью PSS-EE разработана информационная система, содержащая всю необходимую информацию для генерации технологических регламентов и технических условий на особо чистую продукцию[3]. В систему занесены такие важные индикаторы, как показатели качества продукции, образцы нормативной документации, чертежи и схемы производства и др. Созданы словари характеристик на особо чистую продукцию, а также справочники используемого в производстве технологического оборудования, структурированные по видам аппаратов. Это позволяет осуществлять комплексный подход к выбору аппаратурного оформления каждой стадии производства с учетом возможности замены узлов.

Один из последних CALS-проектов связан с интегрированной системой водного хозяйства предприятий малотоннажной химии[4]. Система позволяет повысить ресурсо- и энергоэффективность производства и уменьшить негативное воздействие предприятия на окружающую среду.

Литература
1. Bessarabov A.M., Avseev V.V., Kutepov A.M. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2004, 38, 214.
2. Lobanova A.V., Stepanova T.I., Bulatitsky K.K., Bessarabov A.M. Russian Journal of General Chemistry, 2015, 85, 2431.
3. Bessarabov A., Kvasyuk A. Clean Technologies and Environmental Policy, 2015, 17, 1365
4. Bessarabov A., Trokhin V., Stepanova T., Vendilo I. Chemical Engineering Transactions, 2018, 70, 523.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Бурмакина О.В.[а], Занавескин К.Л.[б, в], Черезова Л.А.[а]

[а]«АВИСМА» филиал ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА»
618421, г. Березники, Пермский край, ул. Загородная, 29
e-mail: burmakinaov@avisma.ru
[б]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 29.
[в] Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» 105064, Москва, пер. Обуха,д. 3-1/12, стр. 6

Хлорирование титанового шлака на АВИСМА осуществляется в расплавном хлораторе путём пропускания анодного хлор-газа через расплав NaCl, в который непрерывно дозируется титановый шлак и антрацит. По мере накопления примесей расплав периодически сливается. В результате образуется нерастворимый остаток отработанного расплава титановых хлораторов. При этом потери диоксида титана составляют около 7%, что существенно снижает технико-экономические показатели производства. Повышение эффективности технологии производства $TiCl_4$ может быть достигнуто за счёт возврата диоксида титана из нерастворимого остатка в производственный цикл.

Проведены исследования вещественного состава образцов нерастворимого остатка, отобранного в период 2016-2018 г.г. Исследования проводились комплексными взаимодополняющими методами анализа, в том числе: ИСП-АЭС, РЭМ, РСМА, РФА. Установлено, что нерастворимые остатки состоят из трех видов зерен: углерода, кварца и хлорированного шлака (ХШ). В табл. 1 представлен типичный химический состав ХШ. В зависимости от даты отбора образцов, выход зерен ХШ колеблется от 53 до 80%.

Таблица.1 Химический состав хлорированного шлака

TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Прочие
87,58	5,87	3,23	0,83	0,67	1,82

Были опробованы различные методы физической сепарации для выделения ХШ из нерастворимого остатка. Гравитационное обогащение на винтовом шлюзе и концентрационном столе позволяет выделить углерод, при этом, из-за недостаточной разности в плотностях разделение кварца и ХШ не происходит. Наиболее перспективным методом для переработки нерастворимого остатка является электростатическая сепарация. Установлено, что для её проведения необходимо предварительно удалить пленки Al_2O_3 и SiO_2 с поверхности частиц ХШ.

ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ ДВУХ И БОЛЕЕ КОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Васильев А.С., Гартман Т.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва Миусская площадь 9,
e-mail: alexandr.s.vasilyev@gmail.com

С использованием результатов экспериментальных исследований[1] фазового равновесия двухкомпонентных смесей, состоящих из органических веществ и воды, а также критических свойств индивидуальных компонентов[2], были разработаны модели искусственных нейронных сетей для предсказания равновесных свойств двух и более компонентных смесей. Для обучения использовался набор из 87169 равновесных точек для 2859 двухкомпонентных смесей, состоящих из 397 различных индивидуальных компонентов. Для построения моделей использовалась библиотека Keras[3] которая предоставляет высокоуровневый интерфейс взаимодействия с низкоуровневой библиотекой для машинного обучения TensorFlow[4].

Адекватность разработанных моделей проверялась на части экспериментальных данных для двух и более компонентных смесей которая не участвовала в процессе обучения. Так же было проведено сравнение предсказательной способности классических уравнений состояния таких как SRK и PR с разработанными моделями.

Полученные нейронные сети могут использоваться для предсказания равновесных свойств, таких как мольные доли компонентов в жидкой и паровой (газовой) фазах, температуры и давления в широком интервале значений (от 40 до 600 К и от 3e-5 до 65 бар) двух компонентных смесей. Также модели применимы для получения псевдо-экспериментальных данных с их последующим использованием при моделировании процессов абсорбции, дистилляции и ректификации совместно с классическими уравнениями состояния.

Литература
1. Kehiaian H.V. Binary Liquid Systems of Nonelectrolytes. Part 1. Landolt Börnstein. 2007.
2. Yaws CL, Gabbula C. Yaws" Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds. Knovel; 2003.
3. Chollet, François. Keras. 2015.
4. Abadi M, Agarwal A, Barham P, Brevdo E, Chen Z, Citro C, Corrado GS, Davis A, Dean J, Devin M, Ghemawat S. TensorFlow: Large-scale machine learning on heterogeneous systems, 2015. Software available from tensorflow.org. 2015;1(2).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ КАК КОМПОНЕНТОВ ГРУНТОВ

Волков Д.С.[а,б] Рогова О.Б.,[б] Карпухина Е.А., [а] Проскурнин М.А.[а]

[а] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
e-mail: dmsvolkov@gmail.com
[б] Отдел химии и физико-химии почв, Почвенный институт им. В. В. Докучаева,
119017, Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 2

Проблема утилизации и безопасного применения отходов электростанций, в частности, угольных, важна во всем мире. Россия обладает огромными запасами угля и развитой потребляющей его промышленностью. Тем не менее, несмотря на мировую и отечественную практику применения золошлаковых отходов (ЗШО) в качестве грунтов, в нашей стране практически нет исследований по реальной степени воздействия ЗШО на окружающую среду. Также не разработаны научно обоснованные нормативы их применения, а также химические и биологические методы оценки безопасности. Ситуация осложняется тем, что химические и физические свойства такого объекта, как угольная зола существенно зависят от как исходного сырья, так и технологии сжигания.

В работе проведено сравнение химического состава ЗШО трех крупных электростанций Центральной России. Для определения валового макроэлементного состава использовали щелочное сплавление, для определения микроэлементов — обработку азотной кислотой и смесью азотной и плавиковых кислот под давлением в тефлоновых автоклавах. Подвижные формы элементов определяли с помощью различных вытяжек, применяемых для аналогичных целей в почвоведении (вода, горячая вода, HCl, ацетатно-аммонийный буфер). Фракционный состав образцов определяли методом сухого рассеивания (8 фракций) и получали препаративные количества фракций, которые далее анализировали. Для моделирования условий реального взаимодействия с почвой образцы ЗШО смешивали с дерново-подзолистой почвой и черноземом в различных соотношениях и инкубировали в течение двух месяцев при 20–22°C и 60% от полной влагоемкости.

В результате получено, что исследованные ЗШО состоят преимущественно из Al, Ca, Si, Fe, K, Mg, Na, P, S. Валовые содержания микроэлементов, включая токсичные As, Pb, Cd и др. находятся в диапазонах, типичных для почв и существенно не превышают естественных содержаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24076 мк.

ПАССИВАЦИЯ МАГНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В ТИТАН И ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Григорян Н.С., Абрашов А.А., Симонова М.А., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Недостатком магниевых материалов является их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокой электроотрицательностью. Одним из самых эффективных способов улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов является формирование на их поверхности конверсионного адгезионного покрытия с последующим нанесением ЛКП.

В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов широко используются хроматные покрытия.

В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на магнии и его сплавах используются наноразмерные конверсионные титан- и/или цирконийсодержащие адгезионные покрытия, полученные из растворов на основе гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот.

Был разработан раствор, содержащий гексафторциркониевую H_2ZrF_6 и гексафтортитановую кислоту H_2TiF_6, парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и винную кислоту HOOCCH(OH)CH(OH)COOH.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, а рабочий диапазон температур 18-25°C.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий в зависимости от продолжительности их осаждения. Толщина покрытий возрастает в первые 5 мин и стабилизируется на значениях ~ 60-70 нм.

Проведенные коррозионные испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку глубина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

Установлено, что ЛКП с разрабатываемым адгезионным подслоем обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с фосфатными и хроматными покрытиями.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440»

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ГИДРАТАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Давлетшина Г.А., Гамаюрова В.С.,

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, e-mail: guzeladgamovna@gmail.com

Растительные масла с высоким содержанием фосфолипидов характеризуются мутным цветом, специфическим запахом, обладают коротким сроком годности. Фосфолипиды, входящие в состав растительных масел, представлены в основном глицерофосфолипидами, которые при взаимодействии с водой, длительном хранении, контакте с кислородом и охлаждении образуют фуз, который ухудшает качество масел и усложняет дальнейшие этапы их обработки[1]. Одним из этапов очистки растительных масел является гидратация - процесс очистки от фосфолипидов и различных гидрофильных веществ. Ферментативная гидратация обладает преимуществами перед химической – снижение времени обработки, упрощение технологии процесса, получение экологически и биологически более ценного продукта. Применяемые при этом фосфолипазы способствуют гидратации негидратируемых фосфатидов в полностью гидратируемый лизолецитин, что в свою очередь облегчает отделение фосфатидов. В работе проведено исследование ферментативной гидратации подсолнечного, рапсового и рыжикового масел с использованием ферментного препарата Lecitaza A1 (Novozymes). Проанализировано влияние pH буфера на течение процесса. В процессе ферментативной гидратации происходит снижение кислотности растительных масел: подсолнечного на 55,3 %, рапсового - 54,6%, рыжикового – 19 %. Показано снижение количества фосфора в рапсовом масле с 0,22 % до 0,06 %. В работе также проведена иммобилизация ферментного препарата в агаровый гель. Снижение кислотности рапсового и рыжикового масла происходит на том же уровне, что и при использовании неиммобилизованного ферментного препарата. Одним из показателей эффективной гидратации растительного масла является снижение его цветности. Максимальное значение снижения цветности масла получено в опыте с подсолнечным маслом. Цветность при этом снизилась на три единицы по йоду. Измерение оптической плотности показало снижение цветности во всех маслах.

Литература
1. Земсков В.И. Характеристика способов рафинации растительных масел / В. И. Земсков, Г. М. Харченко // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2007. – №1. – С. 58-64.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ЭКОЛОГИЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Ежева Ю.А.[а], Дремук А.П.[б], Гаврилова Н.Н.[б]

[а]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: juliannaezheva@mail.ru
[б]ООО «БАСФ», 119017, Москва, Ленинградский пр., 37 А, к.4

В настоящее время наиболее острой проблемой мирового масштаба является ухудшение состояния окружающей среды. В связи с этим большое внимание уделяется развитию более экологичных аналогов уже существующей продукции. В химической области актуальна разработка легко биоразлагаемых и нетоксичных сырьевых компонентов на натуральной основе.

Целью данной работы является рассмотрение физико-химических характеристик экологичных типов полимеров, предоставленных компанией BASF (Германия). В работе использовались амфотерный полимер Polyquart Ecoclean Max (модифицированный крахмал), анионный полимер Polyquart Ecoclean (сополимер акриловой кислоты и крахмала) и ПАВ Glucopon 215 UP (водный раствор алкилполиглюкозидов на основе натурального жирного спирта С8 – С10). Эти продукты анаэробно разлагаются, нетоксичны и подходят для реализации различных эко-концепций[1].

Было установлено влияние полимеров на поверхности закаленного стекла, кафельной плитки, нержавеющей стали, ПВХ и стеклопластика. Адсорбционное модифицирование исследуемых поверхностей полимерами оценивали с помощью расчета свободной энергии поверхности (СЭП). Методом Оуэнса, Вендта, Рабеля и Каэльбла были определены значения СЭП и её составляющих для модифицированных поверхностей и исходных[2].

Было исследовано влияние полимеров на физико-химические свойства растворов ПАВ. Для этого были построены изотермы поверхностного натяжения чистых растворов ПАВ, а также их смесей с полимерами в широком диапазоне концентраций.

Изучение экологичных типов полимеров позволяет предсказать их поведение в растворе и на поверхностях, что в свою очередь способствует разработке эко-концепций.

Литература
1. BASF we create chemistry [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.homecare-and-i-and-i.basf.com/solutions/cleaning-the-eco-way. – Cleaning the eco way. – (Дата обращения: 29.03.2019).
2. D. Owens, R. Wendt, Journal of Applied Polymer Science, 2014, 13, 1741-1747.

ЭКСТРАКЦИЯ В ПРОЦЕССАХ УТИЛИЗАЦИИ Ni-MH АККУМУЛЯТОРОВ

Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Кольцова Е.С., Вошкин А.А.

Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: yz@igic.ras.ru

В настоящее время одной из важных проблем является рост объемов отходов электронного, электротехнического оборудования, и связанное с этим накопление элементов питания (аккумуляторов, батареек), которые содержат в своем составе ряд ценных металлов, в том числе редкоземельных элементов[1,2]. На сегодняшний день экологически чистой и рентабельной технологии, которая позволила бы переработать исчерпавшие свой срок элементы питания, с получением продуктов надлежащего качества не существует, поэтому важным и актуальным является создание новых экологически чистых технологических процессов выделения ценных компонентов из водных растворов, их переработка и получение чистых веществ[3–6].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований извлечения ряда ионов металлов (Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+} и др.) из хлоридных растворов с использованием экологически безопасной экстракционной системы на основе полипропиленгликоля 425. Установлены значения коэффициентов распределения и степени извлечения ионов металлов в исследуемой системе. Исследовано влияние кинетических параметров на эффективность извлечения ионов металлов в системе с полипропиленгликолем 425. Показана перспективность экстракционной системы с полипропиленгликолем 425 для селективного извлечения металлов из разбавленных хлоридных растворов.

Литература
1. Lin S.L., Huang K.L., Wang I.C., et al. Journal of the Air & Waste Management Association, 2016, 66, 296.
2. Zhang L., Xu Z. Journal of Cleaner Production, 2016, 127, 19.
3. de Oliveira W.C.M., Rodrigues G.D., Mageste A.B., de Lemos L.R. Chemical Engineering Journal, 2017, 322, 346.
4. Zakhodyaeva Yu.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S., Voshkin A.A. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2017, 51, 5, 883.
5. Leite D.S., Carvalho P.L.G., Rodrigues de Lemos L., et al. Separation and Purification Technology, 2019, 210, 327.
6. Leite D.S., Carvalho P.L.G., de Lemos L.R. et al. Hydrometallurgy, 2017, 169, 245.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 19-33-70011.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} И Mn^{2+} ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ 1500

Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Кольцова Е.С., Вошкин А.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: iz@igic.ras.ru

Вторичная переработка электронных отходов является экономически выгодной возможностью извлечь ряд ценных металлов для дальнейшего использования. Жидкостная экстракция в классической системе с органическими экстрагентами является эффективным методом разделения металлов и обеспечивает высокий процент извлечения[1]. Тем не менее, подобные системы включают в себя органические растворители, которые могут быть токсичными, канцерогенными и пожароопасными[2].

В последнее время особое внимание уделяется изучению двухфазных водных систем на основе водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон) в экстракции различных органических и неорганических веществ[3–5]. Таким образом, применение двухфазных водных систем для задач извлечения металлов из растворов представляет большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

В настоящей работе было проведено исследование экстракционного извлечения ионов Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и нитрата натрия. Изучено влияние времени контакта фаз на эффективность экстракции выбранных объектов. Установлены зависимости коэффициента распределения и степени извлечения ионов металлов от различных параметров (кислотность среды, исходная концентрация металла и др.). Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что экстракционная система на основе полиэтиленгликоля 1500 эффективна для комплексного извлечения ряда металлов из нитратных растворов.

Литература
1. Li Z., Li X., Raiguel S., Binnemans K. Separation and Purification Technology, 2018, 201, 318.
2. Laki S., Shamsabadi A.A., Kargari A. Hydrometallurgy, 2016, 160, 38.
3. Voshkin A.A., Zakhodyaeva Yu.A., Zinov'eva I.V., Shkinev V.M. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2018, 52, 5, 926.
4. Заходяева Ю.А., Кольцова Е.С., Зиновьева И.В., Вошкин А.А. Химическая технология, 2018, 19, 14, 702.
5. Bulgariu L., Bulgariu D. Separation and Purification Technology, 2013, 118, 209.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 19-33-70011.

ГИДРОГЕЛЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ВОДОИЗОЛЯЦИИ НАГНЕТАТЕЛЬНЫХ И ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН

Илаш Д.А.,[а] Сергеева Н.А.,[б] Ленченкова Л.Е.,[а] Телин А.Г.[б]

[а]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1,
e-mail:raideril@yandex.ru
[б]ООО «Уфимский научно-технический центр»,
450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Аксакова, д. 59

Гидрогели на основе полиакриламида широко применяются в технологиях водоизоляции в нефтяной промышленности[1]. Преимущество технологии заключается в селективной изоляции фильтрации воды по трещинам и суперколлекторам[2]. Единственным недостатком гидрогелей на основе полиакриламида является их дороговизна.

Нами разработан состав на основе отходов производства целлюлозно-бумажной промышленности – лигносульфонатов, позволяющий образовывать гидрогелевые экраны в поровых и трещиноватых коллекторах. Преимуществом данного состава, кроме дешевизны, является простота приготовления и технологичность применения. Появляется возможность регулирования времени гелеобразования, варьирования вязких и пластичных свойств гидрогеля в зависимости от геолого-промысловой задачи. Увеличение времени потери текучести геля до 40 часов и более позволяет закачать большие объёмы геланта до момента его превращения в «сильный гель»[3].

Обоснованы концентрационно-температурные границы применимости состава, изучены его реологические и фильтрационные свойства.

Литература
1. В. П. Захаров, Т. А. Исмагилов, А. М. Антонов, А. И. Фёдоров, В, Ф. Чекушин. Водоизоляция трещин со стороны нагнетательных скважин в карбонатных коллекторах // Нефтяное хозяйство. – 2010. - № 12. – С. 102-105.
2. Ф. Э. Сафаров, Е. И. Гусарова, Д. В. Каразеев, И. Р. Арсланов, А. Г. Телин, В. А. Докичев. Получение гидрогелей полиакриламида для ограничения водопритоков при разработке нефтегазовых месторождений // ЖПХ. - 2018. – Т. 91, № 5. – С. 755-759.
3. Lane R. H., Seright R. S. Gel water shutoff in fractured or faulted horizontal wells // SPE. – 65527. 200. – November 6-8.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24086 мк

МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Ce^{3+} И La^{3+} В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ 1500

Кольцова Е.С., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.

Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.
e-mail: ek@igic.ras.ru

Сферы использования редкоземельных металлов достаточны обширны – от нефтяной промышленности до приборостроения. По причине своей редкости, они представляют собой дорогостоящий ресурс[1].

Потенциально отработанные техногенные отходы могут рассматриваться как высококонцентрированный источник сырья для извлечения и дальнейшего использования редкоземельных металлов в различных отраслях производства.

В настоящее время активно развивается направление экстракционной химии, связанное с применением гетерогенных систем на основе водорастворимых полимеров для извлечения и разделения ионов металлов[2–4]. Использование подобных систем экономично, экологично и безопасно[5].

Настоящая работа направлена на изучение межфазного распределения ионов Ce^{3+} и La^{3+} в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль 1500 – $NaNO_3$ – H_2O. Получены кинетические зависимости экстракции ионов Ce^{3+} и La^{3+} в системе полиэтиленгликоль 1500 – $NaNO_3$ – H_2O и показано влияние комплексообразователей на степень их извлечения.

Результаты экспериментов показали, что установленные закономерности межфазного распределения солей металлов Ce^{3+} и La^{3+} позволяют более эффективно проводить процесс экстракции исследуемых металлов.

Литература
1. Granata G., Pagnanelli F., Moscardini E., Takacova Z., Havlik T., Toro L. Journal of Power Sources, 2012, 212, 205.
2. Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A., Izyumova K.V., Solov'eva M.S. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2017, 51, 883.
3. Kashi E., Habibpour R., Gorzin H., Maleki A. Journal of Rare Earths, 2018, 36, 317.
4. Macedo de Oliveira W.C., Rodrigues G.D., Mageste A.B., Rodrigues de Lemos L. Chemical Engineering Journal, 2017, 322, 346.
5. Carmo Rodrigues L.E.O., Mansur M.B. Journal of Power Sources, 2010, 195, 3735.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЯЖУЩИХ ПОВЫШЕННОЙ МОРОЗОСТОЙКОСТИ

Корчунов И.В., Потапова Е.Н., Перепелицына С.Е.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Россия, Москва, Миусская пл., д.9,
e-mail: korchunov94@bk.ru

Морозостойкость является ключевой характеристикой вяжущих, используемых при строительстве в регионах северных стран. Но понятие морозостойкости комплексно, и не может быть оценено или спрогнозировано по одним лишь значениям прочности в соответствии с действующим стандартом[1]. Существуют мнения[2,3], что стандарты различных стран основываются на одном принципе и не отражают реальную морозостойкость испытуемого материала. Так, например, для получения точных результатов необходимо рассматривать не усредненную морозостойкость всего образца, а различные его поверхности (нижнюю, верхнюю, внутреннюю, стеночную). Это позволит наиболее точно определить пористость испытуемого слоя, распределение пор по размерам и спрогнозировать его свойства. Эти параметры являются ключевыми при рассмотрении морозостойкости.

В связи с этим, была изучена поровая структура цементов, модифицированных химическими добавками. Установлено, что добавки поликарбоксилатной природы вызывают уменьшение общего объема пор при сохранении распределения пор по объему. При этом наблюдается увеличение удельной поверхности новообразований гидратированного цементного камня на 25 % (в сравнении с обычным цементом), что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями. Это свидетельствует о возможности регулирования структуры цементного камня не только путем сокращения воды затворения, но и контролем фазового состава при помощи химических добавок. Показано, что причинами разрушения цементного камня при переменном замораживании и оттаивании являются фазовые превращения эттрингита в моносульфоалюминат кальция и обратно. При изменении общего объема и происходит разрушение цементного камня.

Литература
1. ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости (с Поправкой). Общие требования. М.: Изд-во стандартов, 2012, 18 с.
2. Jie Wuan, Zhenyu Du, Wye Wu, Feipeng Xiao. Construction and Building Materials, 204, 2019, 317
3. Potapova E., Sivkov S., Korchunov I. . SP-326: Durability and Sustainability of Concrete Structures (DSCS-2018), 2018, Moscow, 779.

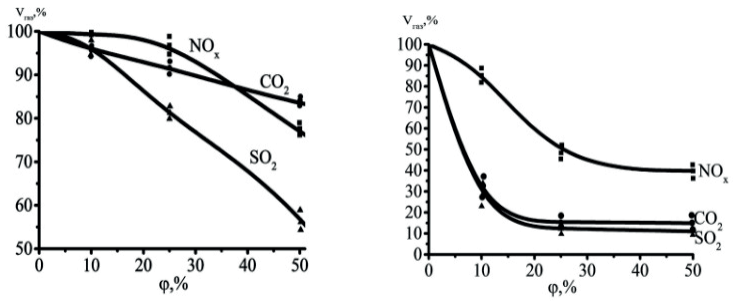
О ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ДЕРЕВОПЕРЕРАБОТКИ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТЫ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ДЛЯ ПАРОВЫХ И ВОДОГРЕЙНЫХ КОТЛОВ

Кузнецов Г.В., Янковский С.А., Сыродой С.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина 30,
e-mail: marisha@tpu.ru

На территории РФ осуществляется деревопереработка, приводящая к образованию больших объемов отходов (в основном в виде опилок), которые могут использоваться в энергетике. Снижение теплотворной способности угольно-древесных смесей по сравнению с однородными углями компенсируется масштабным снижением выбросов в атмосферу SO_x и NO_x. Целью работы является экспериментальное изучение зависимостей концентраций основных антропогенных оксидов в продуктах термического разложения и сгорания угольно-древесных смесей от вида угля и концентрации древесины.

Экспериментальные исследования выполнены для большой группы типичных углей и широкого диапазона изменения концентрации древесной биомассы в смеси. Установлено (типичные результаты приведены на рисунке 1), что при сжигании не всех углей в смеси с древесиной достигаются синергетический эффект существенного снижения выхода SO_x и NO_x. По результатам анализа и обобщения выполненных экспериментальных исследований сформулирована гипотеза по механизму физико-химических процессов, протекающих при термическом разложении угольно-древесных смесей, и, химических реакций между промежуточными продуктами этого процесса, приводящих к существенному снижению концентраций основных антропогенных оксидов в продуктах сгорания.



а) б)

Рисунок 1. Концентрации основных выделяемых оксидов при термическом разложении смесевых топлив на основе углей марок а) Д, б) Т; (φ – доля древесины в топливе).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24099.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО ТОПЛИВА

Кузьмина Р.И.,[а] Коваленко Е.И.[б]

[а]Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени. Н.Г. Чернышевского, Саратов, ул. Астраханская, 83
[б]ООО «Открытый инжиниринг», Москва, ул. Смоленская, 7, оф.3
kuzminaraisa@mail.ru

Анализ состояния и развития энергетики показал, что главными трендами являются более эффективное использование топлив и улучшение экологических характеристик процессов горения традиционного природного топлива. Поэтому необходимы инновационные технологии с высоким уровнем экологической безопасности при использовании энергетического сырья.

Изучение химизма реакций горения твердого топлива показало, что в результате окисления углерода образуется ряд промежуточных соединений, включая CO, H_2, CH_4, CO_2, которые могут в результате гетерогенно-каталитического превращения генерировать углеводороды и кислородсодержащие соединения разных классов.

Проведено исследование влияния жидкого катализатора на процесс горения твердого топлива. Модификатор горения твердого топлива, включающий катализатор горения и органический растворитель, содержит 5-20 масс. % дициклопентадиенилтрикарбонила марганца, а в качестве органического растворителя – метилбензол. Дициклопентадиенилтрикарбонил марганца представляет собой “сэндвич” с атомом переходного металла - марганца, расположенным между двумя циклопентадиенильными кольцами, который в условиях горения топлива разлагается в присутствии кислорода воздуха с образованием оксида марганца.

Использование катализатора позволило повысить температуру в зоне горения угля до 1670 °C. Разработанный катализатор обеспечивает высокую теплоотдачу топлива, сокращает в 2 раза количество подсветки (природного газа) и одновременно позволяет осуществить эффективную очистку дымовых газов от оксидов азота и углерода (II). Хроматографический анализ состава дымовых газов горения угля показал, что содержание углеводородов, оксидов азота и углерода удовлетворяет требованиям предельно-допустимых концентраций.

Таким образом, марганецсодержащий органический катализатор позволяет увеличить полноту выгорания твердого топлива и сократить расход природного газа на подсветку, а также снизить содержание токсичных оксидов азота и углерода в отходящих газах, обеспечивая экологическую чистоту процесса горения топлива.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Кузьмина Р.И., Хорошилов И.И.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83,
kuzminaraisa@mail.ru

Растущее потребление моторных топлив, сокращение мировых нефтяных запасов и ужесточение требований охраны окружающей среды ведет к необходимости поиска альтернативных видов топлива.

Актуальной задачей химии является создание каталитических систем для переработки легких углеводородов, полученных в результате конверсии продуктов брожения биомассы, в экологически чистые высокооктановые компоненты моторных топлив и ценное сырье нефтехимической промышленности.

Проведены систематические исследования активности и селективности высококремнистых цеолитов типа ZSM-5 в превращении низших спиртов C_2-C_5 и установлено, что модифицирование цеолита цирконием (IV) приводит к повышению активности гетерогенной системы 1% Zr-ZSM-5 во вторичных реакциях изомеризации промежуточных углеводородов C_4-C_{14}.

Показано, что при конверсии этанола цеолит, модифицированный сульфатом циркония (IV), позволяет снизить содержание ароматических углеводородов в катализате (с 17,5 % масс. до 11,8 % масс.) и увеличить содержание алканов изостроения при 350 °С.

Исследования физико-химических свойств и состояния активных центров поверхности цеолитных систем типа ZSM-5 показали, что модифицирование цеолита ZSM-5 сульфатом циркония (IV) позволяет увеличить кислотность центров Льюиса (с 35,6 до 61,3 мкмоль/г) и центров Бренстеда (до 199,4 мкмоль/г), приводящих к перераспределению вклада реакций изомеризации, крекинга и ароматизации углеводородов.

Установлены закономерности превращений гексена-1, этилена, н-гексана. Разработана математическая модель превращения этанола и углеводородов на каталитической системе 1% Zr-ZSM-5.

Термодинамический анализ реакций с участием карбкатионов показал, что на поверхности цирконий-модифицированного пентасила 1% Zr-ZSM-5 происходит образование третичных карбокатионов, которое интенсифицируется при температуре 300-350°С, что приводит к росту парафинов изостроения и, как следствие, повышению октанового числа компонентов моторных топлив. Октановое число при 350°С для всех спиртов выше 100 пунктов.

КАМНЕЛИТЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кулемин В.В., Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Горбачева М.П., Крапухин В.Б., Мартынов К.В., Румер И.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук, Москва, kulyukhin@ipc.rssi.ru

Исследованы матрицы из расплавленного каменного литья, содержащие имитаторы РАО и их коллекторы в различных весовых отношениях.

Показано, что применение коллекторов РАО на основе силикагеля, перлита и оксида алюминия позволяет получать матрицы, содержащие в качестве основных фаз следующие: стекло, кварц и шпинель для силикагеля; стекло и шпинель для оксида алюминия; стекло и силикаты Fe-Cu-Ti для перлита.

Исследована возможность локализации урана в различных коллекторах на основе силикагеля, перлита и оксида алюминия. Получены данные по вымываемости урана в воду из коллекторов после их термической обработки, а также из матрицы силикагеля после действия микроволнового излучения (МВИ). Установлено, что вымываемость U(VI) в H_2O и 0.5 моль/л растворов NaCl, $NaNO_3$ и Na_2SO_4 из Al_2O_3, SiO_2 и перлита марки М150, содержащих 30 масс% $UO_2(NO_3)_2$ и предварительно нагретых при 700°С в течение 5 ч на воздухе, через 24 ч составляет для Al_2O_3, SiO_2 и М150, соответственно, мл/л·г: 2.53, 14.25, 38.40 для H_2O, 11.73, 5.15, 17.85 для 0.5 моль/л NaCl, 33.75, 7.00, 25.00 для 0.5 моль/л $NaNO_3$ и 65.00, 19.25, 62.50 для 0.5 моль/л Na_2SO_4. После 24 ч контакта с 1.0 моль/л $HClO_4$ в матрице SiO_2-10 масс% $UO_2(NO_3)_2$, предварительно нагретой в поле МВИ (800 Вт, 10 мин), остается 12 % от исходного U(VI), взятого в эксперимент.

Изучены физико-химические свойства матриц на основе оксида алюминия, содержащих нитрат уранила, после их термической обработки при разных температурах. Установлено, что после термической обработки матриц Al_2O_3, SiO_2 и перлита марки М150, содержащих 30 масс% $UO_2(NO_3)_2$, при температурах 300, 700 и 1000°С U(VI) в композитах находится только в виде UO_3.

Работа выполнена при поддержке Президиума Российской академии наук (программа фундаментальных исследований № 14П "Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов" /Академик А.Ю.Цивадзе/).

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ АМОРФНОГО АЛЮМОГИДРОКСИДНОГО ГЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ НЕГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА АЛЮМООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Мухамедьярова А.Н., Борецкий К.С., Курбангалеева А.З.,
Егорова С.Р.,[a] Ламберов А.А.[a]

Казанский федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская, 18
e-mail: anm03@list.ru

Алюмооксидные катализаторы широко используются в таких кислотных процессах как дегидратация 1-фенилэтанола и скелетная изомеризация олефинов. При синтезе их предшественника методом осаждения аммиачно-нитратным способом образуются аморфные соединения, а именно основные соли и аморфный гидроксид алюминия, которые, в основном, в литературе представлены как оказывающие негативное влияние на катализатор. Однако, эти соединения возможно модифицировать в гидротермальных условиях таким образом, чтобы их негативное влияние минимизировалось.

Методом осаждения из раствора нитрата алюминия аммиаком при pH=6,00 и комнатной температуре впервые получен алюмогидроксидный гель, представляющий собой смесь основной соли (66,0 % масс), аморфного гидроксида алюминия (20,2 % масс) и псевдобемита (13,8 % масс), в котором отсутствуют поры (удельная поверхность <1 $м^2/г$), но присутствуют примеси 0,41 и 4,57 % масс углерода и азота соответственно, а также после его прокаливания при 550 °C/3 ч количеством кислотных центров на поверхности полученного из него оксида достигает 200,2 мкмоль NH_3/г. После гидротермальной обработки (ГТО) при T=110-150 °C в течение 3 ч в водной суспензии из алюмогидроксидного геля образуются псевдобемит и бемит. Присутствующая в смеси основная соль алюминия в гидротермальных условиях гидролизуется до аморфного гидроксида алюминия, замещая NO_3^- на OH^- группы. Затем аморфный гидроксид превращается в псевдобемит при температурах гидротермальной обработки 110-130 °C в течение 0-180 мин и при 140-150 °C в течение 0-150 мин, количество которого достигает 72 % масс. При 140-150 °C по истечении 180 мин гидротермальной обработки псевдобемит формирует свою более окристаллизованную форму – бемит в количестве до 97 % масс, то есть наблюдается полное фазовое превращение аморфных соединений в бемит. Однако, пористая система продуктов ГТО наследуется от их исходного соединения, то есть также отсутствует. Кислотность же увеличивается почти в 2 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00559.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ С ОБЕСПЕЧЕНИЕМ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Мырзалиева С.К.,[а] Балпанова Д.Т.,[а] Хамзина Ж.Б.[б]

[а]АО «Национальный медицинский университет» им. С.Д. Асфендиярова, г. Алматы, ул. Толе би, 94, e-mail: saulekerchaiz@mail.ru
[б]Алматинский технологический университет, г. Алматы, ул. Толе би, 100

По данным BP Statistical Review of World Energy Казахстан находится на 9 месте в мире по подтвержденным запасам нефти [1].

Исследованы сорбенты, обладающие гидрофобными свойствами (таблица 1).

Таблица 1 – Основные параметры сорбентов на основе отходов вторичного растительного сырья

Сорбенты	Водопоглощение, г. воды/г. сорбента	Нефтепоглощение, г. нефти/ г. сорбента	Степень очистки,%
Жмых подсолнечника	3,3	4,4	72
Стержни кукур. початок	3,1	7,2	89
Активированный уголь	1,4	2,1	60
Шелуха гречки	5,6	14,1	81
Скорлупа грецкого ореха	1,3	2,6	70

В качестве модельной системы использована нефть Амангельдинского ГНПЗ Казахстана «Северо Западный Коныс» (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-химические показатели нефти «Северо Западный Коныс»

Характеристики	Показатели
Плотность при 20 ^{0}C, кг/м^3 / Температура застывания, ^{0}C	845 / -3
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.)	45
Массовое содержание серы, % / воды% / механических примесей, %	0,37/3,04/0,07

Предложены новые технические решения с целью усовершенствования сорбционных методов с использованием природных сорбентов, которые в настоящее время являются наиболее эффективными для глубокой очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов.

Литература
1. S.K. Myrzaliyeva., N .Zhexenbay. Effective Sorbents with High Adhesion for Oil Products. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences №7, 2016, p 229-234

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДА НА МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ CO НА ЦИКЛИЧЕСКИХ ТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА

Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3
e-mail: nnikitina1719@gmail.com

Монооксид углерода является известным газом-загрязнителем. Разработка катализатора окисления CO в CO_2 является важной задачей. Также реакция окисления CO считается модельной для изучения механизма гетерогенно-каталитических процессов. Фундаментально новыми катализаторами являются кластеры золота, стабилизированные лигандами (фосфины, тиолаты). Окисление CO на наночастицах золота может протекать при низких температурах. Однако механизм реакции окисления CO не установлен до конца[1]. Цель данной работы – установить влияние органических лигандов на механизм окисления CO.

В данной работе были рассмотрены катализаторы на основе комплексов $(AuSCH_3)_4$, $(AuSCH_2CHSCH_3)_4$, защищенных тиолатными и дитиолатными лигандами. Метод DFT/PBE/SBKJC использовался в программе PRIRODA на суперкомпьютере МГУ им. М.В. Ломоносова[2].

Согласно результатам, тиолатный комплекс $(AuSCH_3)_4$ является инертным по отношению к O_2 и CO из-за прочной связи Au-S. O_2 и CO слабо активируются на $(AuSCH_3)_4$. Замена тиолатных на дитиолатные лиганды значительно изменила структуру. Дитиолатный комплекс не плоский, связь Au-S увеличилась на 0,08 Å. Отличается и характер распределения электронной плотности вдоль Au-S. ВЗМО локализована на атомах Au и S в дитиолатном комплексе, а в тиолатном комплексе - по связи Au-S. Это указывает на увеличение активности $(AuSCH_2CHSCH_3)_4$. O_2 и CO активируются в комплексе $(AuSCH_2CHSCH_3)_4$, окисление CO происходит с низкой энергией активации. Можно сделать вывод, что лиганды изменяют механизм окисления CO.

Литература
1. Nie X., Qian H., Ge Q., Xu H., Jin R. ACS Nano, 2012, 6, 6014.
2. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin Vl., Opanasenko V. “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), Boca Raton, USA, CRC Press, 2013, 283.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00962.
Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова

КРИТЕРИАЛЬНЫЙ ВЫБОР ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЙ СХЕМЫ РЕКТИФИКАЦИОНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ

Панкрушина А.В.,[а] Гартман Т.Н.[а], Перерва О.В.[б]

[а]ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: avpankrushina@gmail.com
[б]ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», 105118,Россия, г.Москва, ш.Энтузиастов 38

Предложены критериальные уравнения, позволяющие на базе простого расчёта без перебора всех вариантов осуществить выбор наименее энергозатратной последовательности чёткого разделения зеотропной смеси[1,2] (прямое разделение, непрямое разделение и симметричная последовательность разделения).

$$\frac{A\cdot\Delta H_A\cdot(R_{\min}^{I}-R_{\min}^{I*}-R_{\min}^{II*}-1)}{B\cdot\Delta H_B\cdot(R_{\min}^{I*}-R_{\min}^{II})}=1$$

$$\frac{A\cdot\Delta H_A\cdot(R_{mn}^{I}-R_{mn}^{I**}-R_{mn}^{II**}-1)}{B\cdot\Delta H_B\cdot(\frac{R_{mn}^{I**}\cdot b+R_{mn}^{III**}}{1+b}-R_{mn}^{II})}=1$$

$$\frac{A\cdot\Delta H_A\cdot(R_{mn}^{I*}-R_{mn}^{I**}-R_{mn}^{II**}-R_{mn}^{II*})}{B\cdot\Delta H_B\cdot(\frac{R_{mn}^{I**}\cdot b+R_{mn}^{III**}}{1+b}-R_{mn}^{I*})}=1$$

Работоспособность критериальных уравнений проверена на различных смесях, образованных углеводородами, ароматическими соединениями, спиртами, кетонами, хлорорганическими соединениями. Ошибка расчёта менее ±2,5% (по сумме энергозатрат) по сравнению с результатами строго расчёта ректификационного разделения для комплекса колонн.

Подтверждена работоспособность метода для любых топологически эквивалентных комплексов колонн, включая колонны с внутренней разделяющей стенкой.

На программу расчёта получена государственная регистрация[3].

Литература
1. Панкрушина А.В., Гартман Т.Н., Перерва О.В., Новикова Д.К., Клушин Д.В. Химическая промышленность сегодня, 2017, № 4, 45-55
2. Панкрушина А.В., Гартман Т.Н., Перерва О.В., Новикова Д.К., Клушин Д.В. Химическая промышленность сегодня, 2017, № 5, 9-16
3. Панкрушина А.В., Гартман Т.Н., Перерва О.В. ПрЭВМ 2018618946 РФ, 2018

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приоров Г.Г.[а], Глушко А.Н.[а], Бессарабов А.М.[б]

[а]НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА,
Москва, 107076, Богородский Вал, д.3, e-mail: priorov@irea.org.ru
[б]АО Научный центр «Малотоннажная химия»,
Москва, 107564, Краснобогатырская ул. 42, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

Использование химических противогололедных материалов (ПГМ) снижает затраты на зимнее содержание автомобильных дорог, предотвращает разрушение покрытий и повышает безопасность дорожного движения[1]. Однако, применение ПГМ приводит к отрицательным экологическим последствиям. Поэтому возникает необходимость детального и системного подхода в оценке потенциального воздействия ПГМ на человека и природные объекты, а также установления рисков и ограничений, связанных с обращением данных продуктов. Для решения этих проблем проведен комплекс системных исследований, а также разработка компьютерной системы экологического мониторинга ПГМ[2].

На основе CALS-технологии была создана аналитическая система для оценки экологических рисков на окружающую среду[2]. В качестве категорий верхнего уровня выбраны следующие объекты: снежный покров и водные объекты; почвенный покров; зеленые насаждения и атмосферный воздух. Отдельно рассматривается воздействие на окружающую среду большого объема основных компонентов ПГМ и сопутствующих им наиболее потенциально опасных примесей. Для этого на 2-м уровне разработанной системы рассматриваются основные группы химических ПГМ: хлориды, ацетаты, карбамиды и нитраты. Для каждого соединения в систему занесены 6 индикаторов качества, характеризующих уровень риска от воздействия ПГМ на выбранный объект окружающей среды: массовая доля растворимых солей, массовая доля нерастворимых в воде веществ, водородный показатель, массовая доля примесей, удельная активность радионуклидов и коррозионная активность на металл.

Полученные по экологическому мониторингу результаты вошли рекомендациями в отчеты по научным договорам с Департаментом природопользования и охраны окружающей среды г. Москвы.

Литература
1. Glushko A.N., Loseva E.A., Kislyakova L.S., Bessarabov A.M., Zhdanovich O.A., Sandu R.A. Russian Journal of General Chemistry, 2015, 85, 2449.
2. Glushko A., Bessarabov A., Priorov G. Chemical Engineering Transactions, 2018, 70, 451.

CALS-ТЕХНОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ДОРОЖНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Приоров Г.Г.[а], Глушко А.Н.[а], Бессарабов А.М.[б],
Чигорина Е.А. [а], Разинов А.Л. [а]

[а]НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА,
Москва, 107076, Богородский Вал, д.3, e-mail: priorov@irea.org.ru
[б]АО Научный центр «Малотоннажная химия»,
Москва, 107564, Краснобогатырская ул. 42, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru

Одной из ключевых задач технологии содержания автомобильных дорог является сохранение качества асфальтобетонного покрытия. Эта проблема решается с помощью искусственных химических композиций – пропиток асфальтобетонного покрытия[1].

Для компьютерного менеджмента качества дорожных пропиток на основе концепции CALS (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта)2 разработана информационная система по двум целевым классам: восстанавливающие и защитные. В базы данных занесены пропитки соответствующих химических составов, каждый из которых характеризуется совокупностью показателей качества. Проведена группировка 32 показателей качества по предложенным нами 6 информационным кластерам: органолептические, физико-химические, физико-механические; технологические; экологические и эксплуатационные. По каждому показателю в архитектуру системы введены наиболее перспективный метод анализа и аналитическое оборудование. На основании проведенного многокритериального анализа эффективности дорожных пропиток разработан новый состав, защищенный патентом[1].

Разработка модульного производства защитных пропиточных композиций осуществлялась с использованием наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии[2]. В информационный CALS-проект технологического регламента занесены общие чертежи всего опытно-промышленного производства, чертежи отдельных модулей (узлов), а также наиболее важные элементы модулей.

Разработанная пропиточная композиция хорошо зарекомендовала себя для защиты поверхности автодорог от различных негативных воздействий.

Литература
1. Ubaskina Y., Chigorina E., Razinov A., Ryabenko V., Kovtun I. Oriental journal of chemistry, 2016, 32, 305.
2. Bessarabov A., Stepanova T., Zaremba G., Poluboiarinova E. Chemical Engineering Transactions, 2016, 52, 97.

РЕАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЯДА ПО МЕТОДУ ЮТКИНА

Рукомойников А.А., Абдеев Э.Р., Швецов М.В., Шавалеев Э.И.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450078, ул. Мингажева, 100. E-mail: alex@bgutmo.ru

Недостатком большинства электрогидравлических смесителей (ЭГС) является невозможность их применения, в связи со сложностью конструкции и ограниченных условий в нефтехимических аппаратах высокого давления. Нами была разработана полезная модель, техническим результатом, которой является простота исполнения и возможность использования в аппаратах нефтехимического производства без введения дополнительных элементов в полость аппарата.

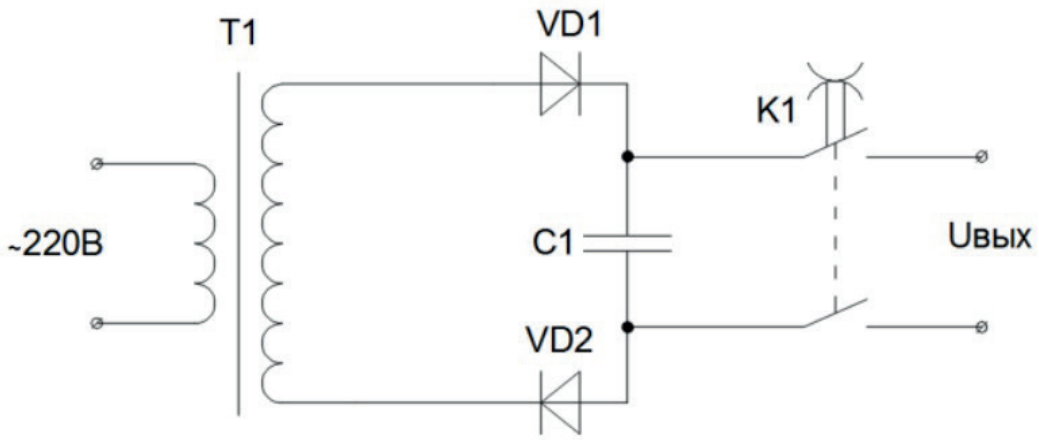


Рисунок 1. Принципиальная электрическая схема электрогидравлического смесителя

Основным отличием от типовых ЭГС, является - введение трубки, в которой размещаются электроды и соединена с кожухом аппарата сквозным резьбовым соединением[1]. ЭГС по методу Юткина дает возможность использования высоковольтного электрогидравлического разряда, в качестве устройства как для смешивания СОЖ, так и во время технического обслуживания или ремонта емкостных аппаратов оболочкового типа (в качестве очистки полостей от накипи и осадка).

Литература
1. Рукомойников А.А., Абдеев Э.Р., Лобанов М.А. В сборнике: Актуальные вопросы машиностроения Материалы I Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. 2018. С. 274-280.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта No 18-29-24178

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Солонин М.Д., Семенова Е.И., Василенко О.А.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: soloninmixa@gmail.com

Перед подачей дыхательной воздушной смеси в авиации производится очистка смеси от озона с целью предотвращения его попадания в дыхательные пути человека. Катализаторами реакции разложения озона являются оксиды переходных металлов - никеля, кобальта, марганца и др.

Данные катализаторы должны соответствовать следующим требованиям: высокая степень конверсии озона, высокая прочность, развитая поверхность, низкое аэродинамическое сопротивление. Используемые в настоящее время катализаторы не вполне удовлетворяют предъявляемым требованиям в силу присущих им недостатков.

Настоящая работа посвящена разработке технологического процесса электрохимического никелирования высокопористого ячеистого пенополиуретана. Перед электроосаждением металла пенополиуретановые образцы обрабатывались токопроводящим составом, затем образцы сушились горячим воздухом, а после чего обрабатывались гальванически. Подобраны оптимальные составы электролитов и параметры процессов никелирования на основе хлоридов и сульфатов никеля, позволяющие получать качественные покрытия на плоских полиуретановых образцах.

Была исследована возможность создания каркаса нужной толщины как в одну стадию в одном электролите, так и в две стадии в различных электролитах и при различных режимах.

Первый слой никеля осаждается в хлоридном электролите, имеющем высокую кроющую способность, а затем покрытие доращивается до нужной толщины в сульфатном электролите, имеющем более высокий выход по току. При использовании двух стадийного процесса суммарная длительность осаждения покрытия требуемой толщины сокращается.

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР $(Nd,Pr)BaMn_2O_6$ КАК МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Стерхов Е.В., Титова С.Г., Упоров С.А.

ИМЕТ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена 101
e-mail: ev.sterhov@mail.ru

Двойные манганиты неодима и празеодима - перспективные магнитокалорические материалы, поскольку они демонстрируют два магнитных перехода при охлаждении (парамагнетик – ферромагнетик ПМ→ФМ и ферромагнетик – антиферромагнетик ФМ→АФМ) вблизи комнатной температуры (рис. 1).

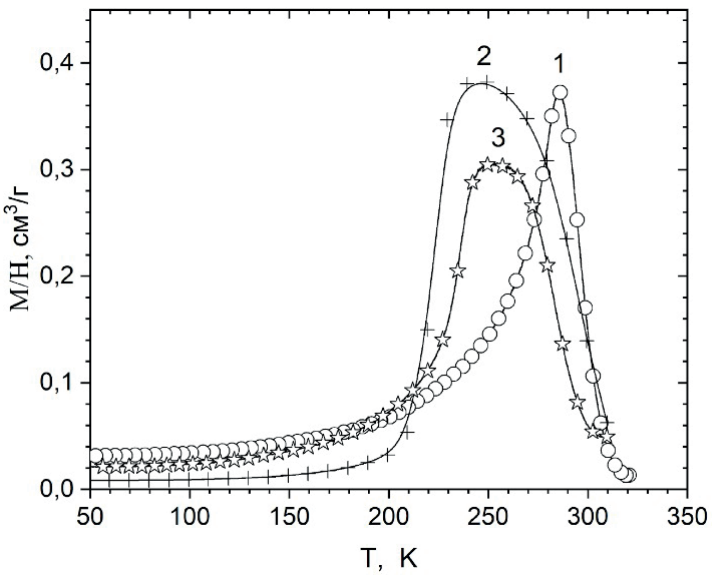


Рисунок 1. Температурные зависимости намагниченности двойных манганитов:
1 - $NdBaMn_2O_6$, 2 - $PrBaMn_2O_6$, 3 – $Nd_{0.5}Pr_{0.5}BaMn_2O_6$.

Для $NdBaMn_2O_6$ переход ФМ→АФМ сопровождается скачком объёма элементарной ячейки, что может приводить к разрушению материала при термоциклировании. Для $PrBaMn_2O_6$ скачка объема нет, однако различие температур магнитных переходов составляет ΔT=48 K, что значительно больше, чем для $NdBaMn_2O_6$ (17 K), то есть Pr-материал требует более широкого температурного интервала для использования. Эквимолярный твёрдый раствор $Nd_{0.5}Pr_{0.5}BaMn_2O_6$ не имеет подобных недостатков: температуры магнитных переходов близки (ΔT=29 K), нет скачков объема.

Обсуждаются кристаллическая структура и магнитокалорические свойства полученного твердого раствора.

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН № 18-10-3-28.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III)

Тхан Зо Хтай., Хейн Т.А., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Миусская пл., д.9
e-mail: thanzawhtay20191993@gmail.com

Эффективным методом очистки промышленных сточных вод от ионов тяжёлых и цветных металлов является электрофлотация. В процессах водоочистки для отделения гидроксидов металлов (Fe, Al, Cu, Zn и др.) сточная вода подвергается обработке щелочными реагентами: NaOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2CO_3 с целью формирования осадка. Для последующего отделения дисперсной фазы используются седиментация, фильтрация и флотация.

Таблица 1. Сравнение степени электрофлотационного извлечения $Fe(OH)_3$ в зависимости от концетрации солей жёсткости.

Условия эксперимента: Fe^{3+} = 100 мг/л, NaCl = 1 г/л, pH = 7, J_v - 0,4 А/л.

Electroflotation time, min	α, % $Fe(OH)_3$				
	Ca^{2+}и Mg^{2+} 0 г/л	Ca^{2+}		Mg^{2+}	
		0.5 г/л	1 г/л	0.5 г/л	1 г/л
5	73	24	11	30	28
10	82	36	26	47	37
20	94	49	40	58	50

Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых гидроксидов железа в присутствии солей жёсткости подавляется. Снижения эффективности процесса извлечения $Fe(OH)_3$ связано с адсорбцией Ca^{2+} и Mg^{2+} на осадках $Fe(OH)_3$, изменения величины ζ- потенциала частиц и уменьшением их размера. Аналогичные эффекты наблюдаются и для ионов бария.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЧИСТКА ВОД СЛОЖНОГО СОСТАВА

Феклистов Д.Ю., Александров Р.А., Тишин А.А.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское шоссе 31,
e-mail: trydmi@mail.ru

При очистке вод сложного состава, зачастую, целесообразно проводить комплекс мер по предварительной подготовке, включая стадию реагентной очистки, которая позволяет произвести перевод большинства основных загрязняющих веществ в твердофазный осадок.

Технология комплексной очистки высококонцентрированных стоков и вод сложного состава, включая фильтрационные воды полигонов твердых бытовых отходов (ТБО), состоит из ступени предварительной механической очистки загрязненных вод от грубых примесей, за ней следует ступень реагентной обработки извлечением большей части загрязнений с помощью как традиционных железо- и алюмосодержащих коагулянтов, так и гибридных реагентов, обладающих повышенной флокуляционной и сорбционной способностью[1]. В камере смешения реагентов с обрабатываемой водой, при необходимости, возможна реализация гидродинамического кавитационного режима и дополнительной аэрации при помощи эжекторов, что обеспечивает использование более низких доз реагентов с высокой степенью очистки[2]. Далее предусмотрена ступень фильтрации на тангенциальных фильтрах с отводом концентрата в блок обработки осадка для обезвоживания. Конечная ступень очистки включает в себя стадию доочистки путем деминерализации обратным осмосом (нанофильтрацией) совместно с УФ-обеззараживанием очищенной воды.

Данная технология отличается ещё и тем, что особое место уделено сбору осадка скоагулированных загрязнений и концентратов со всех ступеней с последующим их переводом в твердую фазу, обеспечивая комплексное решение задачи обработки вод сложного состава и улучшение экологической обстановки за счет снижения нагрузки на окружающую среду[3].

Литература
1. Александров Р.А. Феклистов Д.Ю. и др. Патент 2661584 РФ, 2018.
2. Александров Р.А. Феклистов Д.Ю. и др. Патент 163042 РФ, 2016.
3. Александров Р.А. Феклистов Д.Ю. и др. Патент 169396 РФ, 2017.

ГИДРОВОЛНОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В ОЧИСТКЕ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Феклистов Д.Ю.,[б] Андрианова М.Ю.,[а] Щепочкин А.В.[в]

[а]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая улица 29
[б]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Москва, Каширское шоссе 31,
e-mail: trydmi@mail.ru
[в]ООО «ТЭРУС-МИФИ» 195251, Санкт-Петербург, Политехническая улица 29, корп. 1, пом. 43

Исследована эффективность гидроволновой технологии применительно к безреагентной очистке сточных вод гальванического производства. Технология очистки гальванических стоков основана на кавитационной обработке в гидроволновом генераторе и вакуумной дистилляции[1]. Применение данной технологии позволяет снизить энергозатраты на очистку по сравнению с традиционными методами. В результате очистки удаляется более 95 % ионов металлов, а так же, в разной степени, других загрязнений. В качестве примера, в таблице 1 представлены результаты анализа исходных гальванических сточных вод и воды после гидроволновой обработки и седиментации основных загрязнений.

Таблица 1.Результаты обработки воды в гидроволновой установке

Показатель	Вход	Выход
pH	6,6	9,7
Взвешенные вещества, мг/л	44	5
ХПК, мгО/л	36	20
Фосфор общий, мг/л	2,7	0,17
Медь, мг/л	8,0	0,004
Железо общее, мг/л	23	0,4
Никель, мг/л	5,5	0,02
Цинк, мг/л	4,7	0,03
Алюминий, мг/л	4,4	0,13

Литература
1. Афанасьев В.С., Бритвин Л.Н., Бритвина Т.В., Щепочкин А.В. Патент 2234354 РФ, 2004.

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ И ПАВ НА ЭЛКЕТРОФЛОТАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ СМЕСИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Хейн Т.А., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9
e-mail: spiritlay@yandex.ru

Изучено влияние природы флокулянтов и ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения дисперсной фазы смеси гидроксидов цветных металлов при концентрации катионной, анионной и неионогенной природы 100 мг/л при pH 10.

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения цветных металлов из многокомпонентного раствора при pH=10 и τ = 30 мин.

Система	α %,					
	Fe^{+2}	Ni^{+2}	Zn^{+2}	Co^{+2}	Cu^{+2}	В.В $\Sigma Me(OH)_2$
Без Добавок (Флокулянт и ПАВ)	81 96	99 99	95 96	100 99	98 88	96
(Флокулянт) PRAESTOL 859 (А)	89	99	97	99	99	97
(Флокулянт) PRAESTOL 2503 (А)	87	99	92	99	98	95
(Флокулянт) FERROCUYL 8737 (Н)	74	99	95	99	93	92
(Флокулянт) PRAESTOL 2500 (Н)	36	63	78	64	69	62
(ПАВ) ХЭВ (К)	69	99	98	99	90	91
(ПАВ) ALM-10 (Н)	88	99	94	100	50	86
(ПАВ) ПРЕПАРАТ ОС-20Б (Н)	78	97	86	91	61	83
(ПАВ) NaDDS II (А)	72	85	81	84	65	77

Условия Эксперимента: Fe^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2} 20 мг/л, ΣMe 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; J_v = 0.4 А/л.

Анализ показал, что все присутствующие ИТМ извлекаются в оптимальных условиях до 96-97%. Некоторые трудности возникают при использовании ПАВ NaDDS (А) и флокулянт PRAESTOL 2500 (Н).

Литература
1. Хейн Т.А., Колесников В.А. Гальванотехника и обработка поверхности, 2018, 16, 51.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ И АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Хуссейн Али Хуссейн, Попова С.С.,

Энгельсский технологический институт - СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
413100, Площадь Свободы, д. 17 , г. Энгельс, Россия
e- mail: hussein-2010@mail.ru

Способность интерметаллических соединений ряда металлов обратимо поглощать при относительно невысоких давлениях и температурах значительные объёмы водорода (до 1.5…7% масс), представляет большой научный и практический интерес для разработки новых водород аккумулирующих материалов. Водород сорбируют 48 металлов, среди них Ti, Al, Mo, к их сплавы состава A_nB_m, (n=1-2,m=2-17).Сплавы титана могут обеспечить удовлетворительные значения емкости и циклируемости. При катодной поляризации в водных растворах молибдатов должно иметь место значительное изменение микрорельефа поверхности металла как в результате поглощения выделяющегося водорода, так и участия молибдат-ионов в катодном процессе. Важную роль играет и состояние молибдат-ионов в водном растворе , это связанное со способность молибдена образовывать промежуточные оксиды гомологического ряда Mo_nO_{3n-1} и, соответственно анионы изополикислот $H_6Mo_7O_{24}$.

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей электрохимического формирования на поверхности меди, алюминия и титана матричных структур из гетероядерных полимолибдатных и полифосфатмолибдатных комплексов типа двойных солей $Na_6Ti_nMo_{7-n}O_{24}$ и $Na_{1-y}Ti_2(MoO_4)_y(PO_4)_{3-y}$ при катодной обработке в кислых фосфатмолибдатных растворах. Потенциал Cu электрода в момент погружения в 0.01M Na_2MoO_4 составляет +0.012 В, но могновенно смещается до отрицательного значения -0.160 В и далее по логарифмическому закону до -0.240 В. Аналогичный эффект наблюдается и при погружении в раствор Na_2MoO_4 электродов из титана и алюминия . Изменение бестокового электрода $E_{б/т}$ во времени до катодной поляризации связано с адсорбцией молибдат-ионов, которая сопровождается восстановлением Mo(VI) до оксидов молибдена промежуточной валентности и окислением металла основы по уравнению :$Na^+ + Mo_7O_{24}^{6-} + yMe = Na_xMe_y Mo_7O_{24}^{6-xy}$ (Me:Cu,Al,Ti). (1)

При высоких отрицательных потенциалах внедрение катионов приводит к образованию соединений Na_xMe , H_xMe , гидридов TiH_{2X} ,AlH_X ,$MoTi_{0.5}$, $Al_{0.5}H_{2.0}$ и накоплению водорода в объеме металла электрода.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ

Черемисина О.В., Сергеев В.В., Федоров А.Т.

Санкт-Петербургский горный университет,
199106, СПб, В.О., 21 линия д.2;
Cheremisina_OV@pers.spmi.ru

Принимая во внимание ресурсный потенциал апатитовых месторождений, задача извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) является стратегической. Ценная тяжелая группа при переработке апатита переходит в фосфорнокислые растворы. Высокие показатели экстракции РЗЭ из сильнокислотных сред получены при использовании органической фазы на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК)[1]. С увеличением объемной доли Д2ЭГФК в керосине степень извлечения Dy приближается к 60%, для Y, Yb и Er составляет около 100 %. Коэффициенты распределения увеличиваются с уменьшением ионного радиуса. Возрастающий эффективный заряд иона-комплексообразователя приводит к дополнительной сольватации молекул органической кислоты:

$Ln(H_2PO_4)^{2+} + ((2+S)/2)\ (HR)_2 = Ln(H_2PO_4)R_2 \cdot (HR)s + 2H^+$

Выделение РЗЭ в реэкстракт обеспечивается использованием минеральных кислот высоких концентраций. Антагонистический эффект создает присутствие трибутилфосфата в составе органической фазы.

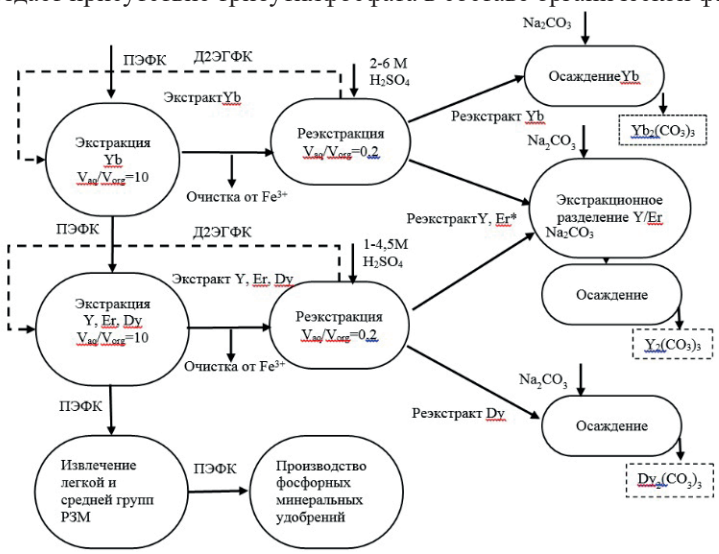


Рисунок 1. Принципиальная схема экстракционного разделения РЗЭ

Литература
1. Cheremisina O.V. Extraction of rare-earth metals with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid from phosphoric acid solutions. Zapiski Gornogo Instituta. 2015. 214. pp 39–50.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00377

АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ЕДИНИЧНЫМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ СЕНСОРОМ

Шапошник А.В., Москалев П.В., Чегерева К.Л., Звягин А.А.

Воронежский государственный аграрный университет,
ул. Мичурина, 1, г. Воронеж, 394087, Россия,
e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

К основным преимуществам полупроводниковых датчиков обычно относят их высокую чувствительность, низкую стоимость и долговременную стабильность, а к основным недостаткам – низкую селективность. В данной работе нам удалось повысить селективность сенсора на основе нанодисперсного диоксида олова с добавкой палладия за счёт использования режима импульсного нагрева, что позволило решить проблему определения состава газовой смеси «водород – угарный газ».

Каждый из повторяющихся измерительных циклов включал в себя нагрев до 723 К в течение 2 с и охлаждение до 373 К в течение 13 с. Изменение температуры сенсора позволило распределить во времени следующие процессы: сорбцию анализируемого газа, его химическое взаимодействие с хемосорбированным кислородом и десорбцию продуктов взаимодействия. Зависимости сопротивления сенсора от времени для разных анализируемых газов отличаются друг от друга, что открывает возможности для качественного анализа газовых смесей. Так как размерность выборки измерительного цикла более 500, то мы использовали метод главных компонент (PCA) для уменьшения размерности данных и модели полиномиальной регрессии для качественного анализа газовых смесей. Этот метод позволяет нам использовать небольшой набор концентраций анализируемого газа для калибровки прибора и произвольные тестовые концентрации.

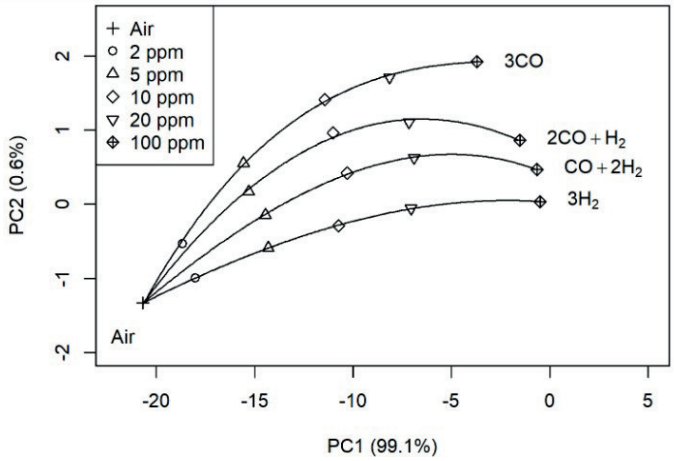


Рисунок 1. Обучающая выборка для газовой смеси $CO+H_2$ на плоскости (PC1, PC2)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24128.

ЧЕРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Щербина Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Недостатками применяемых процессов т.н. чёрного никелирования являются низкая коррозионная стойкость, низкая износостойкость формирующихся покрытий, а также их слабое сцепление с металлом основы, особенно в случае нанесении на сталь.

Несмотря на то, что в литературе имеются некоторые данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав и свойства получаемого покрытия, механизм осаждения черного «никеля» детально не исследован.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса получения черных покрытий на основе никеля.

В настоящей работе исследована возможность ступенчатого осаждения черных никельсодержащих покрытий. Данный способ нанесения покрытия основан на осаждении первого слоя светлого никеля и последующего слоя “чёрного” в одном и том же электролите при различной плотности тока. На первой стадии, которая реализуется при относительно низких плотностях тока, происходит осаждение светлого никеля, обеспечивающего сцепление с подложкой, а затем плотность тока скачкообразно повышается, и происходит формирование черного покрытия.

Показано, что черные «никелевые» покрытия, осажденные данным способом, содержат в своем составе металлический никель, а также сульфиды никеля и цинка, причем содержание никеля составляет 28%, цинка - 59 %,а серы -13 %.

Обнаружено, что защитная способность, коррозионная стойкость и стойкость к истиранию черных «никелевых» покрытий, полученных данным способом сопоставимы с аналогичными характеристиками черных хромовых покрытий.

РАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ДЫРОЧНОГО ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ В ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Якобсон О.Д., Грибкова О.Л., Кабанова В.А., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: iakobson.olga@yandex.ru

Современные разработки в области органической фотоэлектроники направлены на повышение эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую путем создания новых химических соединений и оптимизации состава известных материалов. Металлорганические соединения со структурой перовскита (галогениды метиламмония или формамидиния свинца или олова) показали себя как перспективные фотопроводники для фотовольтаических солнечных элементов (СЭ). Важную роль в устройствах СЭ играют зарядо-транспортные слои, повышающие эффективный сбор электронов и дырок на соответствующих электродах.

В работе проведено сравнительное исследование СЭ с фотоактивным слоем на основе иодида метиламмония свинца перовскитной структуры и дырочным транспортным слоем (ДТС) на основе комплекса полианилина с полимерной кислотой. ДТС наносили на поверхность подложки различными способами: полив из дисперсии на горизонтальную подложку, электрохимическое осаждение слоя комплекса полианилина, 2D струйная печать. Найдены условия нанесения слоя методом струйной печати, при которых кпд устройства не ниже 12%. Метод позволяет формировать слой равномерной толщины по всей площади образца СЭ, что дает высокую воспроизводимость характеристик отдельных пикселов.

В работе также установлено, что влияние изменения толщины перовскитного слоя в диапазоне 350-500 нм на эффективность работы СЭ пренебрежимо мало. Последнее хорошо согласуется со слабой зависимостью темпа генерации экситонов в фотоактивном слое от его толщины, полученной при моделировании оптических параметров полимерного полупроводника в рамках модели Максвелла-Гарнета.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (Научный проект №18-29-23045).

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE WIND AIR FLOW ON THE MECHANICAL STRENGTH OF THE FIXED ARAL SANDS

Kuldasheva Sh.A.[1], Adizova N.Z.,[2] Ahmadzhonov I.L.[1]

[1]Doctor of Chemical sciences, Leading Researcher of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Uzbekistan, Tashkent
[2]Assisent of the Department "natural science" of the Bukhara Engineering and Technology Institute, Uzbekistan, Bukhoro

At present, a great deal of attention has been paid to the study of the processes of removal and migration of salts by various natural factors (surface and groundwater, air flows). Protecting sand from wind erosion using water-soluble polymers, as well as mixtures with industrial non-toxic waste, is a solution to an important environmental problem. It should be take into account that the Aral Sea and the dried bottom of the Aral Sea are highly saline.

The work of a number of authors[1] proved that such soil properties as structure, water resistance of aggregates, humus content and humidity are the main factors determining their anti-erosion and anti-deflationary stability[2].

We have used the method of preliminary liming of soil and soil to increase the effectiveness of surfactant additives and reduce their dosage when combined with calcium hydroxide or ash.

It is known that the liming of soil grounds contributes to a sharp increase in the pH of soil solutions, the replacement of monovalent ions with Ca^{2+} ions in the absorbing complex of soil particles and, as a result, the strengthening of the soil microstructure and the replenishment of organic soil.

However, the process of liming by itself does not lead to the improvement of the microstructural state (aggregates> 0.25 mm) in the soil and the production of water resistant macroaggregates. At the same time, the presence of soluble salts in certain limits up to 20-30% even contribute to the improvement of the properties of the soil strengthened with the help of lime.

As for the other components of complex additives, it follows from what has been said that they must be substances capable of forming with the salts any compositions (not necessarily chemical compounds) that must be localized in the structure formed in the «soil-salt-$Ca(OH)_2$-water addition».

References
1. G.V. Dobrovolsky Degradation and protection of soil,- M.: Publishing House of Moscow State University. 2002. - 654 p.
2. Agzamkhodzhayev A.A, Kuldasheva Sh.A., Kuchkarova M.N., Dusmukhamedov A. Chemical fixation of saline soils as a way to solve some environmental problems of the Aral Sea //Osh State University Bulletin. Chemistry and chemical technology series. 2001, №. 2, P. 188-191.

CLEANING OF WASTE WATER POLLUTED BY OIL AND PETROLEUM PRODUCTS WITH ENERGY WALKING WATER SUPPLY

Myrzaliyeva S.K., [a] Balpanova D.T., [a] Khamzina Zh.B. [b]

[a]JSC "National Medical University" after. S.D. Asfendiyarov, Almaty, Tole bi st. 94, e-mail: saulekerchaiz@mail.ru
[b] Almaty Technological University, Almaty, Tole bi st. 100

According to the BP Statistical Review of World Energy, Kazakhstan ranks 9th in the world in proven oil reserves[1]. Sorbents based on plant wastes with hydrophobic properties were studied (Table 1)

Table 1. The main parameters of sorbents on the basis of waste plant materials

Sorbents	Water absorption, g water / g. sorbent	Oil absorption, g. of oil / g. of a sorbent	Cleaning degree, %
Sunflower cake	3,3	4,4	72
Corn Cobs	3,1	7,2	89
Activated carbon	1,4	2,1	60
Birch coal	2,1	2,4	46
Cereal waste	5,3	10,8	78
Walnut shells	1,3	2,6	70

Amangeldy oil refinery North-West Conys was used as a model system (Table 2).

Table 2. Physical and chemical indicators of oil "North Western Conys"

Specifications	Indicators
Density at 20 ° C, kg / m^3	845
Pour point, 0C	-3
Saturated vapor pressure, kPa (mm Hg)	45
Bulk Sulfur Content, % / / mechanical impurities, %	0,37 / 3,04 / 0,07

New technical solutions have been proposed with the aim of improving sorption methods using natural sorbents, which are currently the most effective for in-depth treatment of wastewater from oil and oil products.

References
1. S.K. Myrzaliyeva., N .Zhexenbay. Effective Sorbents with High Adhesion for Oil Products. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences №7, 2016, p 229-234

ЧЕРНЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Абрашов А.А., Деревянных П.Н., Григорян Н.С.,
Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Черные конверсионные хроматные пленки на цинке, обладающие антикоррозионными и декоративными свойствами, применяются в автомобиле- и машиностроении как защитно-декоративное покрытие, а также в гелиотехнике для повышения поглощения солнечного излучения поверхностью абсорберов солнечных коллекторов.

Известно, что растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома.

Возможной альтернативой хроматированию являются процессы пассивирования в кремнийсодержащих растворах[1,2].

Был разработан раствор, содержащий в своем составе Na_2SiO_3 10 g/l, H_2SO_4 5 ml/l, H_2O_2 7,5 ml/l, $FeSO_4$ 1 g/l, $NiSO_4$ 1 g/l, CH_3COONa 3 g/l, $CuSO_4$ 12 g/l.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Исследования показали, что оптимальные значения pH растворов находятся в интервале 2,0–2,4 единиц, а температура в интервале 20-25°C.

Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на черных кремнийсодержащих покрытиях составляет 55 часов. Следует отметить, что время до появления продуктов коррозии цинка черных хроматных покрытий составляет 50 часов.

Разработана технология нанесения черных защитно-декоративных кремнийсодержащих покрытий, которые по свойствам сопоставимы с черными хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

Литература
1. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А. ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2017, 475, 1-4.
2. Xiaoke Yang, Yunying Fan, Yehua Jiang, Zulai Li Advanced Materials Research, 2011, 154-155. 1301-1304.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523».

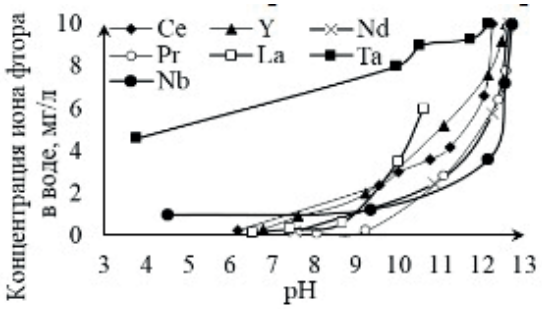
ГИДРОЛИЗ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Y, La, Ce, Pr, Nd) И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ Ta И Nb

Беликов М.Л., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26 а,
e-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

Переработка фторидных экстрактов ниобия и тантала (Nb и Ta) на оксиды связана с гидролизом фторниобиевой и фтортанталовой кислот, которая изучена, но глубокая очистка образующихся гидроксидов от фтора до сих пор не достигнута[1]. Предложено использовать лантаноиды (Tr) для сорбционно-осадительной очистки стоков от фтора[2]. Этим и не только определяется интерес к исследованию гидролитического поведения фторидов Tr и фторсодержащих соединений Nb и Ta.

Проведено исследование гидролитического поведения суспензий LaF_3, CeF_3, YF_3, NdF_3, PrF_3, K_2TaF_7 и K_2NbF_7 с исходной



концентрацией фтора $C_{F(исх)}$= 10 мг·л$^{-1}$. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Рисунок 1. Зависимость степени полного гидролиза LaF_3, CeF_3, PrF_3, NdF_3, YF_3, K_2TaF_7 и K_2NbF_7 от pH раствора.

Гидролитическая устойчивость увеличивается в ряду фторидов La<Ta<Ce<Y<Nd<Pr<Nb. Устойчивость фторидов лантана и церия заметно меньше остальных фторидов, устойчивость которых приблизительно одинакова. Существенно различается устойчивость K_2TaF_7 и K_2NbF_7 (гидролиз K_2TaF_7 завершается при pH=12.15, а K_2NbF_7 при pH=12.7).

Литература
1. Бабкин А.Г., Майоров В.Г., Николаев А.И. Экстракция ниобия и тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука. 1988. 204с.
2. Беликов М.Л., Локшин Э.П. Очистка стоков от неорганических соединений фтора // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 5. С. 581-586.

СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Беликов М.Л., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26 а,
e-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

В водоемах питьевого назначения ($ПДК_п$) концентрация фтора не должна превышать 1.5, а в водоемах рыбохозяйственного назначения ($ПДК_р$) 0.75 мг/л. Фтор может присутствовать в стоках в виде: F^-, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}, FeF_6^{3-}, TiF_6^{2-}. Отличающиеся по катионному составу фторсодержащие воды для очистки от фтора требуют применения различных подходов. При очистке стоков от фтора в виде F^- (C_F=10 мг/л) соединениями Ti[1] достигнута высокая степень очистки (до C_F=0.5 мг/л), pH процесса 4-4.5. Гидролитическая устойчивость комплексных анионов (SiF_6^{2-}, FeF_6^{3-}, TiF_6^{2-}, ZrF_6^{2-}, AlF_6^{3-}) различна[2], их гидролиз заканчивается при pH: 4.35; 5.02; 5.25; 7.20; 7.70. Это позволило предположить пригодность соединений титана для очистки воды не только от F^-, но и от SiF_6^{2-} до 0.75 мг/л. Очистку стоков от фтора в виде FeF_6^{3-}, TiF_6^{2-}, AlF_6^{3-} проводили соединениями лантана или церия[3]. Оптимальным pH процесса является 5.5-6.0. Выявлено, что сульфаты лантаноидов эффективнее хлоридов, а соединения церия эффективнее соединений лантана. Остаточное содержание фтора в очищенном растворе составило 1.3 мг/л. Очистку воды от F- проводили более дешевыми реагентами - соединениями Fe и Al[4]. Высокая степень очистки (0.5 мг/л) достигнута при использовании $AlCl_3$, pH процесса 6.0-6.5.

Вторичное загрязнение ионами SO_4^{2-} и Cl^- не превышает ПДКп.

Литература
1. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Очистка воды от фтора соединениями титана // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1505-1510.
2. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 2. С. 177-181.
3. Локшин Э. П., Беликов М. Л. Очистка стоков от фтора // Цветные металлы. 2010. № 11. С. 18-21.
4. Беликов М. Л., Локшин Э. П. Очистка сточных вод от фтора соединениями железа и алюминия // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 39-43.

ПОТЕНЦИАЛ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В ХИМИКО-ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ПРОИЗВОДСТВА ЖЁЛТОГО ФОСФОРА

Бобков В.И.[а,б]

[а]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: clogist@muctr.ru
[б]Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г.Смоленске,
214013, Смоленск, Энергетический проезд 1,
e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Химико-энерготехнологическая система производства фосфора предусматривает стадии термической подготовки и электротермической возгонки. Кусковой фосфорит подвергается обжигу, мелочь может агломерироваться или обжигаться в виде окатышей. Термическая подготовка позволяет экономить электроэнергию, используя для процессов декарбонизации непосредственно топливо, а не более дорогостоящую электрическую энергию. Все агрегаты реализуют высокоэффективные технологии с интенсивным тепломассообменом и внутренней регенерацией тепловой энергии, однако их комплексное использование требует дальнейшего совершенствования[1]. Большинство даже высокопотенциальных потоков в этой технологической схеме не замкнуто. Из практики известно, что на тонну годного агломерата фосфоритовой руды расходуется примерно 20 кг.у.т./т природного газа и 110 кг.у.т./т кокса, 25 – 55 кВтч/т силовой электроэнергии. Для производства агломерата в металлургической отрасли удельные расходы топлива находятся в диапазоне 90 – 110 кг.у.т./т. Потери с теплом агломерата при этом составляют 33%. Для обжиговых машин, выполняющих те же функции, удельные расходы лежат в пределах 25–50 кг.у.т./т. Схема обжиговой машины предусматривает использование тепла воздуха из зоны охлаждения в зоне спекания с вытеснением используемого топлива. Удельный расход электроэнергии для рудовосстановительных электротермических фосфорных печей лежит в диапазоне 13 – 15 МВтч/т фосфора. Для идеальных агрегатов эта величина 9 – 11 МВтч/т фосфора. Таким образом, в отдельных агрегатах системы имеются неиспользуемые ресурсы.

Литература
1. Мешалкин В.П., Бобков В.И. Ресурсосберегающие энергоэффективные технологии обработки фосфатного сырья. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Екатеринбург: УРоРАН, 2016, С. 299.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24094

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ФОСФОРОСОДЕРЖАЩИХ ОТВАЛОВ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

Бобков В.И.[в] , Мешалкин В.П.[а,б]

[а]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: clogist@muctr.ru
[б]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062,Уфа, ул. Космонавтов 1,
e-mail: info@rusoil.net
[в]Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г.Смоленске,
214013, Смоленск, Энергетический проезд 1,
e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Горнопромышленный комплекс Мурманской области – один из наиболее развитых горнорудных районов России, а истощение сырьевой базы фосфорсодержащего минерального сырья и экологические проблемы хранения техногенного сырья обуславливает необходимость вовлечения отходов добычи апатит-нефелиновых руд в комплексную переработку и утилизацию. Особое место среди техногенных месторождений Кольского полуострова занимают отвалы отходов обогащения, в которые складируется мелкодисперсный материал, что усиливает их подверженность ветровой и водной эрозии.

Целью предлагаемой научной работы является создание фундаментальных физико-химических, технологических и организационно-технических основ энергоресурсоэффективной экологически безопасной ресурсосберегающей переработки отходов горно-обогатительных предприятий, которая позволит утилизировать, скопившийся в отвалах, измельчённый сырьевой материал, в конкурентоспособную продукцию с высокой добавленной стоимостью - окатыши и уменьшить количество направляемых на захоронение этих отходов средств, существенно увеличить степень преобразования техногенного сырья в конечные полезные продукты, обеспечить ликвидацию полигонов, снизить негативное воздействие на окружающую среду[1].

Литература
1. Мешалкин В.П., Бобков В.И. Ресурсосберегающие энергоэффективные технологии обработки фосфатного сырья. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Екатеринбург: УРоРАН, 2016, С. 299.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24094

ИОНООБМЕННАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Гапеев А.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19
e-mail: larbon@mail.ru

Рациональная технология сорбционного извлечения биологически активных веществ из водных растворов должна основываться на закономерностях ионного обмена и молекулярной сорбции веществ. Традиционным методом выделения аминокислот является лигандообменная хроматография, в качестве ионита наиболее часто используют сульфированный полистирол заряженный медью. В общем случае при взаимодействии алифатических аминокислот с металлическими формами комплексообразующих ионообменников может происходить как разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбентов.

Обнаружено существенное различие во влиянии pH раствора на взаимодействие аминокислот с металлическими формами комплексообразующих ионообменников. В системе с карбоксильными моно- и бифункциональным ионообменниками в кислых и нейтральных растворах аминокислоты разрушают ионитные комплексы, происходит элюирование катионов меди(II) в раствор. В щелочных растворах формируются смешаннолигандные комплексы аминокислоты в фазе сорбентов: КБ-2 и КБ-4 при низких концентрациях аминокислот, АНКБ-35 – в широком интервале концентраций. Иная ситуация наблюдается в системах с фосфорнокислыми ионообменниками КРФ-5п и КФ-7. В кислых и нейтральных растворах образуются смешаннолигандные комплексы аминокислоты, в щелочных растворах аминокислоты разрушают ионитные комплексы и происходит элюирование меди(II).

Влияние водородного показателя среды сказывается, в первую очередь, на изменении природы образующихся комплексных соединений в фазе сорбента и равновесном растворе и соотношении их констант устойчивости. Если константа устойчивости ионитного комплекса выше константы устойчивости соединения с низкомолекулярным лигандом, то сорбированные катионы меди взаимодействуют с входящими ионами метионина без разрыва координационной связи металл – функциональная группа ионообменника. Если соотношение констант обратное, то происходит преимущественное элюирование катионов с образованием комплексных соединений с метионином в водном растворе.

РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ АПАВ НА ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Бондарева Л.П., Прушинская А.Г.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, г. Воронеж, проспект Революции, 19
e-mail: larbon@mail.ru

Удаление анионогенных поверхностно-активных веществ (АПАВ) из водных растворов сопряжено с большими трудностями. В работе установлены оптимальные условия сорбции АПАВ из водных растворов на основе определенных равновесных характеристик поглощения на различных адсорбентах и предложен комбинированный сорбирующий слой для извлечения и концентрирования АПАВ из водных растворов.

В работе использованы олеат натрия и додецилсульфат натрия, в качестве сорбентов изучены активированные угли УБФ (РФ) и SV-50, энтеросорбент «Полисорб», промышленные сорбенты шунгит и кремень (РФ), ионообменные смолы КБ-4, Purolite A-430 и S-930. Для установления наиболее эффективного сорбента получена изостера сорбции олеата натрия на выбранных сорбентах и установлено, что мезопористые SV-50, шунгит, полисорб и кремень имеют наиболее высокие значения адсорбции АПАВ. На данных адсорбентах получены изотермы адсорбции и определены равновесные характеристики. Изотермы имеют вид, близкий к линейному, что позволило рассчитать константы Генри, соответствующие коэффициентам межфазного распределения олеата натрия. При низких концентрациях АПАВ адсорбция протекает по мономолекулярному механизму, что позволило по уравнению Ленгмюра рассчитать максимальную адсорбцию и константы адсорбционного равновесия для выбранных адсорбентов. Установлено, что наиболее эффективным сорбентом для АПАВ является активированный уголь SV-50, обладающий развитой сетью мезопор, в совокупности с высокой энергией активных центров.

В работе предложен сорбционный слой для извлечения и концентрирования АПАВ из водных растворов, состоящий из активированного угля SV-50 и наполнителя колонки – ионообменного волокна ФИБАН-АК-22-1. Выходная кривая имеет несимметричную форму со сдвигом вправо, что обусловлено большим размером ионов додецилсульфата натрия и их медленным перемещением в сорбционном слое по сравнению с общим потоком. При однократном пропускании водного раствора на предложенном сорбционном слое для АПАВ степень извлечения достигает 93%, а коэффициент концентрирования – не менее 2,3.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВВ СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Бродский В.А., Малькова Ю.О., Губин А.Ф.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Проведено исследование влияния растворимости, дисперсных характеристик и заряда (ζ-потенциала) частиц малорастворимых соединений тяжёлых металлов на примере гидроксидов цинка (II), свинца (II), церия (III), железа (III), алюминия (III) и других на эффективность их извлечения из водных растворов в составе двух- и трёхкомпонентных систем методом электрофлотации.

Показано, что малорастворимые соединения свинца способны извлекаться из водных растворов только совместно с малорастворимыми соединениями сопутствующих металлов. При этом высокая флотационная активность Pb(II) во всём диапазоне pH обусловлена сорбцией ионов и дисперсной фазы Pb(II) на дисперсной фазе Zn(II), Fe(III), Al(III), и Ce(III).

Отмечено, что при извлечении дисперсной фазы систем Fe(III)-Zn(II)-Pb(II), Fe(III)-Zn(II) и Fe(III)- Pb(II) наблюдается синергетический эффект – совместное извлечение металлов происходит более полно и эффективно, что может быть связано с подавлением отрицательного заряда. При этом наблюдается значительное снижение размера частиц по сравнению с индивидуальными соединениями железа и цинка (с 30 - 60 до 20 - 30 мкм). Аналогичные эффекты наблюдаются для всех исследованных систем. Проведённые исследования позволили выявит pH среды, при котором возможно наиболее полное удаление ионов металлов из воды в составе многокомпонентных систем: для системы Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) - 9,0; для системы Al(III)-Zn(II)-Pb(II) - 8,0; для системы Ce(III)-Zn(II)-Pb(II) - 10,0. В этом диапазоне pH степень извлечения методом электрофлотации по всем компонентам достигает 93 - 98%.

Литература
1. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита. М.: Изд. центр РХТУ, 2004.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Василенко О.А., Солонин М.Д., Семенова Е.И.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9;
e-mail: soloninmixa@gmail.com

Перед подачей дыхательной воздушной смеси в авиации производится очистка смеси от озона с целью предотвращения его попадания в дыхательные пути человека. Катализаторами реакции разложения озона являются оксиды переходных металлов - никеля, кобальта, марганца и др.

Данные катализаторы должны соответствовать следующим требованиям: высокая степень конверсии озона, высокая прочность, развитая поверхность, низкое аэродинамическое сопротивление. Используемые в настоящее время катализаторы не вполне удовлетворяют предъявляемым требованиям в силу присущих им недостатков.

Настоящая работа посвящена разработке технологического процесса электрохимического никелирования высокопористого ячеистого пенополиуретана. Перед электроосаждением металла пенополиуретановые образцы обрабатывались токопроводящим составом, затем образцы сушились горячим воздухом, а после чего обрабатывались гальванически. Подобраны оптимальные составы электролитов и параметры процессов никелирования на основе хлоридов и сульфатов никеля, позволяющие получать качественные покрытия на плоских полиуретановых образцах.

Была исследована возможность создания каркаса нужной толщины как в одну стадию в одном электролите, так и в две стадии в различных электролитах и при различных режимах.

Первый слой никеля осаждается в хлоридном электролите, имеющем высокую кроющую способность, а затем покрытие доращивается до нужной толщины в сульфатном электролите, имеющем более высокий выход по току. При использовании двух стадийного процесса суммарная длительность осаждения покрытия требуемой толщины сокращается.

ДОМИНИРОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Владимиров С.Н., Вольшанский И.М.

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
107023, Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38,
e-mail: snvl@mail.ru

Показатель валового регионального продукта (ВРП) в целом по стране достаточно низкий – 17,4%. Промышленность дает стране одну шестую часть ее национального богатства. Во времена социализма этот показатель превышал 40%[1]. Тем не менее, Тульская область по итогам 2017 года заняла 1 в масштабах всей России – более 41% ВРП. Максимальный вклад в ВРП дает химическая и оборонная промышленность. Химическая промышленность — одна из основных отраслей научно-технической революции, самая динамичная отрасль современной индустрии. Она обеспечивает народное хозяйство огромным количеством продуктов, без которых была бы невозможна жизнь современного общества.

Основными гигантами химической промышленности в Тульской области являются: АО «Новомосковская АК «Азот» (аммиак, азотные удобрения, метанол)[2]; ООО «Проктер энд Гэмбл – Новомосковск» (производство моющих и чистящих средств); Новомосковская АК «Полипласт» (химические добавки для разных отраслей промышленности, смазочные материалы, связующее); ООО «Оргсинтез» (производство продуктов органической химии); ОАО «Щёкиноазот» - лидеров по производству продуктов промышленной химии (метанола, капролактама, циклогексана, карбамидоформальдегидного концентрата, высококонцентрированного малометанольного формалина, фенолоформальдегидных смол, серной кислоты, аммиака жидкого технического) и другие.

В 2016 году началось строительство особой экономической зоны промышленного производственного типа «Узловая», где также будут сосредоточены предприятия химической промышленности.

Таких регионов с сохранившимся доминированием и развитием химической промышленности в России осталось немного. Развитие химической промышленности переносит жизнь человека на совершенно новый качественный уровень.

Литература
1. Тульский бизнес-журнал//1-2, 2019.
2. Владимиров С.Н. Внедрение новых технологий в НАК «Азот». / Сб. науч. тр. «Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика», г. Воронеж, изд-во ВГЛТА, 2014 г, №1 (6). Стр. 310-311.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА V_2O_5

Волков А.И.[а], Кологриева У.А.[а], Ковалёв А.И.[а], Вайнштейн Д.Л.[а], Чижов П.С.[б], Серёгина И.Ф.[б]

[а] Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, 105005, Москва, ул. Радио 23/9 стр. 2,
e-mail: rhenium@list.ru
[б] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Воробьёвы горы, д. 1 корп. 3

Конвертерный ванадиевый шлак является основным сырьём для получения пентаоксида ванадия, используемого в основном в производстве феррованадия. Гидрометаллургическое производство технического пентаоксида ванадия характеризуется значительным количеством отходов, содержащих соединения ванадия. Ранее нами проведено изучение подвижных форм элементов в образцах обожжённого ванадиевого шлака и шлама с использованием методов хроматографии и селективного растворения[1,2]. Показано, что из-за растворимых соединений ванадия и хрома шламы могут представлять серьёзную экологическую угрозу.

Методы переработки ванадиевого шлама можно разделить на два типа – гидрометаллургические с получением ванадиевого концентрата и пирометаллургические с получением чугуна, лигатуры, стальной заготовки. Для разработки физико-химических основ комплексной технологии переработки шламов необходимо знать, в виде каких соединений ванадий находится в отвальном шламе и на какой стадии переработки они образовались. В работе исследовано поведение ванадия в существующей технологической цепочке (с изучением промышленных и синтетических продуктов технологического передела) с помощью комплекса современных аналитических методов (РФЭС, рентгеновская дифракция и РФА, РЭМ). На основании исследований шлака, огарка, кека и шламов предложено несколько механизмов образования нерастворимых соединений ванадия в зависимости от технологических условий переработки шлака.

Литература
1. Zhdanov P.A., Seregina I.F., Bol'shov M.A., Volkov A.I., Seregin A.N. Inorganic Materials, 2016, 52, 1431.
2. Zhdanov P.A., Seregina I.F., Osipov K.B., Bol'shov M.A., Skryleva E.A., Volkov A.I., Seregin A.N. Inorganic Materials, 2017, 53, 1399.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074 мк.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Волков А.И., Кологриева У.А.,

Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, 105005, Москва, ул. Радио 23/9 стр. 2,
e-mail: ufowka@mail.ru

Отходами гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия являются шламовые материалы – отвальные шламы, образующиеся после выщелачивания ванадия из обожженной шихты (состоящей из ванадиевого конвертерного шлака и известняка), и осадок нейтрализации сливных вод[1]. Осадок нейтрализации сливных вод получают при обработке известковым молоком или путём озонирования растворов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия, содержащих серную кислоту, с последующей фильтрацией[2]. В настоящее время шламы и осадок известкования используют в небольших объемах – шламы добавляют в шихту на стадии обжига, осадок известкования используют в цементной промышленности. Основной их объём складируется в отвалы, которые из-за содержания в них растворимых форм ванадия и хрома представляют экологическую угрозу. Переработка данных отходов позволит решить не только экологические проблемы, но и получить товарную продукцию.

Проведены исследования выщелачивания отвальных шламов производства пентаоксида ванадия серной кислотой. Определены оптимальные условия извлечения соединений ванадия для получения ванадиевого концентрата.

Изучены сернокислотный и солянокислотный способы выщелачивания осадка нейтрализации сливных вод. Получены концентраты, пригодные для выплавки феррованадия и других ванадиевых сплавов.

Литература
1. Зайко В.П., Жучков В.И., Леонтьев Л.И. и др. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. - М.: Академкнига, 2004. - 515 с.
2. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. - 416 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-24074 мк.

АНАЛИЗ РИСКОВ ПРИ СООРУЖЕНИИ МУСОРОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

Воронина В.Э., пикулин Ю. Г.

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»,
107023, Москва, Б. Семёновская, 38,
e-mail: verkib@yandex.ru

Организация системы переработки твёрдых отходов необходима и целесообразна для городской территории с высокой плотностью населения и использованием не разлагающихся или очень медленно разлагающихся и усваивающихся в почве естественным путём продуктов. Для организации комплексной переработки и утилизации твёрдых отходов[1] выполнены следующие виды оценки риска при реализации конкретного проекта:

1) определены показатели степени риска чрезвычайных ситуаций для персонала объекта и проживающего населения вблизи объекта;

2) определены возможности возникновения чрезвычайных ситуаций и их последствий на данном объекте и на соседних территориях (объектах);

3) оценены работы по предупреждению чрезвычайных ситуаций и готовности к ликвидации чрезвычайных ситуаций на объекте;

4) разработан перечень мероприятий по снижению риска и смягчению последствий чрезвычайных ситуаций на объекте.

При проведении анализа риска определены критерии приемлемого риска, рассмотрены все источники опасностей и пути их реализации. В результате идентификации опасностей создан перечень нежелательных событий, описаны источники опасности, факторы риска, условия возникновения и развития нежелательных событий и сделаны оценки опасности и риска, определяющие частоты возникновения инициирующих и всех нежелательных событий, проведена оценка последствий этих нежелательных событий, а также обобщение оценок риска.

Результаты расчётов для МПЗ мощностью 400 т /год показывают, что величина индивидуального пожарного риска в результате воздействия опасных факторов аварийных сценариев[2] не превышает критерия приемлемого риска на производственных объектах. Приведены рекомендации по уменьшению риска, где представлены обоснованные меры по уменьшению риска на основе результатов оценок риска.

Литература
1. Систер В.Г., Воронина В.Э., Тарчигина Н.Ф.. Процессы переработки твёрдых промышленных отходов. – М.: Мосполитех, 2019. – 156 с.
2. РД 03-496-02. Методические рекомендации по оценке ущерба от аварий на опасных производственных объектах / Госгортехнадзор России. - Серия 03. Норм. документы межотраслевого применения по вопросам пром.безопасности и охраны недр. Вып.19. – 2-е изд., доп. – М.: ФГУП “НТЦ “Промышленная безопасность”, 2004. – 24 с.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Гайдукова А.М., Вороненко И.А., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9,
e-mail: anastasiya-gaydukova-rhtu@mail.ru

Порошкообразный активированный уголь (АУ) широко применим для очистки сточных вод промышленных производств от органических и неорганических примесей в качестве сорбента. Было предложено активированные угли вводить непосредственно в водную фазу. Эффективность данного процесса очистки выше чем при адсорбции в стационарном слое на фильтрах. В виду малого размера частиц порошкообразных углей (10 - 15 мкм) их извлечение с использованием классических методов (седиментация, флотация и фильтрация) малоэффективно. Эффективного извлечения частиц с размером от 1 до 30 мкм можно достичь, используя электрофлотационный метод. Сточные воды могут содержать различные компоненты, используемые в технологических растворах производств. Отмечено, что присутствие в воде промывочных жидкостей (GARDOSTRIP Q7940, VIGON SC-200 или ZESTRON FA+), применяемых в производстве печатных плат, подавляет процесс электрофлотационного извлечения угля марки ОУ-Б (степень извлечения падает с 56 до 30 %). Однако, при введении в исследуемую систему флокулянтов и коагулянта $FeCl_3$ (с(Fe^{3+}) = 10 мг/л) степень извлечения угля возрастает до 92 % (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость степени извлечения АУ ОУ-Б в присутствии смывки GARDOSTRIP Q7940 и флокулянтов от продолжительности процесса, pH = 7; i_v = 0,4 А/л; $c(Na_2SO_4)$ = 1 г/л; $c_{флок.}$ = 10 мг/л, $\Delta_{mОУ-Б}$ = 100 мг

τ, мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{эф}$, %			
	Без добавок	FO 4190 (к)	FA 920 (н)	AN 905 (а)
5	31	82	79	36
10	55	91	88	53
20	56	92	92	51

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Sc^{2+} И Ti^{4+}

Гайдукова А.М., Колесников А.В., Мошкина Д.С.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9,
e-mail: anastasiya-gaydukova-rhtu@mail.ru

Большинство редкоземельных металлов не образуют в природе самостоятельных минералов и являются природными спутниками других металлов. Например, из многочисленных потенциальных источников скандия в России самый большой интерес представляют ильменитовые концентраты из месторождений титана, отходы титаномагнетитового производства, комплексные редкометальные руды перспективного Томторского месторождения с уникальным содержанием Sc_2O_3. Получение индивидуальных редкоземельных элементов является весьма трудоемкой задачей. Электрофлотационная технология все чаще находит применение не только в процессах очистки сточных вод, водоподготовки, но и как способ разделения ионов металлов, основанный на различии pH гидратообразования исследуемых металлов (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость степени извлечения соединений металлов от pH раствора τ = 20 мин; i = 0,4 А/л, c(NaCl) = 1 г/л

pH / Металл	Степень извлечения, α (%)									
	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12
Sc	-	-	-	65	98	93	90	22	7	-
Ti	60	98	25	15	30	92	67	60	61	46

Установлено, что максимальная степень извлечения соединений скандия наблюдается при значении pH = 7, что соответствует литературным данным. На зависимости степени извлечения соединений титана от pH раствора отмечено два пика (при pH = 3 и 8). В диапазоне значений pH 4 – 7 отмечена низкая эффективность извлечения, что по-видимому связано с изменением структуры дисперсной фазы. Таким образом, для извлечения титана из водных растворов, содержащих смесь элементов, электрофлотационный процесс следует вести при значении pH раствора равном 3 в течении 20 мин. После необходима корректировка pH раствора до 7 с целью извлечения соединений скандия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24010.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗГОРАНИЯ МЕТАНА

Гайнуллина Е.В., Косарева М.А., Казаченко А.И.

ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России,
620062, Екатеринбург, улица Мира 22,
e-mail: helen_vaytner@mail.ru

Результаты анализа динамики техногенных рисков в нефтяной и газовой промышленности показывают, что только за последние десять лет экономический ущерб от них возрос более чем в 2 раза[1]. Пожары на открыто фонтанирующих газовых и газонефтяных скважинах являются сложными чрезвычайными ситуациями техногенного характера.

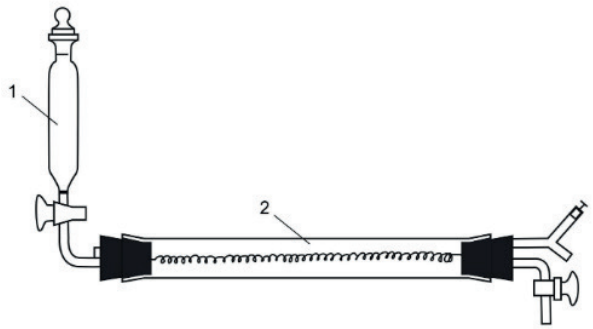


Рисунок 1. Лабораторная установка получения метана. 1 - капельная воронка с уксусной кислотой. 2 – реактор с нихромовой спиралью и катализатором.

Явление катализа распространено в природе. Вероятно, что техногенному возгоранию природного газа, основным компонентом которого является метан, может способствовать явление катализа. Так, контакт с твердой поверхностью некоторых веществ является важнейшим фактором воспламенения метано-воздушной смеси.

Для исследования каталитического снижения энергии активации реакции возгорания метана была подготовлена установка по получению метана постоянного качества из уксусной кислоты. При пропускании метана через исследуемый катализатор определялась температура возгорания метана. В качестве катализатора использовались пробы грунта, а также оксиды, соли, соли гидролиза и органические компоненты, моделирующие состав возможных отложений на трубах. В частности отмечено, что глинистый грунт снижает температуру возгорания более чем на 100 °С.

Литература
1. Гайнуллина Е.В. Учебное пособие по выполнению курсовой работы «Расчет основных параметров горения и тушения пожаров газовых фонтанов», 2017, Екатеринбург.

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АНТИБИОТИКОВ

Гальченко Д.С., Соколова Л. И.

ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Приморском крае»,
690080 Приморский край, г. Владивосток, ул. Борисенко 98, кв. 46,
galchenko_ds@mail.ru

Антибиотики – биологически активные вещества, используемые в качестве лекарственных средств в медицине и ветеринарии для профилактики и лечения заболеваний, а также для стимулирования роста скота. Пути попадания в агроэкосистемы различны:

- сброс со сточными водами различных предприятий;
- применение в сельском хозяйстве;
- с отходами жизнедеятельности людей и животных, принимающих антибиотики.

Попадая в окружающую среду, а следом в организмы животных и человека, препараты могут накапливаться, вызывая аллергические реакции и резистентность к антибиотикам.

Целью работы является исследование возможности использования сорбента на основе вермикулита, модифицированного соляной кислотой, для очистки сточных вод от остаточных количеств антибиотиков различных классов. В качестве объекта исследования выбраны хозяйственно-бытовые сточные воды г. Владивостока с внесенными в них лекарственными препаратами (левомицетин, тетрациклин, цефазолин, ципрофлоксацин).

Показано, что тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин сорбируются полностью, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах поглощения элюата максимумов поглощения, сопутствующих основным максимумам поглощения данных антибиотиков. Установлено значительное понижение мутности исследуемой воды, что указывает на дополнительную очистку.

Степень поглощения левомицетина при низких содержаниях исследуемых антибиотиков в растворе достигает 40%, однако с увеличением нагрузки на сорбент, количество поглощенного антибиотика уменьшается. При общей массе введенных препаратов, составляющей 4 мг, степень поглощения левомицетина падает до 2%. Это указывает на более низкую, по сравнению с другими антибиотиками, способность к сорбционному удалению.

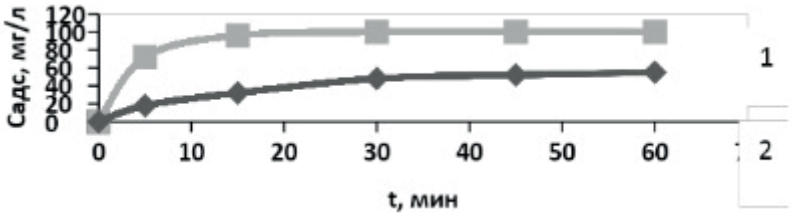
Таким образом, сорбент на основе вермикулита, модифицированного соляной кислотой, перспективен для очистки сточных вод от антибиотиков тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина.

ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КРАСИТЕЛИ

Заболотная Е., Меньшова И.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: zabolotnaya.e@inbox.ru

В технологии отделки текстильных материалов значительная часть ТВВ и красителей удаляются в условиях промывки и попадают в сточные воды текстильно - отделочного производства [1]. Предложен шунгитовый сорбент для очистки сточных вод, содержащих водорастворимые красители. В некристаллических формах углерода в шунгитовом веществе обнаружены следы его кристаллических разновидностей - графита и фуллерена и фуллереноподобных структур [2]. Эффективность извлечения красителей из водных растворов показана на примере кинетики сорбции красителей из модельных растворов красителей шунгитом фракции-1-5 мм.



1 – краситель кислотный синий, 2 – краситель кислотный желтый светопрочный

Рисунок 1. Изменение концентрации модельного раствора красителя кислотного синего и кислотного желтого светопрочного после сорбции шунгитом фракции 1-5 мм

Изученные равновесные изотермы адсорбции показали, что механизм сорбции шунгитом и активированным углем различен. Сорбент шунгит в силу его глобулярной структуры пор проявляет сорбцию из водных растворов у веществ, имеющих большую молекулярную массу.

Литература
1.Пыркова М.В. Меньшова И.И., Фролова Е.А.,Чупартинова Э.М. Сорбенты в очистке сточных вод красильно-отделочного производства Бутлеровские сообщения, 2014, Т.37. №2 , С. 52-56.
2.Меньшова И.И., Сафонов В.В., Булулукова И.И. Минеральный сорбент в адсорбционном способе очистки сточных вод, содержащих водорастворимые красители, «Прогресс-2013», Иваново, 27.05-29.05 2013г., Часть 2, С.342-344.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ТЭК РОССИИ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Заргарян М.Т., Епифанов В.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", 111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная улица, дом 14, e-mail: meri_93_3@mail.ru

В ТЭК России сохраняются факторы сдерживающие развитие отрасли и негативно влияющие на ее конкурентоспособность. Для повышения конкурентоспособности, ТЭК России необходимо минимизировать влияние проблем, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Основные проблемы развития ТЭК России и пути их решения

Выявленная проблема	Пути решения
недостаточно эффективное использование и переработки ресурсов	Совершенствовать технологию переработки и транспортировки ресурсов. Увеличение доли возобновляемых источников в ТЭК.
недостаточный для решения перспективных задач ТЭК уровень образования и специальной подготовки кадров	Тесное сотрудничество между ведущими игроками отрасли и вузами. Систематическое повышение квалификации кадров и создание кадрового резерва. Стажировка за рубежом.
Малоэффективные технологии добычи и обработки ресурсов	Приближение отечественной технологической структуры к западноевропейскому уровню.
Высокая степень износа основных фондов	Повысить осведомленность о новых технологиях за счет участия в международных форумах. Поддержка развития производства отечественного оборудования.
Низкая инновационная активность	Усилить финансирование и поддержку инновационных проектов путем привлечения частного бизнеса и развития государственно-частного партнерства.
Степень экспортной ориентации	Вывод отечественной продукции на новые международные и региональные рынки.
Степень импортной зависимости	Поддержка развития производства отечественного оборудования, замена зарубежного оборудования отечественными аналогами.

Литература
1. Заргарян М.Т., Толикова Е.Э., Роль и место топливно-энергетического комплекса в национальном хозяйстве РФ Радиоэлектроника, электротехника и энергетика Тезисы докладов Двадцать третьей Международной научно-технической конференции студентов и аспирантов. В 3-х томах. 2017. С. 202.

СИНТЕЗ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ В ПЛАЗМЕ

Иванникова Е.М.[а], Систер В.Г.[а], Рустамбеков М.К.[а], Василенко А.П.[б]

[а] Московский политехнический университет,
115280, Москва, ул.Автозаводская 16,
e-mail: vgs001@mail.ru
[б] ООО «Национальная Инновационная компания»,
105062, Москва, ул. Чаплыгина, 6

В настоящее время аммиачную селитру (NH_4NO_3) получают путём нейтрализации азотной кислоты (HNO_3) аммиаком (NH_3). При этом современные способы получения аммиака предусматривают связывание азота воздуха с водородом, содержащимся в природном газе. для получения аммиачной селитры требуется пять основных стадий, три из которых представляют собой сложные высокотемпературные каталитические процессы под высоким давлением . Кроме того, эти способы получения аммиака и азотной кислоты имеют серьёзные проблемы с экологией. Капитальные затраты на производство исходных компонентов составляют свыше 80% общих капитальных затрат на производство самой аммиачной селитры, а приведенные затраты – до 90% общих затрат[1].

Экспериментальная проверка принципиальной возможности осуществления способа была проведена на опытном заводе ГИАП, в г. Видное и оказалась положительной. Для получения водяного пара был изготовлен настольный парогенератор. В трубку работающего плазмотрона через смеситель подавалась смесь воздуха с водяным паром в вышеназванном соотношении. После охлаждения газового потока, выходящего из плазмотрона, на стенках холодильника остался твёрдый белый налёт, химический анализ которого показал наличие аммонийной (NH_4^+) и нитратной групп, и, следовательно, наличие нитрата аммония. Таким образом, принципиальная возможность прямого синтеза аммиачной селитры в плазме была доказана. Таким образом, целесообразно проработать возможность непрерывного получения аммиачной селитры из воздуха и водяного пара в плазме, т.к. это открывает возможность организации схемы получения селитры не только на азотных заводах, но и при других источниках водяного пара и электроэнергии, т.е. например, при атомных электростанциях.

Литература
1. Систер В.Г., Русин В.Н. Химическая технология неорганических веществ. Азотные неорганические соединения. – М.: Издательство Университета Машиностроения, 2016. – 246 с.

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ В ПРОЦЕССЕ АФФИНАЖА УРАНА И ПЛУТОНИЯ

Иванов В.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071 , Москва, Ленинский проспект 31
e-mail: ivanov@ipc.rssi.ru

Одним из вариантов извлечения лантанидов и актинидов, остающихся в электролите после электрохимического аффинажа урана и плутония, может быть электрохимический способ получения слоев интерметаллидов лантанидов и актинидов с никелем.

Образующиеся в результате взаимодействия осаждаемого металла с материалом катода сплавы либо интерметаллиды могут содержать в себе до 85 % масс, актинида и обладают приемлемой химической стойкостью.

Метод извлечения лантанидов и актинидов не предусматривает проведения иных процессов кроме собственно электролиза, применяемого при аффинаже урана и плутония, и, тем самым, не отражается на свойствах электролита.

Обсуждаемый процесс извлечения может быть проведен в несколько последовательных стадий. Далее в последовательности операций:

1-доизвлечение урана в виде порошка металла или диоксида в зависимости от его состояния в расплаве; 2- доизвлечение плутония в виде его интерметаллида с никелем; 3-извлечение америция в виде его интерметаллида с никелем; 4-извлечение лантанидов и кюрия в виде их интерметаллидов с никелем.

Перечисленные стадии могут быть объединены в один процесс.

Механизм процесса и составы образующихся фаз в их последовательности изложены в работе .[1] Очевидно, что возможность практического применения предлагаемого электролитического метода впрямую зависит от величины технологического выхода по основному процессу, т.е. электроосаждению, сопряженному со сплавообразованием, на фоне возможных побочных процессов. Исследование роли и степени влияния последних изложено в работе.[2] Там же определены оптимальные условия процесса электроосаждения, обеспечивающие максимальный выход продукта в электролите.

Литература
1. Иванов В.В., Кузнецов Д.Г., Попов И.Б. Радиохимия, 2009, 51, 193.
2. Иванов В.В., Попов И.Б. Радиохимия,2012, 54, 122.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СИЛИКАГЕЛЯВ УСЛОВИЯХ ОЧИСТКИ КОМПРИМИРУЕМОГО ГАЗА ОТ ЖИДКОСТЕЙ

Иванова Ю.А. , Аверина Е.С., Темердашев З.А., Колычев И.А.

Кубанский государственный университет,
350040, Российская Федерация, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
E-mail: uyliu@mail.ru

Для предотвращения загрязнения и эрозии оборудования и трубопроводов на компрессорных станциях используют установки для очистки компримируемого газа от жидкостей и механических примесей. В установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) используют пылеуловители, фильтры-сепараторы и адсорберы на основе силикагеля. Для эффективности работы адсорберов в течение всего срока эксплуатации, они должны обладать постоянными высокими сорбционными свойствами. Известно, что в УГПТ возможен унос масла через уплотнители нагнетателей газоперекачивающего агрегата, работающего по принципу «масло-газ», поэтому на адсорбентах остаются следы мелкодисперсного масла, которые могут повлиять на сорбционные свойства силикагеля.

Факт наличия турбинного масла на адсорбенте - силикагеле, применяемом на УГПТ, установлен хроматографически. Методами тонкослойной и высокоэффективной хроматографии идентифицированы компоненты базового масла и функциональные антикоррозионные и деэмульгирующие присадки. Проведенные нами исследования показали, что применяемых условий регенерации силикагеля при высокой температуре недостаточно для его полной очистки от всех компонентов турбинного масла.

С целью оптимизации условий очистки сорбентов проводились кинетические исследования зависимости сорбционных свойств силикагеля в условиях присутствия компонентов турбинного масла. Была исследована кинетика сорбции паров воды на образцах чистого силикагеля, с турбинным маслом и регенерированного в инертной среде в течение четырех часов. По кинетическим кривым было установлено, что сорбция паров воды на незагрязненном силикагелевом адсорбенте протекает в 2 раза быстрее, чем на регенерированном, что может являться подтверждением факта неполной его регенерации.

Исследования проводились в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFME-FI59317X0008

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФЛОКУЛЯНТОВ И ПАВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Иншакова К.А., Бродский В.А., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: inshakova@muctr.ru

Проведено исследование по влиянию флокулянтов и ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксида железа (III) из раствора хлорида кальция. Добавление флокулянтов и ПАВ в технологический раствор хлорида кальция увеличивает эффективность осаждения дисперсной фазы[1]. Установлено, что наиболее эффективно процесс электрофлотации протекает в присутствии амфотерного ПАВ (БетаПАВ 12.14.30) и анионного флокулянта (Praestol 2530), рис. 1.

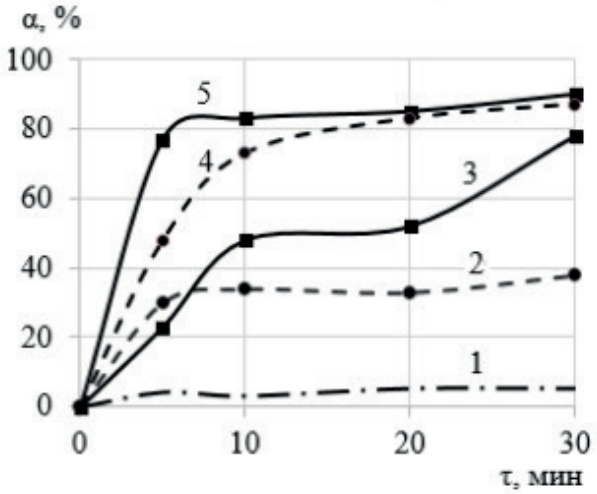


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения гидроксида железа (III) от продолжительности электрофлотации и природы добавок (5 мг/л): 1 – без добавки, 2 – неионогенный ПАВ (ПЭО-1500), 3 – неионогенный флокулянт (Praestol 2500), 4 – амфотерный ПАВ (БетаПАВ 12.14.30), 5 – анионный флокулянт (Praestol 2530)

Использование фильтрации после процесса электрофлотации позволяет повысить степень извлечения гидроксидов железа (III) до 98% и более.

Литература
1. Колесников В.А., Ильин В.И. др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 2007, 304 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.583.21.0068 от 22 ноября 2017 г., Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0068.

ГИДРОДИНАМИКА РЕГУЛЯРНОЙ СОТОВОЙ НАСАДКИ

Карпенко А.С., Пушнов А.С., Беренгартен М.Г.

Московский Политехнический университет,
107023, г. Москва, ул. Б. Семеновская 38,
e-mail: artem-karpenko@list.ru

Анализ опубликованных к настоящему времени результатов исследований, в частности[1] показывает, что работа колонных аппаратов с насадкой в режиме инверсии фаз позволяет обеспечить максимально возможную интенсификацию процесса. Предлагаемая нами концепция интенсификации процессов тепло- и массообмена в колонных аппаратах базируется на использовании последовательно расположенных в аппарате слоев насадок различного типа, способствующего реализации пульсирующего режима[2,3]. В качестве одного из возможных элементов насадки практический интерес представляет сотовая насадка в основу которой положен равносторонний 6-ти угольник, со сторонами 6 мм.

Таблица 1. Геометрические характеристики насадки

Название и геометрические размеры элементов, мм	Удельная поверхность, a, м^2/м^3	Порозность, ε, м^3/м^3	Эквивалентный диаметр канала, $d_e=4\varepsilon/a$, м
6-ти гранник 6х10	387	0,96	0,0099

Использование слоя сотовой насадки позволяет значительно увеличить энергоэффективность работы колонного аппарата, а в сочетании с другого типа структурами способствует возникновению пульсации.

Литература
1. Каган А.М., Лаптев А.Г., Пушнов А.С., Фарахов М.И. Контактные насадки промышленных теплообменных аппаратов Монография. Под редакцией Лаптева А.Г. Казань: Отечество, 2013, 454 с.
2. Москалик В.М. Гидродинамика и массообмен в насадочных аппаратах при пульсирующей подаче жидкости. Автореферат диссерт. На соиск. учёной степени к.т.н. М.: РАН ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 1994, 9с.
3. Мемедляев З.Н. Гидродинамика и массообмен в аппаратах с самоорганизацией потоков. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, 1994, 50с.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Колчина Г.Ю. [а], Мовсумзаде Э.М. [б]

[а]Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
РБ, г. Стерлитамак, пр. Ленина 49,
e-mail: kolchina.GYu@mail.ru
[б]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
РБ, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

Современная математическая химия обладает большим набором инструментов для проведения исследований молекулярных систем и физико-химических процессов, в частности, исследованных нами явлений в процессах нефтехимии, используя уравнения квантовой механики и математические методы. Объектами и предметами ее исследований явились молекулярные системы, находящиеся в основных и возбужденных состояниях, вещества в конденсированном состоянии, для которых установлены их геометрическое и электронное строение, механизмы и динамика переноса энергии и заряда при проведении химических процессов. Математическая химия, составляя основу современного учения о строении молекулярных систем и динамике их превращений, о строении и химических превращениях молекул в процессах добычи и переработки добываемого углеводородного сырья, способна оперировать более детальной и точной информацией о строении химического соединения, позволяя ей предсказывать и объяснять свойства молекулярных систем и их проявления, включая такие, которые неподвластны порой классической теории. Для получения результатов представлялось решение многоэлектронной задачи, что было возможно только с использованием упрощенных подходов. Математическая химия, основанная на применении компьютерных методов и дискретной математики, прежде всего, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, методов линейной алгебры, теории графов, а также методов нелинейной динамики, решает задачи фундаментального и прикладного характера в нефтехимии, что является сегодня достаточно перспективным направлением. На основе представлений математической химии и методов квантовой механики стало возможным создание моделей строения и механизмов превращений химических соединений (изучение механизма действия присадок различного назначения к топливам и смазочным маслам). Являясь точной наукой, данный раздел химии дает полное математическое описание и оценку направления протекания химических реакций, расчета распределения зарядов в исследованных молекулах, определения равновесной геометрии сложных соединений и молекулярных комплексов, вычисления энергии межмолекулярных взаимодействий, которые оказывают определенное влияние на результаты процессов нефтепереработки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА

Коржов А.Н., Лоза С.А., Дмитриева К.С., Бондаренко И.Д.

Кубанский государственный университет
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
e-mail: shtrih_ooo@mail.ru

Согласно правилам и нормативным документам Российской Федерации для технической эксплуатации электрических станций и теплосетей, режимы эксплуатации водоподготовительных установок должны обеспечивать работу электростанций и предприятий тепловых сетей без повреждений и снижения энергоэффективности (связанных с коррозией внутренних поверхностей трубопроводов, запорной арматуры, водоподготовительного, теплоэнергетического и сетевого оборудования, а также без образования накипи и отложений на теплопередающих поверхностях, отложений в проточной части турбин электростанций и тепловых сетей). Для удовлетворения разнообразных требований к качеству воды, потребляемой теплоэлектростанциями, необходима специальная физико-химическая предпоготовка. Одной из задач является декарбонизация природных вод перед обессоливанием или деионизацией для теплоэнергетики.

В данной работе использован электрохимический метод декарбонизации (электродиализ)[1]. Испытания проводили на экспериментальной электродиализной установке с двухкамерной элементарной ячейкой с биполярными (МБ-3, производства РФ) и катионообменными мембранами (Ralex CMH производства Чехия).

Исследования процесса декарбонизации умягченной воды карбонатного класса (содержание общего углерода – 6.0 мг-экв/л) Краснодарского края проводили в проточном гидродинамическом режиме, скорость протока варьировалась от 10 до 30 л/ч.

В результате проведенных испытаний установлено, что в процессе электрохимической декарбонизации натурных растворов умягченной воды карбонатного класса Краснодарского водоканала электродиализный метод обеспечивает степень декарбонизации до ≤1.0 мг-экв/л. (в зависимости от токовых режимов), что соответствует требованиям к качеству воды для теплоэнергетики.

Литература
1. V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov, Desalination, 342, 2014, С. 183–203.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ Госзадание проект 10.3091.2017/ПЧ.

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОТДЕЛКИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кошелева М.К.

Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), 117997, Москва, Садовническая ул. 33, стр.1,
e-mail: oxtpaxt@yandex.ru

Экстрагирование технологических загрязнений широко применяется в химической технологии отделки волокнистых материалов. Недостатком процесса экстрагирования (промывки) является его ресурсоёмкость и энергоёмкость, значительная продолжительность[1].

Проведена оценка эффективности ультразвукового воздействия (УЗВ) на кинетику процесса промывки хлопчатобумажной ткани после мерсеризации. Сравнение коэффициентов массоотдачи и массопроводности без интенсификации и с УЗВ показывает, что коэффициент массоотдачи возрастает практически вдвое. Как видно из табл. 1, коэффициенты массопроводности существенно увеличиваются в начале кинетической кривой.

Таблица 1. Коэффициенты массопроводности при промывке без и с УЗВ

Концентрационные зоны кинетической кривой		1	2	3	4
$k_i \cdot 10^9$, м^2/с	с УЗВ	1,32	1,01	0,79	0,53
$k_i \cdot 10^9$, м^2/с	без УЗВ	0,86	0,54	0,59	0,55

В табл. 2 представлены данные по снижению расхода поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их количества в сточных водах при совершенствовании технологии периодической промывки плотных шерстяных тканей. Разработанный технологический режим защищён патентом.

Таблица 2. Показатели процесса промывки плотной шерстяной ткани

Параметры процесса	Без УЗВ	С УЗВ
Время в зоне опасных и вредных факторов, τ, с	1807200	1048176
Концентрация ПАВ в растворе С, г/л	0,9	0,4
Количество ПАВ в сточных водах, т/год	4,4	2,46

Литература
1. Кошелева М.К. Процессы и аппараты текстильных технологий в примерах, лабораторных работах и тестах: учеб. пособие/ М.К. Кошелева.-М.: ИНФРА-М, 2019.-321 с.

ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Кривобородов Ю.Р.[а], Мешалкин В.П.[а], Бурлов И.Ю.[б]

[а]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: ykriv@muctr.ru
[б]ОАО «Подольск-Цемент», 142101, г. Подольск, Московская область, ул. Плещеевская, д. 15

Основным направлением развития производства вяжущих материалов является комплексная переработка сырья, экономия топливно-энергетических ресурсов, утилизация отходов других отраслей промышленности. В настоящее время использование отходов при получении цементов осуществляется по следующим направлениям:

− в качестве компонента сырьевой смеси, что позволяет экономить природное сырье, снизить влажность сырьевой смеси, улучшить химико-минералогический состав клинкера;

− в качестве активной минеральной добавки в цемент, что способствует экономии топлива;

− в качестве минерализатора при обжиге клинкера для интенсификации технологического процесса;

− в качестве модифицирующих компонентов при формировании клинкерных минералов, стабилизирующих высокотемпературные формы минералов клинкера, обеспечивающих повышение гидратационной активности клинкерных минералов и соответственно цемента.

Среди техногенных материалов особый интерес представляют золошлаковые отходы, которые образуются при сжигании твердого топлива. Химико-минералогический состав этих отходов предопределяет возможность их использования в качестве сырьевого кремнеземистого компонента при получении портландцементного клинкера, а наличие в составе остатков несгоревшего топлива позволяет рассматривать их и как топливные добавки, снижающие общий расход тепла на клинкерообразование.

Проведенные исследования по изучению свойств золосодержащих сырьевых смесей, кинетике минералообразования при их обжиге, состава и структуры цементного клинкера, позволили реализовать на Подольском цементном заводе технологию производства цемента при полной замене природного алюмосиликатного компонента на золошлаковые отходы Люберецкой ТЭС.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ИСХОДНЫХ И ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ

Куликова Т.В. [а], Майорова А.В. [а], Горбунова Т.И. [б],
Сафронов А.П. [в], Шуняев К.Ю. [а]

[а] *Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена 101, e-mail: kuliko@gmail.com*
[б] *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, 620137, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, дом 22*
[в] *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Взаимодействием технических смесей полихлорбифенилов «Совол» (1) и «Трихлорбифенил» (3) с метоксидом натрия в среде диметилсульфоксида и метанола синтезированы смеси метокси-, гидрокси-и метоксигидроксипроизводных (2) и (4) соответственно. Методом термогравиметрического анализа исследована термическая стабильность исходных смесей (1), (3) и синтезированных образцов (2), (4).

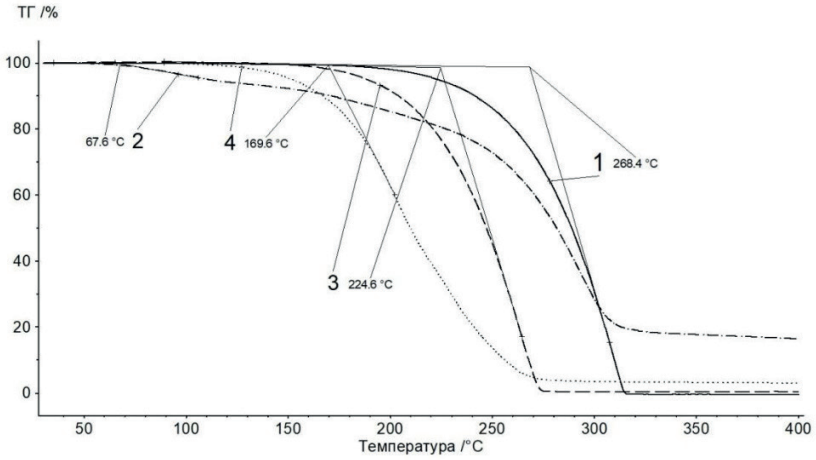


Рисунок 1. Температурные зависимости изменения массы (ТГ) смесей «Совол» (1), «Трихлорбифенил» (3) и синтезированных образцов (2), (4).

Установлено, что смеси производных (2) и (4) являются менее термостабильными соединениями по сравнению с исходными продуктами (1) и (3) соответственно и претерпевают после стадии испарения процессы разложения до простейших летучих веществ (CO_2, H_2O, Cl^-).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-24126.

ОЧИСТКА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА

Курбатов А.Ю , Аверина Ю.М. Ветрова М.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь дом 9,
e-mail: andreikurbatov@yandex.ru

Основными потребителями установок по очистке природных вод от содержания в ней растворённого железа, марганца и частично солей жёсткости являются жители не имеющих централизованного водоснабжения. Основным источником водоснабжения в таких случаях являются скважина или колодец, откуда вода подаётся потребителю насосом, следовательно, предложенный способ водоподготовки, вероятнее всего, будет интересен частным лицам.

Актуальность предложенного способа очистки природных вод состоит в том, что самые необходимые частному потребителю стадии водоподготовки природных вод можно произвести с помощью всего лишь одного специального устройства, условно называемого гидродинамический генератор колебаний - ГДГК, а главное без применения каких-либо дополнительных реагентов.

Литература
1. Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Ивон Седрик Джессу Лубо, Ветрова М.А. Гидродинамическая обработка природной воды в журнале Успехи химии и химической технологии, издательство Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (Москва), том 32, № 1, с. 43-45
2. Калашников Г. А. Автоколебательные режимы в вихревых гидродинамических генераторах колебаний: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 01.02.06 / Российская академия наук. Ин-т машиноведения. - М., 1993. 24 с.
3. Курбатов А.Ю., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Способы очистки воды от растворенного железа и марганца. Химическая промышленность сегодня. Москва, 2012. № 4. – С. 48-56.
4. Установка гидродинамической обработки сточной воды: патент 2453505 Российская Федерация. Опубл. 20.06.2012

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ УДАЛЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ТВЕРДЫХ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ КАЛИЙНЫХ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

Лановецкий С.В., Нисина О.Е., Косвинцев О.К.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермь, Комсомольский пр., 29,
e-mail: lsv98@mail.ru

Физико-химические свойства твердых галитовых отходов в значительной мере определяются свойствами и составом исходной руды, а также особенностями рудоподготовки и используемым методом обогащения[1]. Твердые отходы переработки сильвинитовых руд характеризуются следующим химически составом: 94-96% NaCl; 1,0-3,5 KCl; 1,5-3% $CaSO_4$; 1-1,5% нерастворимого остатка и до 0,15% $MgCl_2$. Высокое содержание примеси сульфата кальция затрудняет дальнейшую переработку галитовых отходов[2].

По результатам проведенных исследований установлено, что существует разница в дислокации примеси сульфата кальция в отходах галургического и флотационного обогащения. Во флотационных отходах сульфат кальция дислоцируется преимущественно на поверхности солевых агрегатов и легко от нее отделяется. В процессе галургического обогащения происходит перекристаллизация галитовых отходов, поэтому существенная часть примеси внедрена в поверхностный слой крупных кристаллов.

Для удаления примесных включений слабо закрепленных на поверхности крупных кристаллов достаточно традиционных механических способов очистки, таких как гидромеханическая обработка. Для очистки от примеси, внедренной в поверхностный слой кристаллов и удаления примесей, распределенных по микротрещинам, а также частичного вскрытия агрегатов и удаления примесей, дислоцируемых в межкристаллическом пространстве эффективно применение методов направленного акустического воздействия

Литература
1. Кудряшов А. И. Верхнекамское месторождение солей. Пермь: ГИ УрО РАН, 2001. – 429 с.
2. Нисина О.Е. Лановецкий С.В., Косвинцев О.К. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2018. 61(12), 103.

УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ - МИНИМИЗАЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ

Ластовский М.А., Коваль И.А.,Тарчигина Н.Ф.

Московский политехнический университет» (Московский Политех),
107023, Москва, Б. Семеновская ул., 38,
e-mail: mihail.lastovscky@yandex.ru

Переработка и использование твердых отходов производства, потребление и экономия на этой основе сырьевых и материально-энергетических ресурсов становятся в ряд важнейших проблем. В химической промышленности, как и в ряде, других отраслях образуется большое количество твердых отходов, сокращающих земельный фонд и отравляющих почву.

Твердым отходом в производстве экстракционной фосфорной кислоты является фосфогипс, который отправляется в отвалы[1]. Ликвидация сброса в отвал, обуславливает необходимость применения полной переработки, которую следует рассматривать, как завершающую стадию производства экстракционной фосфорной кислоты. К реализации поставленной задачи может быть предложена любая технология комплексной переработки фосфогипса, которая позволяет получить: оксиды и соли редкоземельных элементов; сульфат натрия; карбонат кальция; углекислый стронций. Таким образом, фосфогипс представляет собой ценный материал. К наиболее перспективным направлениям утилизации фосфогипса относится использование его в производстве гипсовых вяжущих материалов.

Одним из крупнотоннажных побочных продуктов при производстве нитроаммофоски азотно-кислотной переработкой апатитового концентрата является конверсионный карбонат кальция значительная часть которого не находит применения и так же направляется в отвалы. Поэтому становится весьма актуальной проблема утилизации этих отходов[2]. Решение данной проблемы возможно в получении новых видов удобрений методом смешения их с карбонатом кальция, варьируя при этом способ его введения в плав нитроаммофоски различных марок, а также влажность вводимого компонента. Очищенный от посторонних примесей карбонат кальция позволяет использовать его в строительной, бумажной, пищевой, стекольной промышленностях.

Литература
1. Систер В.Г. Воронина В.Э., Тарчигина Н.Ф. Процессы переработки твердых промышленных отходов: учебное пособие. – Москва.: Московский Политех, 2018. – 168 с.
2. Систер В.Г., Тарчигина Н.Ф.,Харичев О.Е. Утилизация твердых отходов в производстве удобрений: монография. – Москва: Московский Политех, 2017. – 110 с.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КМА

Лесовик В.С., Ряпухин Н.В.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
308012, Белгород, ул. Костюкова 46,
e-mail: naukavs@mail.ru

Курская Магнитная Аномалия – крупнейший железорудный бассейн мира.

При разработке месторождений железных руд, в зоны горных работ попали десятки миллиардов м^3 нетрадиционных для стройиндустрии горных пород, которые по минеральному составу, текстуре и структуре отличаются от сырья стройиндустрии[1]. Для решения этой проблемы были использованы трансдисциплинарные подходы, что позволили разработать технологии получения широкой номенклатуры строительных материалов[2,3].

Апробация исследований осуществлялась на десятках заводах по производству бетонов, растворов, сухих строительных смесей и щебня.

Построены, реконструированы и отремонтированы тысячи километров автомобильных дорог, миллионы м^2 жилых и промышленных зданий и сооружений.

Литература

1. Лесовик В.С. Минеральный бетон из вмещающих скальных пород КМА / Лесовик В.С., Хархардин А.Н., Шаповалов С.М., Ряпухин Н.В. // Строительное материаловедение, теория и практика: Матер. Всерос. науч.-практич. конф. – М., 2006. – с.177-179
2. Lesovik, V.S. Improving the efficiency of wall materials for «green» building through the use of aluminosilicate raw materials / Volodchenko, A.A., Lesovik, V.S., Volodchenko, A.N., Zagorodnjuk, L.H. // International Journal of Applied Engineering Research. 1 December 2015. Volume 10. Issue 24. Pages 45142-45149
3. Лесовик В.С. Особенности структуры бетонов нового поколения с применением техногенных материалов / Толстой А.Д., Лесовик В.С., Милькина А.С. // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. 2018. Т. 15. №4(62). С. 588-595

Исследование выполнено за счет средств Государственной программы Российской Федерации «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы, Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, в рамках Плана фундаментальных научных исследований Минстроя России и РААСН, тема 7.5.1.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ НАДСМОЛЬНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Липунов И.Н., Никифоров А.Ф.

Уральский государственный лесотехнический университет,
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37,
e-mail: biosphera@usfeu.ru

Использование сорбентов на основе доступного, воспроизводимого и дешевого техногенного сырья, например, мягких отходов механической переработки древесного сырья, позволяет не только осуществлять процесс обезвреживание высокотоксичных фенолсодержащих сточных вод, но и процесс рекуперации фенола с последующей его утилизацией в технические полупродукты и/или продукты. Для этой цели использованы химически модифицированные древесные опилки дисперсностью 0,5-5,0 мм и производственные сточные воды с содержанием свободных фенола и формальдегида соответственно 12,4 и 1,93 мас. %.

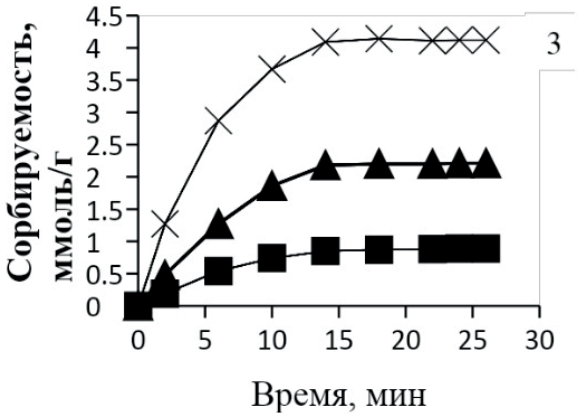


Рисунок 1. Кинетические кривые сорбции фенола из надсмольных вод в зависимости от температуры, ^{0}C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Кинетические характеристики сорбционного извлечения фенола (константа скорости, энергия активации, коэффициент диффузии) указывают, что лимитирующей стадией для древесного сорбента является процесс внешнедиффузионной адсорбции фенола за счет сил Ван-дер-Ваальса, характерный для адсорбции органических молекул[1]. Максимальная степень адсорбционного извлечения фенола из надсмольной воды при оптимально найденных технологических параметрах процесса составила 96–97 мас. %.

Образующаяся в результате сорбционного извлечения фенола древесно-фенольная сырьевая смесь является сырьем для получения древесно-полимерного термопластичного композита методом вторичной поликонденсации.

Литература
1. Никифоров А.Ф., Кутергин А.С., Воронина А.В. Теоретические основы сорбционных процессов очистки воды. Екатеринбург: – УрГУ, 2014. – 100 с.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕЦИКЛИНГА ШЛАМОВ МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Липунов И.Н., Первова И.Г.

Уральский государственный лесотехнический университет,
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37,
e-mail: biosphera@usfeu.ru

Шлам карналлитовых хлораторов – отход магниевого производства, содержащий в своем составе более 70 мас. % MgO и $MgCl_2$ при их массовом соотношении 1:(0,62÷0,69), является альтернативным природным магнийсодержащим минералам сырьевым ресурсом для получения высоколиквидных продуктов[1], в том числе и магнезиального вяжущего.

Результаты изучения кинетики и термодинамики процесса гидратации MgO, выделенного из шлама, в системах MgO–H_2O (I) и MgO–$MgCl_2$–H_2O (II) показали его высокую гидратационную способность (табл.) и участие в образовании магнезиального теста с последующим формированием кристаллогидратных структур, характерных для магнезиального цемента. Термодинамически более устойчивой является структура $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$.

Таблица 1. Константы скорости гидратации MgO

Система	313 К	333 К	353 К
(I)	$3{,}08 \cdot 10^{-5}$	$5{,}03 \cdot 10^{-2}$	$1{,}87 \cdot 10^{-1}$
(II)	$2{,}51 \cdot 10^{-2}$	$1{,}83 \cdot 10^{-1}$	$2{,}96 \cdot 10^{-1}$

Сам шлам также обладает вяжущими свойствами и при затворении водой образует магнезиальное тесто с соответствующими нормативным требованиям временами начала и окончания схватывания и последующего его твердением (рис. 1).

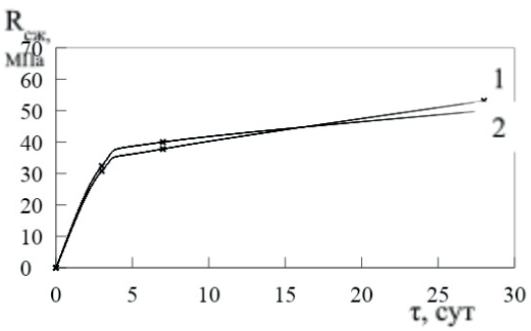


Рисунок 1. Зависимость предела прочности на сжатие (Rсж) от времени твердения образцов, сформированных из смесей MgO+$MgCl_2$+H_2O (1) и шлам+H_2O (2)

Литература
1. Липунов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф. Металлург, 2015, 4, 11.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С. Абрашов А.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
e-mail: diana-mazurova@yandex.ru

Процессы фосфатирования широко применяются в автомобилестроении для улучшения адгезии лакокрасочных покрытий и придания большей коррозионной стойкости[1]. Недостаток существующих технологий - высокие температуры растворов фосфатирования, которые необходимы для получения за технологически приемлемое время качественных покрытий. Большинство процессов фосфатирования реализуются при температурах 50-90 °С[2]. В ходе проведенных исследований было установлено, что введение в электролит фосфатирования сульфата церия (IV) позволяет снизить температуру процесса фосфатирования вплоть до комнатной. Для исследований был выбран электролит фосфатирования следующего состава: ZnO–10 г/л, H_3PO_4-19 г/л, HNO_3 – 8 г/л, $NiNO_3 \cdot 6H_2O$ -0,3 г/л, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$–0,3 г/л. Установлено, что если во взятом за основу электролите заменить нитрат никеля на сульфат церия (IV), то процесс фосфатирования без ухудшения адгезии к основе и защитной способности фосфатных покрытий можно проводить при температуре 30 °С, в то время как в исходном составе при понижении температуры ниже 60 °С качество фосфатного слоя ухудшается, и падает скорость его формирования. Выявлено, что роль сульфата церия (IV) заключается в увеличении скорости образования фосфатного слоя при температурах 30-35 °С.

Рентгенофазовый анализ показал, что, как и ионы Ni^{2+}, сульфат церия (IV) существенным образом меняет фазовый состав покрытий, уменьшая процентное содержание гопеита в покрытии и увеличивая долю фосфофиллита. Увеличение фазы фосфофиллита придает большую устойчивость фосфатным покрытиям в щелочных растворах[3], что позволит применять такие покрытия перед нанесением катафорезных грунтов.

Литература
1. Zarras P, Stenger-Smith J D. Intelligent Coatings for Corrosion Control. 2015. 59.
2. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zhilenko D.Yu. Non-ferrous Metals. 2016. 1. 33.
3. Banczek E P, Rodrigues P R P, Costa I. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10). 2008.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 015-2018.

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА И РАЗМЕРА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НА ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА СВИНЦА (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В КАЧЕСТВЕ КОАГУЛЯНТА

Малькова Ю.О., Бродский В.А., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: juli.malkova@mail.ru

Одним из способов повышения качества очистки воды от ионов Pb(II) является использование коагулянтов, в т.ч. малорастворимых соединений Fe(III). Исследование растворимости соединений Pb(II) и Fe(III) в широком интервале pH показало, что наименьшая растворимость соединений Fe(III) наблюдается в интервале pH = 6–9, соединений Pb (II) – 7–11[1]. Таким образом, оптимальное значение pH, при котором возможно максимально полное удаление ионов обоих металлов методом электрофлотации из водных растворов – 8–9.

Установлено, что использование Fe(III) в качестве коагулянта в выбранном диапазоне pH способствует повышению степени извлечения Pb(II) методом электрофлотации с последующей фильтрацией с 90 до 97% и снижению его остаточной концентрации в фильтрате с 4,9 мг/л до 0,81 мг/л. При этом, степень извлечения Fe(III) превышает 99%, остаточная концентрация менее 0,3 мг/л.

Высокая эффективность очистки воды от Pb(II) обусловлена сорбцией его ионов и гидроксидов на поверхности гидроксидов Fe(III). В результате средний гидродинамический диаметр дисперсной фазы флотокомплекса находится в интервале 24-32 мкм, что превосходит размер гидроксидов Pb(II) (9 – 13 мкм) и соответствует размеру гидроксидов Fe(III) в выбранном интервале pH. Абсолютное значение ζ-потенциала флотокомплекса Fe(III)-Pb(II) составляет -6 мВ, что ниже значений электрокинетических потенциалов гидроксидов Fe(III) и Pb(II) (-15 и -7 мВ соответственно).

Литература
1. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Справочник химика, т. III. Л.: Химия, 1969. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ МОЛИБДАТ-ФОСФАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКЕ

Матыс В.Г., Ашуйко В.А., Новикова Л.Н.

Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, 220005, Минск, ул. Свердлова 13а,
e-mail: vmatys@belstu.by

Защитно-декоративные конверсионные покрытия на гальваническом цинке традиционно получают из растворов, содержащих соединения хрома, которые экологически чрезвычайно опасны. Альтернативой соединениям хрома, могут служить более безопасные соединения молибдена, являющегося ближайшим аналогом хрома в периодической системе элементов. Однако молибдатные конверсионные покрытия проявляют более слабые защитные свойства по сравнению с хроматными[1]. Для повышения защитных свойств в состав растворов вместе с молибдат-ионами предлагается вводить фосфат-ионы[2,3].

В данной работе исследованы защитные свойства конверсионных покрытий, полученных из растворов (0,05–0,15) М Na_2MoO_4 + 0,15 М H_3PO_4, методами капли и поляризационных кривых. Получаемые конверсионные покрытия обладают хорошими декоративными свойствами: цвет покрытий варьируется от светло-желтого до золотистого в зависимости от времени обработки и содержания молибдена в растворе.

Результаты изучения защитных свойств покрытий в зависимости от содержания молибдата в растворе показали, что наилучшими защитными свойствами обладают покрытия, полученные из растворов с концентрациями Na_2MoO_4 0,05 и 0,1 моль/л. При этом отношение Mo/P в растворе составляло 0,33 и 0,66. При более высоком содержании Na_2MoO_4 в растворе защитные свойства конверсионных покрытий были даже хуже, чем при полном отсутствии молибдата натрия в растворе.

Таким образом, из растворов на основе экологически безопасных фосфатов и молибдатов возможно получение качественных защитно-декоративных покрытий на гальваническом цинке.

Литература
1. Акулич Н.Е., Жарский И.М., Иванова Н.П. Свиридовские чтения, 2016, 12, 32.
2. Tang P.T., Bech-Nielsen G., Moller P. Transactions of the IMF, 1997, 75, 144.
3. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziółka M. Surface and interface analysis, 2018, 50, 1310.

Работа выполнена в рамках ГПНИ Республики Беларусь «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», № гос. регистрации 20161147.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ АНАЛИЗАТОРОВ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ГАЗОВЫХ КОТЛОВ И В ОПРЕДЕЛЕНИИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Меньшиков С.Ю.,[a] Важенин В.А.,[b] Завьялов С.С., [a] Ганебных И.Н., [c] Прошин А.С., [b] Асадов О.И.,[a] Баженова Л.Н.,[c] Суриков В.Т.[d]

[a] Уральский государственный горный университет, 620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева 30, e-mail: sergey.menshikov@m.ursmu.ru
[b] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина., 620002, Екатеринбург, ул. Мира 19
[c] Институт Органического Синтеза им И.Я. Постовского УрО РАН, 620108, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20
[d] Институт Химии твердого тела УрО РАН, 620108, Екатеринбург, ул.Первомайская 91

В настоящее время газовые анализаторы все больше применяются в промышленности при контроле технологических процессов. В зависимости от конструкции прибора определение состава газовой фазы может проводиться в непрерывном и в периодическом режимах. Содержание CO определяли непрерывным способом с помощью газоанализатора Тест-200 на входе и выходе из реакторов окисления метанола на ПАО «Уралхимпласт». Для определения CO также был использован газоанализатор Окси 5М. Аналогично, газовые анализаторы использованы при определении O2 и CO в составе отходящих газов на ПАО «УралРТИ». В технологических процессах на ПАО «Уралхимпласт» концентрации CO, как правило, превышают диапазоны определяемых концентраций как для газоанализатора Окси 5М (до 0.6 %), так и для Тест-200 (до 0,8 %). Для поддержания оптимальных условий работы содержание CO в газовой фазе нужно поддерживать в определенных границах. Измерение содержания CO также требуется для расчета выхода продукта по составу технологического газа. Данные по содержанию CO, полученные с помощью Тест 200 и Окси 5М, немного занижены, так как газовый поток от реактора разбавлялся воздухом от компрессоров, чтобы избежать повреждения датчиков CO при высокой нагрузке. Содержание O_2 определялось в неразбавленном газовом потоке как анализатором Тест 200, так и заводскими парамагнитными датчиками на O_2 и хроматографом Кристалл 5000.2 с детектором по теплопроводности. Таким образом, предлагаемый экспресс-контроль CO для реальных технологических газовых потоков позволяет расширять область применения Окси 5М, который предназначен для использования при контроле содержания CO и O_2 в отходящих газах котлов.

ГЕНОПОВРЕЖДАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА

Миндубаев А.З.[а], Бабынин Э.В.[б], Бадеева Е.К.[а], Минзанова С.Т.[а]

[а] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088,ул. Арбузова 8, г. Казань, Россия.
E-mail: mindubaev-az@yandex.ru
[б] ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Наши предыдущие исследования продемонстрировали метаболизм белого фосфора культурами грибов[1-3]. Тем не менее, токсические свойства веществ имеют различную природу.

Нами проведена оценка генотоксичности белого фосфора при помощи теста Эймса, которая показала ее отсутствие. Однако, при всех преимуществах данного метода, применение одного теста Эймса недостаточно для достоверной оценки генотоксичности. Для этой цели используется целая батарея тестов, и среди них SOS-lux тест на ДНК повреждающую активность. В представленной работе SOS-lux тест продемонстрировал генотоксичность белого фосфора.

Несмотря на то, что величина ДНК повреждающей активности оказалась низкой, этот результат получен впервые – во всех найденных нами источниках сообщается об отсутствии генотоксических свойств у белого фосфора. Поскольку генетический аппарат прокариот устроен иначе, чем у эукариот (включая человека), то результаты исследований на сальмонеллах нельзя полностью переносить на человека.

Помимо генных мутаций, исследуемых тестом Эймса и SOS-lux тестом, и имеющих общую природу у всех живых организмов, существуют геномные перестройки, которые следует изучать на эукариотах. Для этой цели подходит Allium тест на корешках лука репчатого (*Allium cepa* L.). В представленной работе мы впервые исследовали негативное влияние белого фосфора на клеточный цикл эукариот методом Allium теста. Оказалось, что белый фосфор даже в очень низких концентрациях, порядка 0.01%, на порядок увеличивает количество хромосомных аберраций.

Литература
1. Миндубаев А.З., Акосах Й.А., Алимова Ф.К., Афордоаньи Д.М., Кагиров Р.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г. Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011, 3, 477.
2. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Хаяров Х.Р., Валидов Ш.З., Яхваров Д.Г. Биодеградация белого фосфора, и осуществляющие ее штаммы микроорганизмов. Материалы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016, 3, 300.
3. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г. Микробиологическая деградация белого фосфора. Экология и промышленность России, 2018, 22, 1, 33-37.

ПИРОЛИЗ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА В АТМОСФЕРЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Минигалиев Т.Б.[a]

[a]Нижнекамский химико-технологический институт,
423570, Нижнекамск, Строителей проспект 47,
e-mail: minigaliev.tb@gmail.com

В работе исследовался пиролиз бутадиен-стирольного каучука методом ДТГА, где можно обрабатывать образцы в виде цилиндров весом около 27г.

Предварительно был установлен механизм для объяснения образования и легких углеводородов, замещенных ароматических соединений, при разложении бутадиен-стирольного каучука в атмосфере углекислого газа.

Были рассмотрены различные скорости нагрева от 0,1 до 5 °C/c. Построена модель распределенных параметров, способная описать нагрев внутри образца и его кинетику разложения. Энтальпия пиролиза, по-видимому, является очень важным параметром; его близкое значение было определено равным 180 кДж/кг.

Были проанализированы легкие газы, образующиеся в результате пиролиза, и было изучено влияние скорости нагрева и размера образца на продукты пиролиза (газы, смола и пирокарбон). Это исследование показало, что для больших образцов (несколько десятых грамма) влияние скорости нагрева на продукты пиролиза часто менее важно, чем для образцов с несколькими мг, как это часто сообщается в литературе. Различные условия пиролиза приводят к сильному изменению выхода легкого газа, но молярная доля большинства легких газов практически постоянна.

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРАТА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ГРАНУЛИРОВАННЫМ КАРБОНАТНЫМ ШЛАМОМ

Николаева Л.А.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», 420066,, г.Казань, Красносельская 51, e-mail: larisanik16@mail.ru

На ряде промышленных предприятий возникает проблема переработки солевых стоков после химического обессоливания и обратного осмоса. Существующие в настоящее время технологии их очистки являются весьма громоздкими, с высокими капитальными, энергетическими и эксплуатационными затратами.

В работе предлагается адсорбционная технология очистки солевых сточных вод и концентрата установок обратного осмоса от сульфатов и хлоридов многотоннажным отходом энергетики – шламом химводоподготовки, образующимся на стадии предварительной очистки сырой воды. Шлам химводоподготовки (ХВП) – отход, который образуется при известковании и коагуляции на водоподготовительных установках ТЭС[1]. Эксперимент проводили с карбонатным шламом Казанской ТЭЦ-1 (влажностью – 3%). Изучены технологические и физико-химические характеристики шлама как сорбционного материала. На его основе разработан гранулированный сорбционный материал для очистки обратноосмотического концентрата в динамических условиях. Определены оптимальные условия изготовления гранул: мелкодисперсный шлам с размерами частиц от 0,01 до 0,09 мм смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении 2:1, соответственно, далее смесь доводится до однородной массы, окатывание гранул диаметром от 0,5 до 2,5 мм происходит вручную, проводится термообработка при температуре 400°С в течение 3 часов.

Процесс адсорбции по сульфат- и хлорид анионам изучался в динамических и статических условиях. Получены изотермы адсорбции по сульфат- и хлорид ионам, а также изучено влияние pH на процесс. Высокие значения величин энтальпия адсорбции и энергия активации можно трактовать образованием прочной связи между сульфат- и хлорид ионами с функциональными группами гранулированного сорбционного материала. В динамических условиях получены выходные кривые адсорбции сульфат и хлорид ионов разработанным материалом.

Литература
1. Николаева Л.А., Голубчиков М.А., Миннеярова А.Р. ХНГМ. 2017. 12. С. 32-37.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОКАПИЛЛЯРНОГО РЕАКТОРА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВОГО СПИРТА

Охлопкова Л.Б[а], Керженцев М.А.[а], Исмагилов З.Р.[а,б]

[а]Институт катализа им. А.Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия,
e-mail: mila65@catalysis.ru
[б] Федеральный научно-исследовательский центр химии угля и углей СО РАН,
просп. Советская, 18, Кемерово, 650000, Россия

Микрореакторная технология для каталитических реакций в тонком органическом синтезе направлена на решение проблем экологической безопасности и контроля селективности в последовательных реакциях. Было предложено использовать наноматериалы на основе смешанных оксидов металлов для улучшения стабильности и текстурных свойств каталитических покрытий [1,2]. С целью создания PdZn покрытий на внутренней поверхности микрокапиллярного реактора для селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ), методом самосборки была проведена модификация диоксида титана $Ti_xM_{1-x}O_2$ (M = Ce, Zr).

Производительность микрокапиллярного реактора после 88 часов непрерывного потока увеличивается в ряду $PdZn/TiO_2$ < $PdZn/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O_2$ < $PdZn/Ti_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. $PdZn/TiO_2$ был наиболее селективным по МБЕ (более 96%), стабильным в течение 88 часов и после восстановительной обработке. Влияние носителя на стабильность и реакционную способность PdZn можно объяснить переносом заряда между носителем и наночастицами.

Литература
1. Okhlopkova, L.B., Kerzhentsev, M.A., Ismagilov, Z.R. Kinetics and catalysis, 2019, 60.
2. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Surf. Eng. 2015, 31, 78.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН, проект АААА-А17-117041710090-3.

РАЗРАБОТКА АВТОНОМНЫХ СТАНЦИЙ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Панарин В.М.[б], Мешалкин В.П.[а], Маслова А.А.[б], Гришаков К.В.[б]

[а] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9
[б] Тульский государственный университет, 300012, Тула, проспект Ленина, 92,
e-mail: anna_zuykova@mail.ru

Проблема чистоты воздуха в городе с повышенной техногенной нагрузкой – проблема комплексная. Для выработки действенных мер по сокращению выбросов необходим тщательный мониторинг за всеми источниками выбросов в атмосферу на данной территории, учет метеорологических условий и особенностей ландшафта. Очевидно, что в современных условиях для осуществления мониторинга и анализа его результатов наиболее целесообразно применять автоматизированную систему, которая позволяет мгновенно получать и анализировать данные с постов осуществляющих замеры. Разработан комплекс «ЭКОМОНИТОР». Программная часть комплекса «ЭКОМОНИТОР» позволяет собирать, анализировать, накапливать и отображать на карте экологическую информацию. Система разработана с помощью современных технологий (платформа .NET). Для хранения данных система использовать два вида СУБД Microsoft SQL Server или Oracle. Датчики входящие в аппаратную часть данной системы, позволяют осуществлять замеры концентрации различных веществ с высокой степенью точности[1].

Система оснащена современными техническими и программными средствами для выполнения всего комплекса необходимых операций, включая первичные измерения, сбор, передачу, накопление и обработку измерительных данных, анализ экологической ситуации, поддержку принятия решений по управлению экологической обстановкой, распределение результатов контроля между пользователями[2].

Литература:
1. Мешалкин В.П., Панарин В.М., Горюнкова А.А. Автоматизированная система контроля загрязнения атмосферного воздуха состояния окружающей среды/ В.П. Мешалкин, В.М. Панарин, А.А. Горюнкова [и др.]//Химическая промышленность сегодня. - 2015. - № 3. –С. 25-32.
2. Мешалкин В.П., Лесных В.В., Путилов А.В., Горюнкова А.А. Организация мониторинга загрязнения атмосферы химически опасными объектами// Ежемесячный журнал «Цветные металлы». – 2015. - №4. – С. 85-88.

Материалы подготовлены в рамках Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (конкурс МД-2018).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ И ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ХРОМА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Перфильева А.В., Ильин В.И, Якушин Р.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: anjik-83@mail.ru

Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод, содержащих малорастворимые соединения хрома (III) из растворов сложного состава является актуальной научной задачей.

На основании экспериментальных исследований установлены основные направления повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения частиц малорастворимых соединений хрома (III) из водных растворов.

Показано, что наиболее полное извлечение частиц малорастворимых соединений хрома (III) возможно в интервале pH 7 – 8. Степень извлечения достигает 81–83 %. В данном интервале pH наблюдается изоэлектрическая точка ($\zeta = 0$) для малорастворимых соединений хрома, размер дисперсной фазы проходит через экстремум ($d_{ср} = 13,5$ мкм), дисперсная фаза характеризуется минимальной растворимостью.

Установлено, что применение анионных флокулянтов (М-10 и LT-30), повышение температуры среды до 45°С и воздействие постоянного магнитного поля способствует увеличению среднего размера частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III) с 13,5 до 90 мкм. Это приводит к увеличению степени извлечения до 99% и увеличению производительности электрофлотационного процесса в 2–3 раза, а остаточная концентрация уменьшается до 0,04–0,06 мг/л, что ниже допустимых значений ПДК для хозяйственно-бытовых нужд (0,5 мг/л) и рыбохозяйственных водоёмов (0,07 мг/л)[1].

Литература
1. Гусева Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы/ Молчанова Я.П., Заика Е.А., Лебединская Л.А., Бабкина Э.И., Виниченко В.Н., Сурнин В.А., Иванов С.Г.-М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2005.-176 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии N°14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ПОДХОД К СИСТЕМНОМУ АНАЛИЗУ МНОГОСТАДИЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Петров Д.Ю.

Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина,
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77,
e-mail: iac_sstu@mail.ru

Предлагается подход к системному анализу многостадийного производства листового стекла, который включает этапы:

Пусть задана производственная система, в которой существуют проблемные ситуации $O=\{o_1, ,o_z\}$, понимаемые как в [1], ограничивающие эффективность ее функционирования. В этой системе зададим множество причин проблемных ситуаций (reason) $R=\{r_1, ,r_Y\}$. Установим отношение $\alpha \subseteq O \times R$ между проблемными ситуациями и их причинами. Каждой проблемной ситуации $o_i \in 0$ соответствует множество причин $R_{0i} \subseteq R$.

Для управления производственной системой необходимо определить цели управления $G=\{g_1, ,g_V\}$ и множества критериев управления $C=\{c_1, ,c_U\}$. Цели определяются на основе декомпозиции периодов управления. Установим отношение $\beta \subseteq G \times C \times R(o_i)$ между целями управления, критериями и алгоритмом управления. Каждой цели управления, $g_k \in G$ понимаемой как в [2], соответствует множество критериев управления $.C(g_k) \subseteq C$

На основе целей $g_j \in G$ определяются задачи управления $S=\{s_1, ,s_X\}$ и алгоритмы управления $A=\{a_1, ,a_W\}$, которые определяются на основе декомпозиции функций объекта управления. Зададим отношение $\gamma \subseteq S \times A \times C(g_i)$ между задачами управления, алгоритмами управления и причинами проблемной ситуации. Каждой задаче управления $s_j \in S$, понимаемой как в [3], соответствует множество алгоритмов управления $A(s_j) \subseteq A$.

Литература
1. Рябинин И.А. Надежность и безопасность структурно-сложных систем. - Изд-во С.-Петербурского университета, 2007. - 276с.
2. Иващенко В.А. Резчиков А.Ф. Мехатроника, автоматизация, управление. 2006. № 3. С. 52-56.
3. Петров Д.Ю., Мешалкин В.П. Теоретические основы химической технологии, 2014, 48, № 3.С.323-327.

СОКРАЩЕНИЕ ЭНЕРГОЗАТРАТ НА РЕГЕНЕРАЦИЮХЕМОСОРБЕНТА ПРИ ОЧИСТКЕ ГАЗА

Пикулин Ю.Г., Воронина В.Э.

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»,
107023, Москва, Б. Семёновская, 38,
e-mail: pikuliny@mail.ru

При очистке газов от диоксида углерода в крупнотоннажных производствах основной химии применяют циркуляционные абсорбционно-десорбционные установки с регенерацией раствора хемосорбента, как правило, при нагревании. В качестве абсорбента применяют водные растворы аминов или аналогичные водно-органические смеси. Основные энергозатраты процесса очистки газа связаны со стадией регенерации поэтому сокращение их на стадии регенерации существенно влияет на снижение затрат на процесс в целом.

На однопоточной циркуляционной установке, работающей по замкнутой схеме[1] проведены исследования смешанного водно-органического абсорбента на основе моноэтаноламина (МЭА) с различной концентрацией воды. Температуру регенерации изменяли от 90 до 106 °С. Энергозатраты на процесс определяли по количеству конденсата греющего пара. В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость энергозатрат от температуры регенерации при использовании смешанного водно-органического абсорбента, концентрация хемосорбента – МЭА – составляла 21 %. Опыты обязательно дублировались и к обработке принимались эксперименты с разбалансом не более 10 %.

Минимальные энергозатраты достигнуты при температуре примерно 98 °С, что на 17 градусов меньше, чем для известного раствора 20 % МЭА + вода[2,3].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности применения конкретного раствора в промышленных установках, что позволит снизить энергозатраты на процесс абсорбционно-десорбционной очистки промышленных газов от диоксида углерода.

Литература
1. Бондарева, Т.И., Пикулин, Ю.Г. Утилизация диоксида углерода в промышленности // Экология и промышленность России, январь 2003, с. 38-40.
2. Пименова, Т.Ф. Оптимальный режим производства углекислого газа // Холод. техника, 1960, № 6, с.41-45.
3. Гуреев А.О., Пикулин Ю.Г. Определение рациональных значений расхода раствора и температуры при абсорбции диоксида углерода // Известия МГТУ «МАМИ», № 2(20), т.3, 2014. – С.91-97

ПРИМЕНЕНИЕ ШУНГИТА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНОГО 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

Полунина И.А., Ульянов А.В., Полунин К.Е., Буряк А.К.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31,
e-mail: akburyak@mail.ru

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), или 1,1-диметилгидразин – компонент широко используемого ракетного топлива, физиологически активное токсичное соединение, способное даже в незначительных количествах вызывать отравление воздуха, воды и почвы. Высокая реакционная способность НДМГ приводит к образованию множества токсичных продуктов его окислительной трансформации. Некоторые из этих веществ достаточно стабильны и способны длительное время сохраняться и накапливаться в местах аварийных проливов и объектах окружающей среды, представляя собой потенциальную угрозу для человека, флоры и фауны. До настоящего времени не создано методов эффективной нейтрализации объектов, загрязненных НДМГ. Важной задачей обеспечения экологической безопасности является экспрессное обнаружение НДМГ и продуктов его трансформации на поверхности материалов и устранение негативного влияния проливов ракетного топлива. В связи с этим поиск новых способов обезвреживания НДМГ в объектах окружающей среды с использованием доступных, дешевых и экологически безопасных материалов является актуальной задачей. Предложено использовать шунгит для обезвреживания НДМГ, т.к. этот минерал лучше всего подходит для использования в больших количествах на обширных территориях.

Методами хромато-масс-спектрометрии и МАЛДИ масс-спектрометрии исследовано взаимодействие НДМГ и продуктов его окислительной трансформации с поверхностью минерального шунгита. Идентифицированы продукты трансформации и осмоления НДМГ, содержащиеся в растворах, контактировавших с шунгитом, а также десорбирующиеся с модифицированных НДМГ поверхностей шунгита и модельных сорбентов (оксидов кремния, железа, алюминия, глины). Обнаружено, что шунгит активно сорбирует НДМГ и в течении суток каталитически окисляет их до низкомолекулярных летучих нетоксичных веществ. Установлена эффективность действия шунгита в качестве дешевого и экологически безопасного сорбента. Предложены экологически безопасные способы регенерации отработанного шунгита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-08-01224а

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ С ПОЗИЦИЙ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

Потапова Е.Н.[а], Кривобородов Ю.Р.[а], Кузнецова Т.В.[а], Самченко С.В.[б]

[а]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва, Миусская пл., д.9, cement@rctu.ru
[б]НИУ МГСУ, Россия, Москва, Ярославское ш., 26, samchenko@list.ru

2019 год объявлен в России годом Периодической таблицы химических элементов. Периодическая система Д. И. Менделеева систематизирует не только элементы, но и самые разнообразные их свойства, что было подтверждено при изучении процессов минерало- и клинкерообразования при получении цемента.

Клинкерообразование представляет собой совокупность кислотно-основных взаимодействий, протекающих в оксидно-солевых расплавах на различных стадиях процесса. Механизм и кинетика этих процессов во многом зависит от состава и свойств клинкерного расплава.

Для выявления закономерностей влияния элементов на структуру и свойства расплава было изучено воздействие различных сочетаний соединений, образованных s-, p- и d-элементами. Определено влияние их кислотно-основных свойств на вязкость, поверхностное натяжение, плотность, подвижность ионов и ликвационные явления в клинкерном расплаве, кинетику растворения и кристаллизации минералов.

Показано, что в зависимости от природы и концентрации модификаторов в клинкерном зерне образуется оксидный или оксидно-солевой расплавы. Появление солевой составляющей обусловлено ликвационными явлениями, и склонность расплава к ликвации повышается с ростом кислотности ионов p-элементов ($SO_4^{2-} \rightarrow Cl^- \rightarrow F^-$) и увеличением основности s-элементов ($Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$).

Установлено, что поверхностная активность ионов в клинкерном расплаве определяется энергией их взаимодействия с анионом кислорода, и при ее увеличении в ряду s- элементов поверхностное натяжение повышается, а в присутствии p- и d- элементов падает с ростом степени окисления и размера аниона.

На основе полученных моделей разработаны научно-обоснованные рекомендации по эффективному использованию промышленных отходов в технологии получения различных клинкеров. Применение техногенных материалов позволяет интенсифицировать процессы клинкерообразования и гидратации цементов, что способствует снижению топливо-энергетических затрат, и решает важную экологическую задачу.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ УТИЛИЗАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА –ПЫЛИ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рачкован Н.В., Тарчигина Н.Ф.

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
(Московский Политех), 107023, Россия,
г. Москва, ул. Б. Семеновская, 38
nikitarachkovan@rambler.ru

Проблема охраны природы особенно остро стоит в районах сосредоточения промышленных предприятий, которые загрязняют окружающую среду отходами производства - выбросами в атмосферу большого количества пыли и газов. Вовлечение этих отходов в технологический процесс решает экологические, технологические и экономические проблемы.

Огнеупорные материалы изготавливаются на основе минерального сырья. К загрязняющим веществам при производстве огнеупоров относится и пыль, образующаяся в ряде технологических операций.

В данной работе показаны некоторые результаты исследований свойств пыли – отхода огнеупорного производства и возможности вовлечения ее в товарную продукцию, что позволяет снизить отрицательное влияние техногенных факторов на природу и способствует улучшению экологической обстановки. Для комплексного исследования химического состава пыли были применены рентгеноспектральный, рентгенографический, методы анализа.

Проанализировав свойства уловленной пыли можно сказать, что порошок содержит около 80% оксида магния в легко растворимой форме, с маленьким количеством примесей, что позволяет использовать его в качестве удобрения, как основного, так и в комплексе с другими элементами в сложных удобрениях. В результате уловленная пыль из отхода производства превращается в товарный продукт, делая производство безотходным, что крайне актуально.

Литература
1.Бюро НДТ. Производство керамических изделий. Информационно-технический справочник – Москва, 2015.
2. Хорошавин Л.Б. Значение вторичных огнеупоров недооценено. Научная статья -ОАО Институт УралНИИАС,2006.
3. Терре А.А. Исследование и разработка технологии рециклинга отходов огнеупорныхМатериалов. Автореферат – Новокузнецк, 2006.

ПЕРЕРАБОТКА ЦЕМЕНТНОЙ СУСПЕНЗИИ ПОСЛЕ РЕЦИКЛИНГА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Самченко С.В., Егоров Е.С.

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26.
E-mail: SamchenkoSV@mgsu.ru

В настоящее время интенсивно развиваются «зеленые» технологии, связанные с разработкой, производством и внедрением перспективных экономически выгодных технологий, материалов и продукции, основанных на принципах экономии энергии и природных ресурсов, минимизации негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Огромное значение придается разработке научных основ, созданию и внедрению энерго- и ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий в производстве строительных материалов.

Экологическая чистота строительных материалов предусматривает степень воздействия на окружающую среду и человека как при эксплуатации, так и при изготовлении изделий и утилизации, образующихся отходов. Для некоторых отходов трудно подобрать способ переработки и область применения, поэтому прибегают к захоронению, что приводит к ухудшению состояния окружающей среды. Одной из таких проблем является утилизация отходов бетонных смесей, оставшихся на рабочих органах и стенках емкостей бетоносмесителей.

Существующие технологии рециклинга предполагают извлечение мелкого и крупного заполнителя из отходов бетонных смесей путём смывания с рабочих органов и емкостей смесителя отходов в систему просеивания и промывания для отделения крупного и мелкого заполнителей, которые повторно могут использоваться в бетоносмесительном узле. Оставшаяся цементная суспензия не находит должного применения и зачастую сливается, что влечёт за собой серьёзные последствия такие как цементация и изменение pH почвы, разрушение плодородного слоя, загрязнение воды и др.

Возможность полного рециклинга бетонных смесей предлагается посредством создания гидравлически активной добавки из цементной суспензии для повторного использования в бетонной смеси. Цементная суспензия подвергается активации и стабилизируется посредством введения поверхностно-активных добавок. Применение таких суспензий позволяет получать готовый продукт с повышенными качественными показателями и повышает экологичность бетонной промышленности.

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6

Спиридонова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С.,
Бессонова К.А., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: anmalenkova1@gmail.com

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности непрерывных пленок с водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению, которые придают материалу свойство супергидрофобности, а также защищают их от истираемости[1].

Исследована возможность гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМг6 в растворе, содержащем стеариновую кислоту (СК) 0,01М, диметилсульфоксид (ДМСО) и воду в соотношении 7:1.

Установлено, что покрытие, сформированное в данном растворе, характеризуется углом смачивания θс=130°. Защитная способностью (ЗС) покрытий, определенная экспресс-методом капли, как время до появления продуктов коррозии под каплей реактива Акимова, составляет 125 с.

Исследовано влияние концентрации стеариновой кислоты в данном растворе на качество получаемых покрытий. Установлено, что покрытия с максимальным краевым углом смачивания θс и ЗС, равной 140 с, формируются в диапазон концентраций СК 2-3 г/л.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМг6 с гидрофобизированной в разработанном растворе поверхностью. Испытания показали, что разработанное покрытие выдерживает 82 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный алюминиевый сплав начинает корродировать через 24 ч. Установлено, что разработанное гидрофобизирующее покрытие имеет толщину 270-300 нм.

Литература
1. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П. ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2018, 92, 512–521.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т

Спиридонова А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9,
e-mail: anmalenkova1@gmail.com

Известным недостатком нержавеющих сталей является их склонность к локальным видам коррозии (питтинговая, межкристаллитная и др.). С целью повышения коррозионной стойкости их пассивируют в токсичных агрессивных растворах, содержащих хромат-ионы (до 250 г/л). В последние годы в литературе обсуждается перспективность применения в качестве альтернативы хроматным пассивирующим слоям керамических оксидноцериевых покрытий[1-3].

В качестве объекта исследования был выбран раствор, содержащий азотнокислую соль церия (III) и перекись водорода (37% H_2O_2).

Определены рабочие параметры процесса: допустимый диапазон pH 2-3 единицы, температура рабочего раствора 50-60˚С, продолжительность процесса 10-20 минут, температура сушки 60-100˚С.

Исследования показали, что нержавеющая сталь, обработанная в данном церийсодержащем растворе, имеет среднюю условную скорость питтинговой коррозии 0,91 г/(м^2·ч), что значительно ниже значения аналогичного параметра для необработанной нержавеющей стали (3,76 г/(м^2·ч)). Эллипсометрическим методом установлено, что толщина данных покрытий составляет 85-90 нм. Т.о., показано, что пассивация нержавеющей стали в церийсодержащем растворе позволяет заметно повысить ее коррозионную стойкость к питтинговой коррозии.

Установлено, что защитное покрытие на легированной стали, состоит из оксидов церия Ce_2O_3 и CeO_2, оксида железа Fe_2O_3 и оксида хрома Cr_2O_3.

Литература
1. Cheng Wang, Feng Jiang, Fuhui Wang The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel // Corrosion Science. 2004. № 46. P. 75–89.
2. Гальванотехника / Под редакцией А. М. Гинберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
3. Guergova D., Stoyanova E., Stoychev D., Avramova I. et. al. Self-healing effect of ceria electrodeposited thin films on stainless steel in aggressive 0.5 mol/L NaCl aqueous solution// Journal of rare earths. 2015. Vol. 33. №. 11. P. 1212-1227.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018

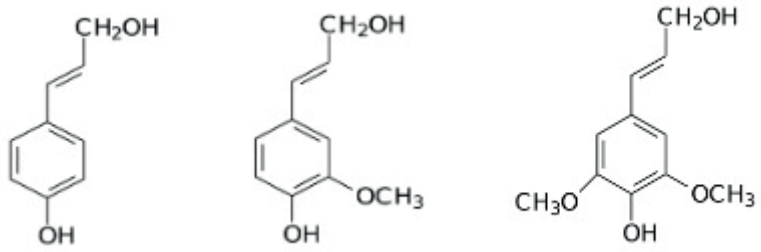
В заочные

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОТХОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Злотский С.С., Мовсумзаде Э.М.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, Космонавтов, 1, Россия,
e-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Целлюлоза является неотъемлемым спутником лигнина – инкрустирующего вещества древесины. Делигнификация древесины в среде варочного раствора приводит к отделению целлюлозы с последующим получением побочного продукта сложного химического состава, основным веществом которого является сульфопроизводное лигнина–лигносульфонат(ЛСТ), мономерные звенья которого-это производные фенилпропана (ФПЕ), главным образом конифериловый, кумаровый и синаповый спирты, соединенные различными связями:



I II III

Рисунок 1. I-кумаровый, II-конифериловый, III- синаповый спирты

ЛСТ обладает рядом важных физико-химических свойств, способствующих получению на его основе водорастворимого комплексоната, что придает его модифицированным формам уникальную способность снижать риски осложнений при бурении нефтегазовых скважин, за счет регулирования реологических свойств буровых промывочных жидкостей при дозируемой добавке в них реагента[1]. Проведение дополнительной инновационной модификации нейтрального лигносульфоната, имеющего на сегодня низкие реакционные и технологические свойства и малую, в этой связи востребованность, позволило улучшить свойства ЛСТ и получить качественный буровой реагент ФХЛС-2М (Пат.РФ), экспортируемый в страны СНГ и способствующий повышению эффективность нефтедобычи в целом.

Литература
1. Тептерева, Г.А. Становление и развитие производства лигносульфонатов и их применение в нефтехимии / Г.А. Тептерева. Уфа: Изд-во УГНТУ. С. 109 - 201.

ПОЛУЧЕНИЕ N(S)- И NK(S)- УДОБРЕНИЙ ИЗ ОТРАБОТАННОЙ КИСЛОТНОЙ СМЕСИ ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Фазуллин Р.Х., Халитов Р.А., Хузиахметов Р.Х.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса 68,
e-mail: rinatu@inbox.ru

В существующей технологии производства нитратов целлюлозы отработанную кислотную смесь (H_2SO_4+HNO_3) регенерируют и возвращают в цикл. Однако данный процесс является весьма дорогим (затраты многократно превышают стоимость продукционной кислоты). Кроме того, в процессе регенерации значительно увеличивается количество ядовитых газовых выбросов в атмосферу (NO_X, туман H_2SO_4+HNO_3). Необходимость регенерации кислот сохраняется из-за невозможности безопасного складирования отработанной кислотной смеси, что приводит к увеличению себестоимости целевых продуктов.

Нами предложен простой и недорогой способ переработки отработанной кислотной смеси на сульфатонитрат аммония, представляющий собой N(S)-удобрение с соотношением N:S≈30%:7%≈1:(0,25-0,45) мас. (соответствует требованиям ТУ 2181-036-00205311-08 «Селитра аммиачная серосодержащая») [1,2].

Основное преимущество сульфатонитрата аммония – высокое содержание двух основных форм азота (NO_3, NH_4). Недостатком предлагаемого способа получения N(S)-удобрения является необходимость дополнительных затрат на оборудование для улавливания паров аммиака.

С учетом вышесказанного, в качестве нейтрализатора отработанной кислотной смеси предложено совместное использование аммиачной воды с некоторым количеством КОН. В образующемся комплексном NK(S)-удобрении соотношение главных элементов питания N:K_2O:S = 1:(0,7-2): (0,5-1) мас. является оптимальным (для большинства культур оптимум N:K_2O≈1:0,7 мас.). Кроме того уменьшается количество серы относительно главных элементов питания (N+K_2O):S≈1:(0,25-0,35) масс. (т.к. избыток серы приводит к угнетению питания растений основными элементами).

Внедрение предлагаемого способа переработки в производство позволит уменьшить затраты на очистку газообразных отходов.

Литература
1. Халитов Р.А., Махоткин А.Ф., Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Валеев И.И. Патент 2602097 РФ, 2016.
2. Халитов Р.А., Махоткин А.Ф., Хайруллин Р.Р., Мадьяров Р.Р., Валеев И.И. Вестник технологического университета, 2015, 8, 239.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ТРОПОСФЕРНОГО ОЗОНА В МЕГАПОЛИСЕ

Цедилин А.Н.[а], Систер В.Г.[а], Василенко А.П.[б]

[а] ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет» (Московский Политех)
107023, Москва, ул. Б.Семеновская,38,
e-mail: vgs001@mail.ru
[б] ООО «Национальная инновационная компания», 105062, Москва, ул. Чаплыгина,6.

Озон (по данным ВОЗ) является трансформируемым атмосферным газом, влияющим на экологическую безопасность среды обитания человека в мегаполисе, продолжительность его жизни и активное долголетие.

С использованием научно-технических публикаций в данной области и на основе собственных исследований, проводимых авторами с 2010 г.[1-3], установлено, что, концентрации тропосферного озона, вследствие одновременно протекающих физико-химических реакций образования и разложения, представляют собой сложный колебательный процесс с неопределенной частотой и амплитудой. Доминирование фото-каталитических реакций образования озона над территориями мегаполиса (вследствие сопоставимости дневных и ночных значений O_3) не наблюдается. Математическое моделирование, в следствии многофакторности процесса затруднительно, и, на данном этапе изучения, предпочтительны статистический сбор информации.

В 2018-2019 г.г. проведена оценка влияния ряда физических показателей атмосферы (температура, К-индекс и УФ-индекс) на концентрации тропосферного озона в Московском регионе.Установлено, что концентрации тропосферного озона зависят от сезонных и суточных температур, что подтверждает ранее полученные закономерности.

Существенного влияния магнитного поля и ультрафиолетового излучения на концентрацию тропосферного озона не выявлено.

Литература
1 Систер В.Г., Цедилин А.Н., Василенко А.П. Вопросы экологической безопасности тропосферного воздуха в мегаполисе // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 6. С. 269.
2 Систер В.Г., Цедилин А.Н., Воронина В.Э., Иванникова Е.М., Скибицкая К.А. Мониторинг атмосферы как составная часть “зеленого” строительства // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2016. С. 95-106.
3 Sister V.G., Tartakovsky I.S., Tsedilin A.N., Vorobeva N.V. Transformation of components of human environment under anthropogenic impact // Biogeosystem Technique. 2014. ? 2 (2). С. 174-181.

5 СЕКЦИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ

ФТОРИДО-ФОСФАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Антипов Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
email: evgeny.antipoiv@gmail.com

Источником около 90% использующейся в настоящее время энергии является ископаемое топливо, что имеет очень серьезные последствия: быстрое исчерпание природных ресурсов и существенный экологический ущерб. Поэтому актуальной задачей является развитие возобновляемых источников энергии и эффективных накопителей энергии, что позволит существенно уменьшить потребление природных ресурсов в будущем. Характеристики аккумулятора в значительной степени определяются свойствами катодного материала. Фторидо-фосфаты переходных металлов A_xMPO_4F (A = Li, Na, K; M = V, Fe, Co) имеют ряд преимуществ по сравнению с существующими катодными материалами: значительное увеличение рабочих напряжений из-за индуктивного эффекта и более быстрый транспорт катионов щелочных металлов.

Отличительной структурной особенностью этих материалов является наличие атомов кислорода, связанных с фосфором и щелочными катионами, но не включенных в координацию переходных металлов. Эти атомы кислорода могут определять механизм изменения структуры во время циклирования и вызывать нежелательное разупорядочение катионов. Различная активность катионов щелочных металлов, окруженных разным числом таких атомов кислорода, объясняет разницу между механизмами деинтеркаляции щелочных катионов из структуры Na_2FePO_4F в Na- или Li-ионных ячейках.

Недавно мы предложили новую серию катодных материалов на основе $AVPO_4F$ (A = Li, Na, K, Rb), кристаллизующихся в структуре типа $KTiOPO_4$ (KTP). Электрохимические характеристики материалов и транспортные свойства разных щелочных катионов сильно различаются. Коэффициенты диффузии этих катионов, определенные с помощью PITT, были самыми низкими для Li^+ (10^{-12} - 10^{-14} $см^2/с$) и самыми высокими для K^+ (10-11 - 10-12 $см^2/с$).

В докладе будут обсуждены свойства и перспективы использования различных фторидо-фосфатов щелочных и переходных металлов в металл-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006).

РАЗВИТИЕ ФОТОВОЛЬТАИКИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Тамеев А.Р.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: tameev@elchem.ac.ru

Основные функциональные слои в органических и гибридных солнечных элементах (СЭ) - фотоактивный и зарядо-транспортные слои. Первый может состоять из одного материала (органо-неорганические галогениды свинца структуры перовскита), двухкомпонентной смеси, формирующей объемный гетеропереход (полимерный фотопроводник (донор) и фуллерен (акцептор)), и трехкомпонентной смеси, где третьей компонентой служит примесь, призванная повышать поглощение света и генерацию носителей заряда. Зарядо-транспортные слои обеспечивают перенос электронов и дырок из фотоактивного слоя на катод (электронный транспортный слой) и анод (дырочный транспортный слой), соответственно.

В докладе обсуждаются (1) подходы в создании новых материалов, (2) электронные процессы в слоях СЭ, определяющие требования к ним, (3) тенденции в разработках СЭ нового поколения. В частности, рассмотрены СЭ на основе перовскитных структур[1,2], низкомолекулярных органических соединений[3,4], квантовых точек[5], проводящих полимеров[6].

References
1. Ya. B. Martynov, R.G. Nazmitdinov, A. Moia-Pol, P.P. Gladyshev, A.R. Tameev, A.V. Vannikov and M.Pudlak. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 19916—19921.
2. D. S. Saranin, V. Mazov, L. O. Luchnikov, D. Lypenko, P. A. Gostishev, D. Muratov, D. A. Podgorny, D. M. Migunov, S. I. Didenko, M. Orlova, D. Kuznetsov, A. R. Tameev and A. Di Carlo. J. Mater. Chem. C 2018, 6, 6179-6186.
3. A. R. Tameev, A. R. Yusupov, A. V. Vannikov, M. G. Tedoradze, Yu. Yu. Enakieva, Yu. G. Gorbunova, and A. Yu. Tsivadze. Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2018, 54, 1076-1080.
4. R.A. Irgashev, N.A. Kazin, N.I. Makarova, I.V. Dorogan, V.V. Malov, A.R. Tameev, G.L. Rusinov, A.V. Metelitsa, V.I. Minkin, V.N. Charushin. Dyes and Pigments 2017, 141, 512-520.
5. A.A. Chistyakov, M.A. Zvaigzne, V.R. Nikitenko, A.R. Tameev, I.L. Martynov, O.V. Prezhdo, J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 4129–4139.
6. O. D. Iakobson, O. L. Gribkova, A. R. Tameev, A. A. Nekrasov, D. S. Saranin, A. Di Carlo, J. Indust. Engin. Chem. 2018, 65, 309-317.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-13-00409).

НАУКИ О МАТЕРИАХ КАК БАЗИС РАЗВИТИЯ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

Тананаев И.Г.

Дальневосточный федеральный университет,
690091, Владивосток, улица Суханова, 8
e-mail: TananaevIG@dvfu.ru

В ходе своего развития цивилизация, широко используя объекты окружающей среды и механизируя промышленность, формирует технологический уклад как совокупность сопряжённых производств, имеющих единый технический уровень. Смена доминирующих сегодня в экономике технологий производства создает контуры нового, шестого технологического уклада, характеризующегося развитием наукоёмких когнитивных технологий, генной инженерии, фотоники и микромеханики с переходом энергетики углеводородов на атомную энергетику. В этой связи основой научного прорыва в России сегодня - индивидуализация производства и потребление новой продукции в нанобионике, коммуникациях, персонализированной медицине и фармацевтике для достойного повышения продолжительности и качества жизни человека является развитие новых ядерных технологий на основе использования ключевых материалов, лежащих в их базисе. Среди упомянутых материалов - гетерогенные метализированные катализаторы, выступающие в процессах редокс-реакциях с участием актинидов на стадиях переработки отработавшего ядерного топлива, выделения высокоэнергетичных радионуклидов, утилизации органо-неорганических радиоактивных отходов, содержащих комплесообразующие соединения. Для перехода к двухкомпонентной атомной энергетике необходимы высокоплотные, нанодисперсные, модифицированные уран-оксидные и смесевые ядерные топливные композиции с контролируемым размером зерна и объемной пористостью. Они получаются методами механохимического прессования и импульсного плазменного спекания. В докладе будут приведены сведения о воссоздании отечественной литиевой промышленности за счет внедрения технологий переработки отвалов Завитинского литий-бериллиевого месторождения и получения литийсодержащих материалов для обороноспособности в РФ. Получены также необходимые для атомной сферы материалы для производства селективных сорбентов и экстрагентов, радиолюминесцентных светоэлементов, адсорбентов с целью локализации газообразных и матриц для иммобилизации жидких высокоактивных отходов. Внедренные материалы с повышенными характеристиками позволят обеспечить не только развитие атомной энергетики, обороноспособность РФ, но и ядерную медицину и изотопное производство.

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ярославцев А.Б.[а,б], Стенина И.А.[а], Голубенко Д.В.[а]

[а]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 31, e-mail: yaroslav@igic.ras.ru
[б]Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432, Черноголовка, Московской обл., проспект академика Семенова, 1

Ионообменные мембраны широко используется в химических источниках тока, включая топливные элементы, редокс батареи, устройства обратного электродиализа, литий-ионные аккумуляторы. Общими требованиями для них являются высокая ионная проводимость и селективность процессов переноса. Гомогенные перфторированные мембраны имеют значительное преимущество по сравнению с гетерогенными, поскольку последние содержат крупные поры, определяющие их меньшую селективность. Однако применение первых лимитируется высокой стоимостью. Весьма перспективным представляется использование привитых мембран. По составу такие мембраны практически идентичны гетерогенным, но отсутствие вторичной пористости делает их гораздо более селективными[1]. Показана высокая эффективность таких мембран в процессах генерации энергии с использованием обратного электродиализа.

Свойства ионообменных мембран можно улучшить их модификацией, например, внедрением наночастиц. В первую очередь стоит отметить возможность повышения ионной проводимости. Для объяснения этого явления предложена модель «ограниченной эластичности стенок пор мембран». Формирование наночастиц в порах приводит в первую очередь к вытеснению «электронейтрального» раствора из центра пор мембран и повышению их селективности. Поэтому для ряда гибридных мембран характерно понижение переноса метанола и молекул газа. Селективность мембран можно повысить допированием наночастицами с кислотной поверхностью. Кроме того, важным преимуществом при использовании в топливных элементах является повышение проводимости гибридных мембран при низкой влажности.

Литература
1. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Sep. Purif. Technol. 2018, 207, 329.

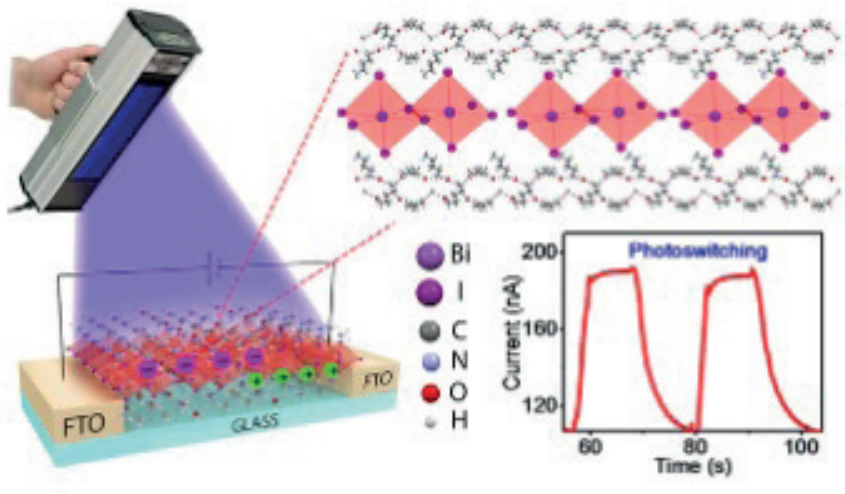
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 17-79-30054.

ZERO-DIMENSIONAL LEAD-FREE HYBRID PEROVSKITE WITH QUANTUM-WELL STRUCTURE: SYNTHESIS, OPTOELECTRONIC PROPERTIES AND APPLICATIONS

Vijayakumar C. Nair*, Johnpaul K. Pious, Chinnadurai Muthu

Photosciences and Photonics Section, CSIR-National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (NIIST), Thiruvananthapuram 695 019, India.
E-mail: cvijayakumar@niist.res.in

Low-dimensional hybrid perovskites are an emerging class of materials with high stability and excellent optoelectronic properties.[1,2] Recently, we have designed and synthesized a novel, lead-free, zero-dimensional perovskite, (1,3-propanediammonium)-$_2Bi_2I_{10}.2H_2O$, for optoelectronic applications.[2] This material exhibited good moisture and thermal stability under ambient conditions. Single crystal X-ray diffraction analysis revealed a quantum-well structure having the inorganic $Bi_2I_{10}^{4-}$ clusters are periodically arranged in the crystallographic 'c' axis separated by a distance of 5.36 Å, sandwiched by independent layers of organic cations. The density functional theory calculations showed that the oxygen in water molecules have a significant contribution to the band edges of the material. Emission and Raman spectroscopy analysis revealed the presence of trap states in the material formed due to the strong excited electron-phonon coupling. Photodetector device fabricated using this material showed an efficient charge separation at low voltage (1V) due to the good electronic conduction between the $Bi_2I_{10}^{4-}$ dimer units. Use of this material for neuromorphic computing is currently under progressing. Details will be presented.



1. G. Grancini, M. K. Nazeeruddin, Nat. Rev. Mater. 2019, 4, 4-22.
2. J. K. Pious, M. L. Lekshmi, C. Muthu, R. B. Rakhi, V. C. Nair, ACS Omega 2017, 2, 5798–5802.
3. J. K. Pious, A. Katre, C. Muthu, S. Chakraborty, S. Krishna, V. C. Nair, Chem. Mater. 2019, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04642.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПУТЕМ КАТИЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Белкова Н.В., Осипова Е.С., Филиппов О.А., Гуляева Е.С., Шубина Е.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Вавилова 28,
e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Создание развитой и эффективной «водородной экономики» основано на преодолении двух серьезных недостатков, которые требуют (i) «устойчивого» производства водорода с использованием возобновляемых источников энергии вместо угля или природного газа, и (ii) решения проблем, связанных с созданием эффективной, надежной и дешевой системы хранения и транспортировки водорода.

Среди материалов, наиболее перспективных для хранения водорода, особую роль играют тетрагидроборaты (MBH_4) и амминборан (NH_3BH_3). Действительно, каталитическое дегидрирование/гидролиз этих соединений в гомогенных условиях является эффективным химическим путем для их использования в качестве материалов для хранения водорода. Координационные соединения, содержащие BH_4^- лиганды, обладают многими другими практически ценными свойствами и могут использоваться в качестве селективных восстановителей, прекурсоров для получения молекулярных или наноструктурированных боридов, гидридов и других неорганических материалов, а также в качестве дискретных катализаторов для проведения важных промышленных процессов. В этом докладе мы представляем наши недавние результаты по дегидрированию амин-боранов с образованием H_2.[1-3] Спектральные и компьютерные исследования позволили изучить механизмы реакций дегидрирования аминоборанов, катализируемых различными гидридными комплексами переходных металлов. Эти исследования показали важность относительно слабых взаимодействий металл-лиганд для сохранения активной конформации катализатора или его активации, а также роль водородных связей Cl-H-N и H-H-N в дегидрировании амина боранов.

Литература
1. Titova, E. M.; Osipova, E. S.; Pavlov, A. A.; Filippov, O. A.; Safronov, S. V.; Shubina, E. S.; Belkova, N. V. ACS Catal. 2017, 7, 2325.
2. Todisco, S.; Luconi, L.; Giambastiani, G.; Rossin, A.; Peruzzini, M.; Golub, I. E.; Filippov, O. A.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S. Inorg. Chem. 2017, 56, 4296.
3. Luconi, L.; Osipova, E. S.; Giambastiani, G.; Peruzzini, M.; Rossin, A.; Belkova, N. V.; Filippov, O. A.; Titova, E. M.; Pavlov, A. A.; Shubina, E. S. Organometallics 2018, 37, 3142.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ № 19-13-00459.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГИДРОГЕНАЗ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ – ОТ МОЛЕКУЛ ДО МАТЕРИАЛОВ

Будникова Ю.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, 8, Арбузова, Казань,
yulia@iopc.ru

Замена платины в водородных топливных элементах (ТЭ) на распространенные металлы станет решающим шагом на пути к практическому использованию H_2 в качестве альтернативного топлива. Понимание факторов, которые контролируют связывание и гетеролиз H_2 этими металлами, может сыграть ключевую роль в активации или производстве H_2. [FeFe]- и [NiFe]-гидрогеназы легко катализируют обратимую взаимную конверсию между газообразным H_2 и протонами и электронами в мягких условиях. Установление структур активных сайтов гидрогеназ является целью химиков-синтетиков для улучшения понимания электронной структуры и их реакционной способности. Разработка биомиметических катализаторов, имитирующих действие металлоферментов, основана на клеточных структурах, которые содержат донорные атомы P, N и S, координированные с атомами металла, и образуют определенные полости. Максимальные TOF выделения водорода с лучшими Ni катализаторами достигают 15200 c^{-1}, что превышает значения большинства известных синтетических катализаторов, и сравнимы с активностью природных гидрогеназ. Сегодня созданы новые материалы для ТЭ на основе эффективных металлоорганических моделей гидрогеназ. Так, комплекс никеля (II) с диазадифосфациклооктаном $[Ni(P^{Py}_2N^{p\text{-}Tol}_2)_2]^{2+}_2$ на Vulcan XC-72(C) функционирует как катализатор в полимерном электролитном мембранном топливном элементе с катодной плотностью мощности 14,66 мВт/см^2, самой высокой для неблагородных аналогов. Созданы мембранно-электродные блоки с катализатором из Ni-натриевого пектатного комплекса PG-NaNi с максимальными плотностью тока 59 мА/см^2 и плотностью мощности 5,9 мВт/см^2. Эти результаты позволят разработать экологически чистые и стабильные катализаторы для ТЭ из доступного биологического сырья. В докладе проанализированы и обобщены основные тенденции развития синтетических аналогов природных гидрогеназ и материалов на их основе.

Литература
Chemistry - A Europ. J., 2014, 20(11), 3169; J.Organomet. Chem., 2015, 789, 14–21; Russ. Chem. Rev., 2017, 86(4), 298; Energy Technol. 2018, 6, 1088; Inorg. Chem. Front., 2018, 5, 780-784; Dalton trans., 2019, DOI: 10.1039/c8dt04618b

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНА В КИСЛЫХ СРЕДАХ: ТЕОРИЯ И ЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

Воротынцев М.А., [а,б,в] Антипов А.Е.,[а,б,в] Конев Д.В., [а,в],
Локтионов П.А.,[а] Модестов А.Д.[г]

[а] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*
[б] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
[в] *Институт проблем химической физики РАН*
[г] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
e-mail: mivo2010@yandex.com

Использование процесса восстановления BrO_3^- до Br^- в катодной секции проточной батареи отвечает огромным плотностям редокс-заряда ввиду 6-электронного характера процесса и высокой растворимости обеих литиевых солей (более 8М при комнатной температуре)[1]. Однако BrO_3^- не обладает электроактивностью в нужном интервале потенциалов.

Нами было показано[1,2], что это превращение может осуществляться за счет редокс-медиаторного цикла, включающего восстановление Br_2 в Br- на электроде и реакции $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$ в растворе. Из-за автокаталитического характера этого цикла может происходить накопление компонентов редокс-пары около поверхности электрода, что приводит к огромным токам, лимитируемым транспортом BrO_3^-.

Экспериментальные данные для этого процесса на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ)[3] количественно согласуются с предсказаниями этой теории (рис. 1)

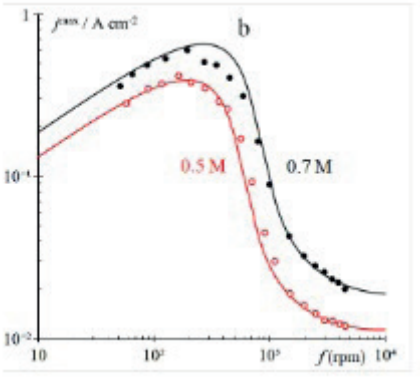


Рисунок 1. Зависимость максимальной плотности тока на ВДЭ от частоты вращения для раствора x M BrO_3^- + 2 M H_2SO_4; x = 0.5 M или 0.7 M. Точки (экспериментальные данные); линии (предсказания теории).

Литература
1. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E., Konev D.V. Pure Applied Chemistry, 2017, 89, 1429.
2. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Y.V. Electrochim. Acta, 2015, 173, 779
3. Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E. et al, Electrochim. Acta, 2018, 259, 655

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (грант № 14.574.21.0150, UIN RFMEFI57417X0150).

ВОДОРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ: ОТ НАНОСТРУКТУРНОЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ К СОЗДАНИЮ УСТАНОВОК ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБА

Григорьев С.А.

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Москва, 111250, ул. Красноказарменная, д. 14, Россия
e-mail: sergey.grigoriev@outlook.com

Водородные электрохимические системы на основе полимерной электролитической мембраны позволяют осуществлять преобразование видов энергии с высокой эффективностью и без ущерба для окружающей среды, и все шире внедряются в энергетическом секторе, на транспорте и в ряде других областей. В последние годы активно прорабатывается интеграция низкотемпературных водородных электрохимических систем с энергоустановками на основе возобновляемых и атомных источников энергии, включая так называемые технологии Power-to-X. Большую перспективу водородные электрохимические системы имеют для энергоснабжения робототехники и ряда других применений.

В рамках данного доклада будут рассмотрены аспекты применения наноматериалов и нанотехнологий при создании элементной базы (электрокатализаторов, активных слоев, мембран и газодиффузионных электродов) низкотемпературных электрохимических систем, обобщен опыт разработки пилотных энергоустановок промышленного масштаба и показаны возможности их практического применения.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ, ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гринберг В.А.[а], Майорова Н.А.[а], Модестов А.Д.[а], Емец В.В.[а], Ширяев А.А.[а], Столяров И.П.[б], Якушев И.А.[б]

[а] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31-4
[б] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31-4

Исследования каталитической активности высокодисперсных частиц платиновых сплавов для получения эффективных катодных катализаторов восстановления кислорода широко представлены в литературе [1,2]. В данной работе продолжено развитие подхода к приготовлению биметаллических электрокатализаторов на основе синтеза кластеров Pt с другими металлами, подвергнутых затем термическому разложению на высокодисперсных углеродных носителях при температуре 450°C в атмосфере водорода. Ранее было показано, что отличительной особенностью таких катализаторов является высокая воспроизводимость по составу и равномерное распределение по углеродному носителю, что обеспечивает стабильность и воспроизводимость их характеристик [3].

Синтезированы биметаллические кластеры следующих брутто-формул:

$PtCo(CH_3CO_2)_4(CH_3COOH)$, $PtNi(CH_3CO_2)_4(CH_3COOH)$, $PtMn(CH_3CO_2)_4(H_2O)$ и $PtZn(CH_3CO_2)_4(CH_3COOH)$. Их структура подтверждена методами рентгеновской, ИК и ЯМР-спектроскопии. Приготовленные катализаторы PtCo/C, PtNi/C, PtMn/C и PtZn/C охарактеризованы методами XRD, EDAX, TEM, EXAFS и XANES. В модельных экспериментах и при тестировании МЭБ с катализаторами PtCo/C, PtMn/C и, в особенности, PtZn/C показано, что катализаторы, приготовленные из биметаллических кластеров соответствующих металлов, имеют преимущества по сравнению с коммерческим (Pt(20%)/C) с точки зрения их высокой удельной активности и, следовательно, перспективны для использования в водород-воздушных топливных элементах.

Литература
1. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T., Appl. Catal. B 2005, 56, 9.
2. Todoroki N., Watanabe H., Kondo T. et al. Electrochim. Acta 2016, 222, 1616.
3. Grinberg V.A., Mayorova N.A., PasynskyA.A. et al. Electrochim. Acta 2019, 299, 886.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-29-09368) и частично в соответствии с Государственным заданием ИФХЭ РАН на 2019 год. Синтетические работы были частично поддержаны РФФИ (гранты 18-03-00228, 18-33-00632).

КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ В ВОДНЫХ И АПРОТОННЫХ СРЕДАХ В УСТРОЙСТВАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Корчагин О.В., Богдановская В.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31,
e-mail: oleg-kor83@mail.ru

Кислородная реакция, включающая процессы катодного восстановления O_2 и его анодного выделения, играет ключевую роль при трансформации энергии во многих устройствах электрохимической энергетики.[1-3] Вольт-амперные характеристики и стабильность функционирования низкотемпературного водородо-воздушного ТЭ определяются преимущественно свойствами катодного катализатора. При этом теоретическую основу разработки катализаторов для ТЭ составляет исследование кинетики и механизма реакции восстановления кислорода в водной среде.

Активное развитие первичных и аккумулирующих источников тока на основе O_2 и металлических Li, Na, K в последнее десятилетие привело к росту количества работ по изучению закономерностей кислородной реакции в апротонных электролитах.[2, 3] Наиболее высокой теоретической удельной энергией обладает система Li-O_2, для которой, как и в случае водородо-воздушных ТЭ, критическими являются процессы на кислородном электроде. Специфическим требованием, предъявляемым к материалам для положительного электрода литий-кислородного аккумулятора (ЛКА), является ускорение не только катодной реакции, сопровождающей разряд ЛКА, но и анодной реакции, протекающей на стадии заряда ЛКА.

В настоящей работе обсуждаются закономерности кислородной реакции в водных растворах и Li^+-содержащих апротонных средах, особенности процессов на кислородных электродах ТЭ и ЛКА, а также возможность использования опыта создания водородо-воздушных ТЭ при разработке полноразмерных макетов ЛКА.

Литература
1. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Eds. Zhang J. Springer-Verlag London Limited, 2008.
2. The Lithium-Air Battery: Fundamentals. Eds. Imanishi N., Luntz A.C., Bruce P.G. Springer New York, 2014.
3. Tarasevich, M.R., Korchagin, O.V., Tripachev, O.V. Russ. J. Electrochem. 2018, 54, 1.

ВЫСОКОЁМКИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Кулова Т.Л., Скундин А.М.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, к. 4
e-mail: tkulova@mail.ru

Натрий-ионные аккумуляторы являются перспективными системами хранения и преобразования энергии благодаря широкой доступности и низкой стоимости натриевых ресурсов. Предполагают, что именно натрий-ионные аккумуляторы будут широко использоваться для крупномасштабных устройств для хранения энергии в будущем. В докладе будет представлен обзор по исследованию высокоемких функциональных материалов (катодных и анодных) для натрий-ионных аккумуляторов. Перспективные высокоёмкие функциональные материалы для натрий-ионных аккумуляторов будут рассмотрены с учетом возможности протекания многоэлектронной реакции при взаимодействии с натрием. В докладе будут освещены проблемы высокоемких функциональных материалов, включая их низкую электронную и ионную проводимость, неблагоприятные взаимодействия с электролитом, существенные изменения объема при внедрении натрия, низкую циклируемость. Будут показаны пути совершенствования высокоемких функциональных материалов, такие как нанесение углеродных покрытий, архитектурный дизайн, легирование, модификация электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и гранта РФФИ № 19-03-00236.

ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОДИСПЕРСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Лобанов А.В.[1,2], Градова М.А.[2], Градов О.В.[2],
Осташевская И.И.[3], Мельников М.Я.[3]

[1]Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии, 129164, Москва, улица Кибальчича, 6
[2]Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, улица Косыгина, 4
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3
e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Металлокомплексы тетрапирролов (ТП) с d^0- и d^{10}-металлами являются перспективными фотокатализаторами благодаря интенсивному поглощению света в красной области спектра и способности к образованию долгоживущих триплетных состояний с высоким квантовым выходом. Однако, их применение на практике затруднено ввиду малой растворимостью и склонности к образованию агрегатов. Одним из способов управления агрегационным состоянием и фотофизическими свойствами данных соединений, является их иммобилизация на поверхности инертного твердого носителя, препятствующая агрегации макроциклов[1,2]. В докладе рассматривается получение гетерогенных фотокатализаторов на основе фталоцианинатов Zn^{II}, Al^{III} и Si^{IV}, адсорбированных на поверхности нанодисперсных минеральных частиц (кремнезема, монтмориллонита, модифицированного катионными ПАВ, и др.). Обсуждаются агрегационное поведение и фотофизические свойства адсорбированных ТП, сопоставляется их фотокаталитическая активность в реакциях окисления различных субстратов в составе гибридных материалов, в том числе содержащих смеси различных металлокомплексов фталоцианина. Рассматривается роль заместителей и аксиальных лигандов в регуляции агрегационного поведения ТП и, как следствие, их фотокаталитической активности.

Литература
1. Сультимова Н.Б., Левин П.П., Лобанов А.В., Музафаров А.М., Химия высоких энергий, 2013, 47, 3, 186.
2. Градова М.А., Осташевская И.И., Градов О.В., Лобанов А.В., Иванов В.Б., Макрогетероциклы, 2018, 11, 4, 404.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00539).

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

Ревина А.А., Цивадзе А.Ю.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук,
119071, Москва, Ленинский проспект 31/4,
e-mail: Alex_revina@mail.ru

Процессы самопроизвольного образования упорядочных структур, не требующих внешних воздействий, часто реализуются в открытых биологических, химических и др. системах [1]. Изучение механизма реакций химического и радиационно-химического восстановления ионов металлов в обратных мицеллах в качестве микрореакторов [2], позволило выявить особенности образования наночастиц (НЧ) металлов на различных стадиях процессов, включая *самопроизвольное* («self-assembly» SA) формирование наноструктур в пострадиационный период.[3]

В докладе будут представлены результаты сравнения оптических свойств НЧ Re и НЧ Fe, полученных методом молекулярной сборки в обратномицеллярных растворах (ОМР). Процессы формирования НЧ основаны на реакциях: *химического* восстановления ионов металлов кверцетином, *радиационно-химического* взаимодействия с частицами радиолиза воды - e^-_{aq} и Н радикалами, обладающих восстановительными свойствами, и *за счет* SA. Дополнительная информация об эволюционных процессах в коллоидных системах, не содержащих ионов металлов, была подтверждена данными по электропроводности и люминесценции ОМР. Одним из наиболее важных выводов о свойствах воды в водном пуле ОМ является то, что она является поляризованной. Присутствием в такой воде восстановительных компонент в виде отрицательных зарядов позволило объяснить роль процессов SA НЧ, т.е. процессов, не требующих воздействия радиации или катализаторов при той же концентрации ионов металлов, как в методах RadChem и Chem. Формирование НЧ металлов за счет восстановительных свойств «поляризованной» воды в пуле ОМ и последующая *самоорганизация* НЧ подтверждены результатами ПЭМ, АСМ и UV-VIS спектрофотометрии.

Литература
1. Структурная самоорганизация в растворах и на границе фаз /Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: ЛКИ, 2008. – 544с.
2. Ревина А.А. Патенты: 2312741 РФ, 2006; 2322327 РФ, 2008.
3. Revina A.A., Kuznetsov M.A. Chekmarev A.M. X-th International Simposium on Technetium and Rhenium Technetium, 2018, Moscow.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ДВОЙНОСЛОЙНЫЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР

Скундин А.М., Кулова Т.Л., Грызлов Д.Ю.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, к. 4
e-mail: askundin@mail.ru

С целью расширения температурного диапазона работоспособности двойнослойных суперконденсаторов впервые в качестве электролита применен 1 М раствор ионной жидкости в фреоне-22. В качестве ионной жидкости использован тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия. Электроды были изготовлены из активированной углеродной ткани СН-900 (Kuraray, Япония) с площадью удельной поверхности 1500 м^2/г. Проводили циклические вольтамперометрические измерения при температурах от −140 до +90 °С. Результаты, полученные при скорости развёртки напряжения 0.01 В/с, показаны на рис. 1 и 2.

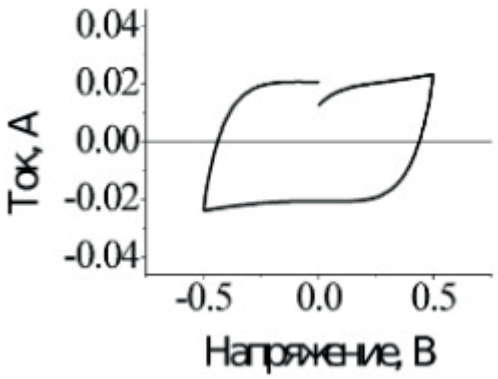


Рис. 1. Вольтамперограмма при температуре +90 °С

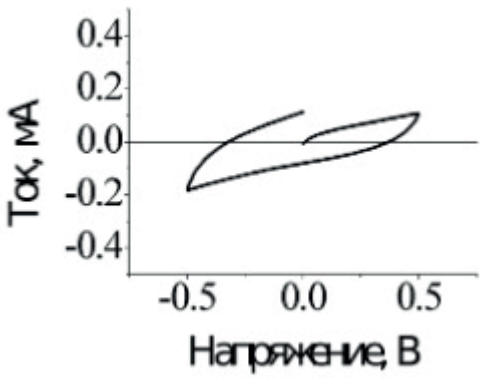


Рис. 2. Вольтамперограмма при температуре –140 °С

При температуре +90 °С вольтамперограмма отражает почти чисто емкостное поведение суперконденсатора. Вид вольтамперограммы при температуре −140 °С типичен для устройства с заметным вкладом омического сопротивления. Было получено аналитическое решение для циклических вольтамперограмм для систем с последовательным соединением ёмкости и сопротивления, хорошо описывающее кривые рис. 1 и 2.

Работа выполнена в рамках госзадания для ИФХЭ РАН

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА, КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Стенина И.А.[а], Шайдуллин Р.Р.[а,б], Соболев А.Н.[а,в], Кулова Т.Л.[г], Скундин А.М.[г], Ярославцев А.Б.[а]

[а]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 31,
e-mail: stenina@igic.ras.ru
[б]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы 1
[в]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь 9
[г]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект 31 корп.4

Титанат лития ($Li_4Ti_5O_{12}$) представляется перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов. Долговечность и безопасность являются главными преимуществами аккумуляторов с анодом на его основе. В ряде случаев электрохимические характеристики электродных материалов могут быть значительно улучшены путем создания композиционных материалов с углеродом.

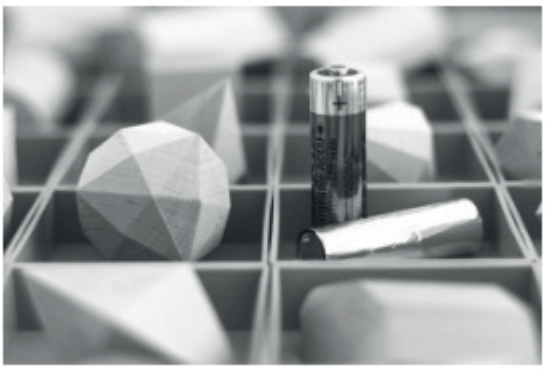
В данной работе с помощью гидротермального метода получены композиционные материалы $Li_4Ti_5O_{12}$/C. Для синтеза использовали коммерческий мезопористый углерод, обратные углеродные реплики, полученные с использованием в качестве темплата оксида кремния SBA-15, сажу Timcal. Полученные материалы аттестованы с помощью РФА, СЭМ, ПЭМ, БЭТ, КР-спектроскопии. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ (CTABr, Triton X), природы и содержания углеродного материала на формирование композитов и их электрохимические характеристики. Показано, что использование CTABr на стадии синтеза приводит к некоторому улучшению циклируемости образцов, в т.ч. и при высоких плотностях тока. При введении более 20% углеродного материала наблюдается падение разрядной емкости и ухудшение циклируемости полученных композитов. При низких скоростях заряда/разряда наиболее высокими значениями электрохимической емкости характеризуются образцы $Li_4Ti_5O_{12}$/C с коммерческим мезопористым углеродом. При высоких плотностях тока (3200 мА/г) разрядные емкости образцов с коммерческим мезопористым углеродом и сажей Timcal составляют 70 и 84 мАч/г соответственно. Деградация исследуемых материалов в ходе циклирования не превышает 4-7%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-29-05241.

THE ALUMINUM-ION BATTERY – MATERIALS AND PERSPECTIVE

Leisegang T.,[a,b] Meutzner F.,[a,b] Zschornak M.,[a,c] Eremin R.A.,[b,d] Kabanov A.A.,[b,d]
Schmid R.,[a] Herrmann M.,[a] Köhler T.,[a] Blatov V.A.,[b,d] Meyer D.C.[a]

[a] *Institute of Experimental Physics, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 23,09599 Freiberg, Germany, e-mail: tilmann.leisegang@physik.tu-freiberg.de*
[b] *Samara Center for Theoretical Materials Science, Samara State Technical University, Novo-Sadovaya St. 12, 443110 Samara, Russia*
[c] *Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany*
[d] *Samara Center for Theoretical Materials Science, Samara University, Academician PavlovSt. 1, 443011 Samara, Russia*



The expansion of renewable energies and the growing number of electric vehicles and mobile devices demand for improved and low-price electrochemical energy storage with highest energy densities, readily available raw materials, and safety. Prospectively, lithium, cobalt and phosphorous may show substantial supply challenges. Therefore, the search for new chemistries will become increasingly important in order to diversify battery technologies.

Using a selection algorithm[1], for evaluation of suitable materials, the concept of a rechargeable aluminum-ion and thus high-valent ion all-solid-state battery appears promising. Metallic aluminum is used as the negative mass. This offers the advantage of a four times higher volumetric capacity compared to the lithium analogue. So far, the technological potential has not been exploited, as suitable materials are still lacking[2]. With crystallochemical analyses[2,3], we identify and present promising material candidates (e.g. $AlVO_3$, Al_2Se_3, or AlI_3), and discuss the current state of the aluminum-ion battery.

This work is funded by the German Ministry of Science and Education (R2R-Battery: 03SF0542A), G-RISC (P-2018a-9), and the Russian Ministry of Science and Education (project: 3.6588.2017/9.10 and 3.7626.2017/9.10).

References

1 T. Leisegang, F. Meutzner, M. Zschornak, W. Münchgesang, R. Schmid, T. Nestler, R. A. Eremin, A. A Kabanov, V. A Blatov, D. C Meyer, The aluminum-ion battery: a sustainable and seminal concept?, Front. Chem. 7, 268 (2019).
2 T. Nestler, F. Meutzner, A. A. Kabanov, M. Zschornak, T. Leisegang, D. C. Meyer, Chem. Mater. 31, 737 (2019).
3 F. Meutzner et al., Sulphur- and selenium-containing compounds potentially exhibiting Al-ion conductivity, submitted to Chem. Eur. J. (2019).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЛИТИЙ-ИОНПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ахмедов М.А., , Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Шабанов Н.С., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Атаев М.Б., Сулейманов С.И.

ДНЦ РАН, Аналитический центр коллективного пользования, 367001, Россия, Республика Дагестан, Махачкала ул. М. Гаджиева, 45, e-mail: muhamadahmedov@mail.ru

В последнее время увеличился объем научных исследований в области литий (Li)-ион полимерных электролитов. Данный интерес обусловлен тем, что Li–ион полимерные электролиты (ПЭ) позволяют создавать безопасные твердотельные устройства любой формы и размера с высокими показателями удельной энергии в процессе производства литиевых аккумуляторов[1,2].

Целью работ являлось исследование структуры строения, процессов комплексообразования, сольватации, степени аморфизации и кристалличности твердых электролитов типа «соль лития – полимер» методами колебательной спектроскопии, дифференциально сканирующей калориметрии, электрометрии и рентгеновской дифрактометрии. Объектами исследований являются полимерные электролиты на основе матриц полиэтиленгликоля (ПЭГ- 400, ПЭГ-1500) и полипропиленгликоля ППГ-2000 допированные солями $LiNO_3$, LiSCN, $LiN(CF3SO_2)_2$. На основе анализа формы контуров колебательных полос молекулярных анионов, колебательных мод функциональных групп полимерной матрицы рассчитаны параметры, характеризующие их колебательную релаксацию. На основе комплексного анализа результатов спектроскопических, рентгенодифракционных и электрометрических измерений определены наиболее вероятные механизмы ионного переноса соответствующих ПЭ. Уточнен фазовый состав и проведен анализ структурных изменений, а также структурных особенностей и закономерностей в полученных литий полимерных электролитов с изменением концентрации соли.

Литература
1. Zhang H., Li Ch., M. Piszcz, and etc. Chem. Soc. Rev. 2017. 46,797.
2. Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. Успехи химии. 2012. 81, 36.

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение фундаментальных научных исследований по направлениям исследований РАН, предусмотренного Программой фундаментальных научных исследований государственных академией наук на 2013-2020 годы, в 2018 году

АКТИВНОСТЬ PTCUAU/C КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Беленов С.В., Меньщиков В.С., Невельская А.К., Герасимова И.А.

Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7.
serg1986chem@mail.ru

Спиртовые топливные элементы (ТЭ) являются перспективными источниками энергии, которые могут быть использованы в различных портативных устройствах. К катализаторам для спиртовых ТЭ предъявляют особые требования – устойчивость к отравлению промежуточными продуктами окисления спиртов. Основные направления совершенствования данных катализаторов: легирование Pt различными металлами (Cu, Co, Ni, Ru и т.д.); использование не углеродных носителей, например, SnO_2, TiO_2.

Целью данной работы было получение триметаллических катализаторов $Pt_xCu_yAu_z/C$ с различным содержанием золота, нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель, а также изучение их активности и стабильности в реакции электроокисления спиртов. Синтез PtCuAu/C катализаторов с различной архитектурой наночастиц (от однородных твердых растворов до наночастиц с ядро-оболочкой и «градиентными» структурами) проводили методами совместного и последовательного восстановления металлов, разработанными ранее в нашей лаборатории [1-2].

Полученные материалы PtCuAu/C продемонстрировали более высокую коррозионно-морфологическую стабильность и активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и электроокисления метанола (РОМ) по сравнению с Pt/C. Этот факт может быть связан с высокой концентрацией Au в поверхностных слоях наночастиц. Таким образом, по результатам исследования было установлено, что оптимальным количеством добавки золота является 5% атомных долей металлической компоненты и катализаторы на основе PtCuAu наночастиц представляют фундаментальный и прикладной интерес, и они перспективны для дальнейшего изучения.

Литература
1. A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov, etc. Int. J. of Hydrogen Energy, 2018, 43(7), 3676.
2. V.E. Guterman, S.V. Belenov, A.Yu. Pakharev, etc., Int. J. of Hydrogen Energy, 2016, 41, 1609.

Исследования выполнены в рамках гранта РНФ № 18-73-00161.

ГРАФИТИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АММИАКА

Борисов В.А.,[а,б] Иост К.Н.,[а] Темерев В. Л.,[а] Суровикин Ю.В.,[а,б] Смороков А.А.,[в] Шляпин Д.А.[а]

[а]Центр новых химических технологий ИК СО РАН,
644040 Омск, Ул. Нефтезаводская, 54
[б]Омский Государственый Технический Университет,
644050, Омск, Пр. Мира, 11
[в]Томский Политехнический Университет,
634050, Томск, проспект Ленина, 30
e-mail: borisovtiger86@mail.ru

Низкотемпературный синтез аммиака очень важен для энергосберегающих технологий и водородной энергетики. Промышленный KAAPplus-процесс осуществляется на дважды промотированном рутениевом катализаторе на углеродном носителе. Однако, углеродные носители при повышенных температурах могут газифицироваться в водородсодержащей среде, поэтому требуются методы повышения их устойчивости. Один из наиболее эффективных методов повышения устойчивости углеродных носителей – графитизация, поэтому мы графитизировали Сибунит при 1400, 1600, 1800, 2000 и 2200 °С. Для быстрой оценки степени графитизации можно использовать ряд физико-химических методов исследования: РФА, КР-спектроскопию и термогравиметрический анализ (ТГА) на воздухе. Целью работы было определение влияния графитизации Сибунита на его устойчивость по данным ТГА.

Согласно ТГА все характеристические температуры выгорания Сибунита увеличиваются при увеличении температуры графитизации, что коррелирует с данными РФА. Так расстояние d_{002} снижается с 3,49 Å, для исходного Сибунита до 3,44 для Сибунита прокаленного при 2200 °С. Однако, по данным КР спектроскопии отношение I_D/I_G изменяется мало, и становится заметно только при 2200 °С – 1.59 и 1.18 для исходного и прокаленного при 2200 °С соответственно.

Можно сделать выводы, что графитизация приводит к упорядочению структуры исходного углеродного носителя Сибунита, однако удельная площадь поверхности снижается в 10 раз. Графитизация увеличивает термостабильность носителей, но может негативно повлиять на возможность приготовить рутениевый катализатор с достаточным содержанием рутения. Данные РФА, КРС и ТГА хорошо кореллируют между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-73-00255.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ

Воротынцев И.В., Ахметшина А.А., Отвагина К.В.,
Атласкин А.А., Махонина М.Н., Янбиков Н.Р.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24,
e-mail: ilyavorotyntsev@gmail.com

В настоящее время кислые газы (CO_2, H_2S и другие) довольно успешно удаляют из природного и синтез-газа, а также выхлопных газов газовых электростанций с помощью химической абсорбции аминами, но этот процесс имеет ряд экологических и экономических недостатков. Альтернативой сорбционным методам могул служить «зеленые» мембранные методы.

В последние годы возрос интерес к созданию нового подхода при поглощении кислых газов[1], заключающегося в использовании ионных жидкостей в качестве главного реагента в различных комбинациях из-за реализации механизма облегченного переноса, который показывает выдающиеся результаты по селективности и проницаемости по сравнению с традиционными полимерными мембранами.

Целью настоящей работы было рассмотреть и сравнить между собой различные варианты мембранного выделения кислых газов с помощью новых мембранных материалов. Были получены новые мембраны путем иммобилизации ионных жидкостей в полимерную подложку[2], однако их невысокая стабильность является основным ограничением для промышленного внедрения. Также были изучены мембраны на основе полимерных ионных жидкостей, которые обладают повышенной селективностью и проницаемостью по сравнению с полимерными мембранами вкупе с повышенными эксплуатационными свойствами. А также создан гибридный процесс для удаления кислых газов – мембранная абсорбция газов, в котором были протестированы новые мембраны. Процесс показал высокую разделительную способность при больших долях скоростях отбора по сравнения с традиционным вариантом мембранного газоразделения не только для случая разделения индивидуальных газов, но и для разделения бинарных и тройных газовых смесей.

Литература
1. Akhmetshina A.A. etc. J, Chem. Thermodynamics, 2019, 130, 173.
2. Akhmetshina A.A. etc. Membranes, 2019, 9, 9.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 18-19-00453.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА И 2D МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Грибкова О.Л., Якобсон О.Д., Кабанова В.А., Кривенко Т.В., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
email: oxgribkova@gmail.com

Разработка гибридных нанокомпозитов, сочетающих преимущества как органических, так и неорганических материалов, представляет большой интерес для развития оптоэлектроники. В работе исследовано влияние вида 2D материалов на оптические, электрические свойства и соответствующие электронные уровни композитов на основе водорастворимого комплекса полианилина (ПАНИ) с полимерной сульфокислотой. В качестве 2D материалов использовали графен различной степени окисления и графеноподобные дисульфид молибдена (MoS_2) и дисульфид вольфрама (WS_2). Созданные композиты были исследованы методами электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Влияние 2D материалов на протекание электрического тока в слоях композитов показали результаты измерений электропроводности, подвижности и концентрации носителей заряда (4-х зондовый метод, эффект Холла). Установлено, что с повышением концентрации MoS_2 и WS_2 в композите происходит смена основного типа носителей заряда. Методом зондовой Кельвин-микроскопии исследован нанорельеф работы выхода в композитных слоях. Показано, что графен имеет более высокую работу выхода электрона, чем ПАНИ, поэтому создает в композите относительно глубокие электронные состояния. Применение композитов в качестве зарядо-транспортного слоя в органическом солнечном элементе привело к повышению сбора дырок из фотоактивного слоя и, как следствие, рабочих характеристик устройства. Поскольку работа выхода электрона у 2D MoS_2 и WS_2 ниже, чем у ПАНИ, то при определенной их концентрации композит проявляет амбиполярную проводимость. Такие композиты представляют интерес для применения в качестве соединительного слоя в тандемном солнечном элементе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-06423).

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КРАУН-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ВЛИЯНИЕ КАТИОНА

Закурдаева О.А.,[а] Кучкина И.О.,[а] Рудакова Т.А.,[а] Топчий М.А.,[б] Нестеров С.В.[а,в]

[а]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70,
e-mail: olzak@mail.ru
[б]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 29
[в]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва

Соединения макроциклических полиэфиров (L) с солями ЩЗМ являются прекурсорами в процессах осаждения металлоорганических соединений из паровой фазы (MOCVD)[1] и перспективны в качестве ключевых компонентов твердых электролитов[2], краун-содержащих ионных жидкостей[3] и электролитов, альтернативных литийсодержащим композициям[4]. Функциональные характеристики макроциклических комплексов, $Me^{n+}{\cdot}L{\cdot}nA^{-}$, в указанных областях определяются их поведением при нагревании, которое, в свою очередь, зависит от взаимодействия $Me^{n+}\cdots L$ и $[Me\ L]^{n+}\cdots nA^{-}$ и, соответственно, от природы всех трех компонентов. Для макроциклических комплексов систематическое исследование влияния данных факторов на термическую устойчивость в рядах гомологов практически не проводилось.

ТГА/ДСК анализ синтезированных в настоящей работе комплексов с хлоридами Ca, Sr и Ba продемонстрировал неожиданное увеличение $T_{пл}$ и термической стабильности, а также изменение механизма разложения, в ряду $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Полученные результаты в сочетании с данными ИК-спектроскопии позволили предложить механизм термической деструкции и связать наблюдаемые закономерности с увеличением силы взаимодействия $Me^{n+}\cdots O$ и $[Me{\times}L]^{n+}\cdots A^{-}$ при уменьшении размера катиона.

Литература
1. Pochekutova T.S., Khamylov V.K., Petrov, B. I., et al. Polyhedron, 2018, 145, 131.
2. Braga D., D'Agostino S., Grepioni F., et al. Dalton Transactions, 2011, 40, 4765.
3. Pawlak A.J., Dietz M.L., Separation Science and Technology, 2014, 49, 2847.
4. Tsuzuki S., Mandai T., Suzuki S., et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19, 18262.

Работа в ИСПМ РАН выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, контракт № 115060840014.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОДНОСТИ СИЛИЦЕНА НА ПОДЛОЖКАХ Cu(111) И Al(111) В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА АНОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Иваничкина К.А., Галашев А.Е.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, Академическая 20
e-mail: ivanichkina@ihte.uran.ru

Силицен – двумерный материал, аналогично графену имеет сотовую структуру с атомами кремния в узлах гексагональной элементарной ячейки. Способность кремния удерживать большое количество лития делает силицен перспективным материалом анода для литий-ионных батарей (LIB)[1].

В работе методом молекулярной динамики моделируется процесс интеркаляции и деинтеркаляции Li^+ в двухслойном силицене на подложках Cu(111) и Al(111). Оцениваются коэффициенты самодиффузии лития, внутренняя энергия систем, механическая прочность. Детальная структура силицена исследуется методом построения многогранников Вороного. Возникающие в силицене напряжения σ_{zz} ни для одной из систем не превышают предела прочности материала (~ 15 ГПа[2]).

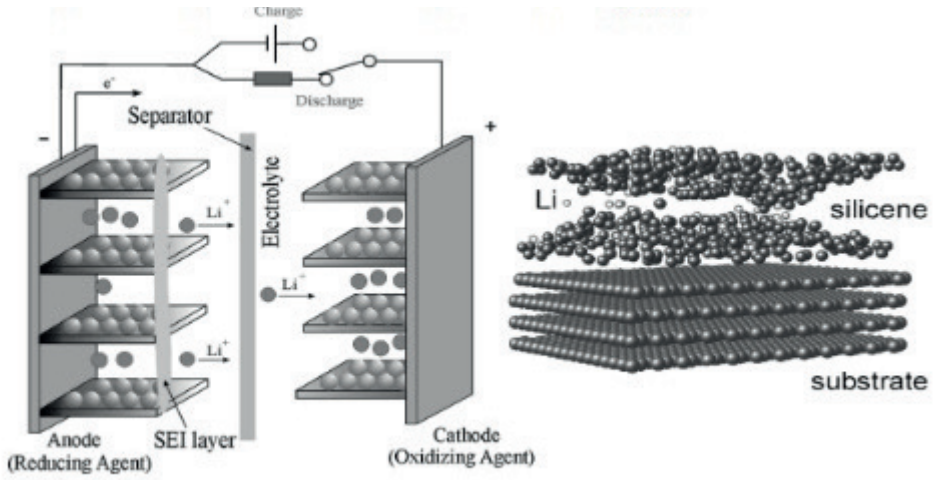


Рисунок 1. Схематичное представление принципа действия LIB (слева), моделируемая система: часть анода LIB (справа).

Литература
1. Tritsaris G., Kaxiras E., Meng Sh., Wang E. Nano Letters, 2013, 13, 2258.
2. Chavez-Castillo M. R., Rodrıguez-Mezab M.A., Meza-Montes L., RSC Advances, 2015, 5, 96052.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-13-00061.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Каленчук А.Н.,[а,б] Богдан В.И.б,[а]

[а]ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, РФ, 119991, Москва, Ленинские Горы
[б]ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 47
akalenchuk@yandex.ru

Двигатели на водородных топливных элементах являются одной из немногих экологических технологий, способных составить реальную альтернативу нефтяному топливу на транспорте. Однако, традиционные методы хранения водорода либо дороги (жидкий водород), либо имеют низкую ёмкость (сжатый водород, гидриды металлов). Принципиально иной способ хранения водорода реализуется в химических системах на основе ароматических углеводорода с ёмкостью по водороду выше 7 мас. % и способных к обратимым реакциям гидрирования-дегидрирования[1].

Проведено ранжирование активности полициклических ароматических углеводородов с разной степенью конденсации (бензол, нафталин, антрацен и бифенил, *орто- мета-* и *пара*-терфенил) и соответствующих полициклических нафтенов (циклогексан, декалин, пергидроантрацен, бициклогексил и *орто- мета-* и *пара*-изомеры пергидротерфенила) в обратимых реакциях гидрирования-дегидрирования на катализаторе Pt/C (Сибунит). Гидрирование проводили в автоклаве: бензола, бифенила и изомеров терфенила при T=180°C и P=70 атм, а нафталина и антрацена при T=280°C и P=90 атм. Реакцию дегидрирования осуществляли в проточном режиме в интервале температур T=280-340°C при объёмной скорости 1 $ч^{-1}$ и атмосферном давлении.

В докладе проводится сопоставление кинетических параметров каталитических реакций гидрирования-дегидрирования со строением ароматических субстратов.

Литература
1. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Fuel Proc. Tech., 2018, 169, 94.

Ho-, Yb-ДОПИРОВАННЫЕ ТИТАНАТЫ ВИСМУТА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Королева М.С., Пийр И.В., Истомина Е.И., Назарова Л.Ю.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Сыктывкар, Первомайская 48,
e-mail: marikorolevas@gmail.com

Исследование соединений со структурой пирохлора, допированных редкоземельными элементами, вызывает интерес как с точки зрения диэлектрических, так и фотолюминесцентных свойств. В работе были получены Ho- и Yb-содержащие титанаты висмута $Bi_{1.5}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (x = 0.25; 0.50) и $Bi_{1.3}M_{0.5}Ti_2O_{7-\delta}$ (M – Ho, Yb) методом сжигания органо-неорганических прекурсоров. Методами РФА (SHIMADZU XRD-6000) и СЭМ (TESCAN VEGA 3 SBU) показано, что образцы $Bi_{1.5}M_{0.25}Ti_2O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.3}M_{0.5}Ti_2O_{7-\delta}$ (M – Ho, Yb) однофазны и соответствуют структуре типа пирохлора (*Fd-3m*). Моделирование рентгенограмм по методу Ритвельда показало, что атомы Ho и Yb преимущественно распределяются в позициях висмута. Этот факт так же следует из величин ионных радиусов атомов ($r(Bi^{3+})$ = 1.17 Å, $r(Ho^{3+})$ = 1.015 Å, $r(Yb^{3+})$ = 0.985 Å с КЧ = 8; $r(Ti^{4+})$ = 0.605 Å с КЧ = 6)1. Электрические свойства образцов были исследованы методом импедансной-спектроскопии (анализатор иммитанса Е7-28) на воздухе, в кислороде и влажной атмосфере (25-107 Гц, 25-750 °C). Температурные зависимости проводимости подчиняются закону Аррениуса с E_a 0.1-0.2 эВ (T < 350 °C) и 1.3-1.5 эВ (400 ≤ T (°C) ≤ 750). Таким образом, проводимость образцов обусловлена различными носителями заряда. По результатам температурно-программируемого изотопного обмена с $C^{18}O_2$ для допированных титанатов висмута активация кислородного транспорта начинается с 300-350 °C[2]. Полученные образцы являются смешанными проводниками. Диэлектрические характеристики образцов близки между собой и варьируются в областях 90 ≤ ε' ≤ 105 (25-750 °C); 0.002 ≤ tanδ ≤ 0.003 (25-200 °C); ТСС = -100-(-200) ppm/°C (25-400 °C) при 1 MHz.

Литература
1. Shannon R.D. Acta Cryst., 1976, A32, 751.
2. Krasnov A.G., Piir I.V., Koroleva M.S., Sekushin N.A., Ryabkov Y.I., Piskaykina M.M., Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Pelipenko V.V., Eremeev N.F. Solid State Ionics, 2017, 302, 118.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00642 А. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

РАСТВОРИМОСТЬ ФТОРИДОВ АКТИНИДОВ В КАНДИДАТНОЙ ТОПЛИВНОЙ СОЛИ LiF-NaF-KF (FLiNaK) ЖИДКОСОЛЕВОГО ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

Лизин А.А., Томилин С. В., Пономарёв Л. И.

Акционерное общество «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе 9, e-mail:lizin@niiar.ru

Обсуждается выбор несущей соли для жидкосолевого реактора (ЖСР). Особое внимание уделено растворимости PuF_3, UF_4 и AmF_3 в солевой эвтектической системе 46.5LiF-11.5NaF-42KF (FLiNaK), которая рассматривается для ЖСР с быстрым спектром нейтронов с уран-плутониевым топливным циклом[1, 2] и реактора-дожигателя минорных актинидов[3].

Методом изотермического насыщения расплава FLiNaK экспериментально установлены величины растворимости индивидуальных фторидов актинидов, а также совместная растворимость PuF_3 и UF_4 при 550-700°C. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Растворимость фторидов актинидов в солевой системе FLiNaK

Температура, °C	Индивидуальная растворимость, мольн.%			Совместная растворимость, мольн.%		
	AmF_3	PuF_3	UF_4	PuF_3	UF_4	$\sum(PuF_3 + UF_4)$
550	24,5±1,2	6,1±0,6	15,3±0,8	1,2±0,1	1,8±0,1	3,0
600	34,7±1,7	11,1±1,1	24,6±1,2	2,9±0,3	3,5±0,5	6,4
650	44,8±2,2	21,3±2,1	34,8±1,7	13,2±1,6	11,0±1,6	24,2
700	24,5±1,2	32,8±3,3	44,7±2,2	19,1±2,3	17,3±2,6	36,4

Высокая растворимость фторидов актинидов в солевой системе FLiNaK в сочетании с ее другими физическими и химическими характеристиками позволяет рассматривать ее как одну из перспективных для жидкосолевого реактора.

Литература
1. Degtyarev A.M., Ponomarev L.I. Atomic Energy, 2012, 112, 451.
2. Degtyarev, A., Myasnikov, A., Ponomarev, L., Progress in Nuclear Energy , 2015, 82, 33.
3. Degtyarev A.M., Kolyaskin O.E. et al, Atomic Energy, 2013, 114, 225

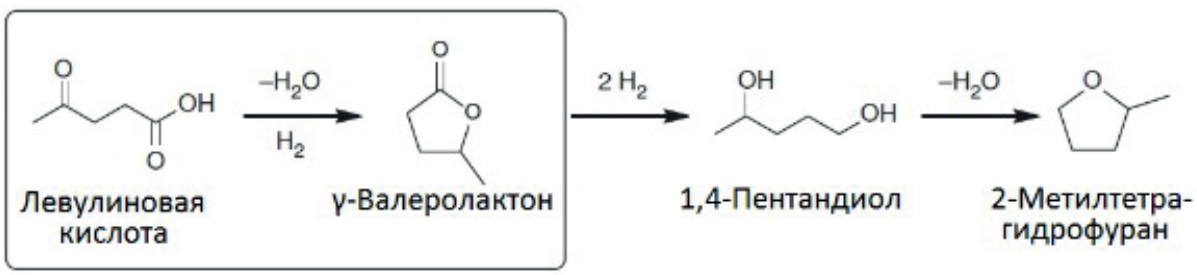
Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации «Росатом».

ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА И ЦЕОЛИТОВ

Матвеева В.Г., Абусуек Д.А., Проценко И.И., Григорьев М.Е., Михайлов С.П., Никошвили Л.Ж., , Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет,
170026, Тверь, наб. А.Никитина 22,
e-mail: matveeva@science.tver.ru

Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты (ЛК) с образованием гамма-валеролактона (ГВЛ) является одной из наиболее перспективных реакций для трансформации лигноцеллюлозной биомассы в продукты тонкого органического синтеза и жидкие транспортные топлива. ЛК может быть трансформирована в 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ). 2-МТГФ допустимо смешивать до 70% с бензином без нанесения вреда двигателям внутреннего сгорания, и при этом достигается аналогичный пробег. Существует возможность прямого преобразования ЛК в 2-МТГФ, однако улучшенные выходы продукта могут быть достигнуты путем косвенных маршрутов, которые протекают через производство ГВЛ в



качестве промежуточного вещества.

В настоящее время для гидрирования ЛК используются различные катализаторы на основе благородных металлов, нанесенных на органические и неорганические носители. Наиболее высокие выходы ГВЛ могут быть достигнуты с использованием Ru-содержащих катализаторов, например, 5%-Ru/C.

В рамках данной работы был синтезирован ряд катализаторов на основе наночастиц Ru и RuO_2, импрегнированных в матрицу сверхсшитого полистирола (СПС), а также цеолита ZSM-5, при варьировании содержания металла и способа восстановления. Полученные катализаторы протестированы в реакции селективного гидрирования ЛК. Обнаружено, что катализаторы 5%-Ru/СПС и 3%-Ru/ZSM-5 позволяют проводить гидрирование ЛК в водной среде с достижением высоких выходов ГВЛ (не менее 99%) и могут составить конкуренцию катализатору 5%-Ru/C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-58-80008.

РАДИАЦИОННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КРАУН-СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТОВ: РОЛЬ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Нестеров С.В.,[а,б] Закурдаева О.А.,[а] Соколова Н.А.,[в] Фельдман В.И.[б]

[а]Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии Наук, 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70,
e-mail: neste@ispm.ru
[б]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,119991, Москва
[в]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук, Ленинский проспект, 47, 119991, Москва

Создание эффективных радиационно-стойких экстракционных композиций для селективного извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов является одним из вызовов для современной ядерной технологии[1].

Рассмотрены основные сценарии радиационной деструкции макроциклического компонента экстракционной системы на основе краун-эфиров (КЭ), которые зависят от механизма межфазного переноса катионов металла[2] (Me^{n+}). В первом случае, при экстракции радионуклидов растворами КЭ в традиционных растворителях или гидрофобных ионных жидкостях, в органической фазе накапливается и подвергается радиолизу нейтральный комплекс $КЭ{\cdot}Me^{n+}{\cdot}(NO_3^-)_n$. В втором случае, при использовании гидрофильной ИЖ, перенос Me^{n+} в экстрагент происходит по катионообменному механизму. В результате ионизирующее излучение воздействует на макроциклический катион $КЭ{\cdot}Me^{n+}$ и противоион (A^-), роль которого играет анион ИЖ[3] (например, PF_6^-, NTf_2^- и т. д.). В третьем случае, при отсутствии в органической фазе существенных количеств Me^{n+}, макроциклический компонент представляет собой комплекс $H_3O^+{\cdot}КЭ{\cdot}A^-$, природа аниона A^- в котором может варьироваться. Механизм радиолиза макроциклического компонента во всех рассмотренных ситуациях существенно отличается от принятых в настоящее время концепций радиационной деструкции растворов КЭ, не учитывающих реальный химический состав экстракционной системы.

Литература
1. Нестеров С.В. Успехи химии, 2000, 69, 840.
2. Hawkins C.A., Garvey S.L., Dietz M.L. Sep. Purif. Technol., 2012, 89, 31.
3. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Sokolova N.A., et al. J. Phys. Chem. B, 2018, 122, 1992.

Работа в ИСПМ РАН выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, контракт № 115060840014.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Козлов С.С., Шевалеевский О.И.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук,
119334, Москва, улица Косыгина 4,
e-mail: anickolskaya@mail.ru

В последнее десятилетие многочисленные исследования в области солнечной энергетики направлены на создание перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) на основе гибридных органо-неорганических материалов, таких как $CH_3NH_3PbX_3$ ($X = Cl^-$, Br^- или I^-), которые позволяют достичь высоких КПД при дешевой технологии изготовления[1,2]. Однако вопрос работы ПСЭ при низких и средних уровнях солнечной радиации изучен недостаточно подробно, тогда как данная проблема имеет первостепенное значение в реальных условиях эксплуатации солнечных элементов, особенно в средних и северных широтах Российской Федерации. В данной работе нами были разработаны физико-химические методы оптимизации структурных параметров ПСЭ, которые позволили улучшить КПД при низких интенсивностях освещения.

Сконструирована и исследована серия образцов ПСЭ вида стекло/FTO/TiO_2/$CH_3NH_3PbI_3$/Spiro-MeOTAD/Au, для которых при разных интенсивностях освещения (10-1000 Вт/м^2) были исследованы основные фотоэлектрические характеристики и проведены измерения методом импедансной спектроскопии. Была изучена взаимосвязь эффективности ПСЭ со следующими параметрами: 1). Соотношение структурных фаз анатаза и рутила в мезопористом слое TiO_2; 2) Наличие буферного слоя на границе раздела TiO_2/перовскит, предотвращающего рекомбинационные процессы; 3). Уровень допирования перовскита ионами калия.

Полученные данные показали существенное влияние указанных факторов на КПД ПСЭ. Установлено, что наличие буферного слоя на границе раздела TiO_2/перовскит в ПСЭ позволяет увеличить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую при низких интенсивностях освещения.

Литература
1. Jean J., Brown P.R., Jaffe R.L., Buonassisi T., Bulovic V. Energy Environ. Sci., 2015, 8, 1200.
2. Ansaria M.I.H., Qurashib A., Nazeeruddin M.K. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 2018, 35, 1.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-19-01776).

МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАНОТРУБКИ TiO_2-B ЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Опра Д.П., Гнеденков С.В., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока 159д,
e-mail: dp.opra@gmail.com

Стремительные темпы развития целого ряда высокотехнологичных направлений, таких как гибридный и электрический автотранспорт, возобновляемые источники энергии, сфера бесперебойного энергообеспечения и т.п., диктуют необходимость ускоренной модернизации современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Одним из ключевых препятствий на пути масштабного применения традиционных ЛИА на основе углеродного анода в данных областях являются их ограниченные эксплуатационные параметры (а именно, низкая скорость заряда, узкий интервал рабочих температур и недостаточная безопасность). Перспективной заменой углеродному аноду являются соединения титана (в основном $Li_4Ti_5O_{12}$ и TiO_2-B), обладающие потенциалом около 1.5 В отн. Li/Li^+ и повышенной устойчивостью структуры при циклировании. Вместе с тем, титанат лития характеризуется невысокой удельной емкостью (175 мА·ч/г), в связи с чем в последнее время все больше внимания со стороны исследователей уделяется диоксиду титана в кристаллической модификации бронз (β-фаза TiO_2 или TiO_2-B), теоретическая емкость которого составляет 335 мА·ч/г. Важным обстоятельством, отличающим β-фазу от других полиморфных модификаций диоксида титана, является то, что внедрение ионов лития осуществляется по принципу псевдоемкости и не ограничивается твердотельной диффузией. К сожалению, использованию TiO_2-B в качестве анода ЛИА препятствует большая ширина запрещенной зоны (3.0–3.2 эВ), результатом чего является его низкая электропроводность (~10^{-12} См/см). Исследования последних лет посвящены разработке способов, позволяющих улучшить электронные свойства TiO_2-B, и одним из наиболее перспективных путей является объединение подходов основанных на управлении морфологией и введении примесей в структуру.

В рамках данной проблематики, в настоящем докладе будут представлены результаты легирования ванадием мезоструктурированных нанотрубок TiO_2-B, продемонстрирована взаимосвязь между содержанием допанта и электрохимическими свойствами материалов, обсуждены особенности гетеровалентного катионного замещения в структуре TiO_2-B.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-73-10017.

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

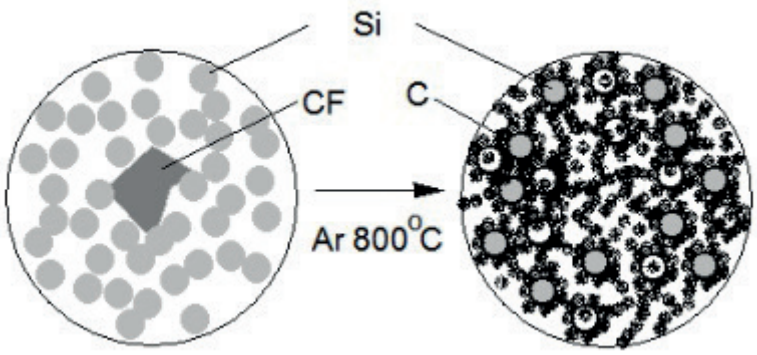
Парфеньева А.В., Астрова Е.В., Улин В.П., Румянцев А.М.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Политехническая улица 26,
e-mail: cheal@mail.ioffe.ru

Предлагается новый простой способ карбонизации нанокремния путем взаимодействия его с полимерным монофторидом углерода $(CF_x)_n$ [1]. Процесс включает компрессию смеси нанопорошка Si с фторуглеродом и последующий отжиг полученной таблетки в инертной атмосфере. В ходе отжига происходит диспропорционирование фторуглерода с образованием летучих фторидов углерода, взаимодействующих с частицами кремния. Суммарная реакция может быть записана как

$$4.88CF_{0.82} + Si = SiF_4 + 4.88C$$

Развивающиеся в смеси гетерогенные реакции имеют экзотермический характер и приводят к практически полному восстановлению углерода из его фторидов. При этом прореагировавшая часть кремния удаляется в виде газообразного SiF_4, что увеличивает общую пористость таблетки. Поскольку реакции протекают на поверхности кремниевых частиц, вокруг каждой из них возникает углеродная оболочка, а при достаточном количестве выделившегося углерода происходит формирование в материале связанной токопроводящей сетки.



Определены плотность, пористость, структура и удельное сопротивление полученного нанокомпозита в зависимости от состава исходной смеси. Проведены исследования электрохимических характеристик отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, изготовленных из этого материала.

Литература
1. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. С. 377-404.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Пимерзин А.А.,[а] Веревкин С.П.,[а,б] Пимерзин Ал.А.[а]

[а] *Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*
e-mail: pimerzin.aa@samgtu.ru
[б] *Институт химии, Университет г Росток, Германия*

Бурное развитие возобновляемой энергетики создает серьезные предпосылки к постепенному замещению традиционных энергоносителей возобновляемой энергией (ВЭ). Перспективы использования альтернативных источников энергии непосредственно связаны с поиском эффективных способов накопления, хранения и высвобождения ВЭ. Успешное решение этой проблемы диктует применение нового энергоносителя – водорода. Одной из наиболее эффективных технологий хранения и последующего использования ВЭ является применение органических соединений, способных аккумулировать водород, обратимо образуя с ним химические связи. Таким образом, цикл «аккумулирование – генерирование водорода», реализуемый с помощью органических жидких носителей водорода (ЖНВ), может повторяться многократно.

В качестве перспективных органических ЖНВ хорошо зарекомендовали себя ароматические соединения и азотсодержащие гетероциклы. Как правило, химические реакции гидрирования-дегидрирования (ГИД-ДГИД) для этих классов соединений являются обратимыми и протекают в присутствии катализаторов. Очевидно, что выбор предпочтительных ЖНВ должен основываться на термодинамическом анализе системы, состоящей из двух форм субстратов – насыщенной и ненасыщенной водородом.

В настоящей работе обобщены результаты исследований термодинамики и кинетики реакций ГИД-ДГИД ароматических и азотсодержащих соединений, выполненных в лаборатории перспективных технологий Самарского государственного технического университета и литературные данные из этой области. Информация по химическому равновесию реакций гидрирования-дегидрирования сопоставлена с надежными термохимическими сведениями и теоретическими расчетами с применением композитных квантово-химических методов. Показана хорошая согласованность результатов. Выработаны надежные подходы прогнозирования термодинамических характеристик реакций ГИД-ДГИД неизученных соединений, представляющих интерес в качестве перспективных ЖНВ. Полученные результаты обсуждены с точки зрения концепции «структура-свойство».

Исследования выполнены при поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 9 апреля 2009, грант 14.Z50.31.0038

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ВОЛОКСИДАЦИИ НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Потапов А.М.[а,б], Мазанников М.В.[а], Зайков Ю.П.[а]

[а]ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, e-mail: A.Potapov_50@mail.ru
[б]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

В настоящее время разрабатывается новое, нитридное ядерное топливо, которое в перспективе должно заменить используемое сейчас оксидное топливо. Вероятный состав нитридного топлива может быть, например, 0.85UN+0.15PuN или 0.8UN+0.2PuN. Одновременно разрабаты-вается технология переработки этого отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ). Одной из вероятных первых стадий переработки может быть волоксидация, т.е. окисление ОЯТ воздухом, кислородом, озоном или другими агентами с целью переведения ОЯТ в оксидную форму.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирова-ние волоксидации нитридного ОЯТ.

С использованием программного пакет HSC Chemistry 9.6, выполнено термодинамическое моделирование процесса волоксидации нитридного ОЯТ различного состава в зависимости от температуры и состава окислителя. Результаты показаны на Рис. 1.

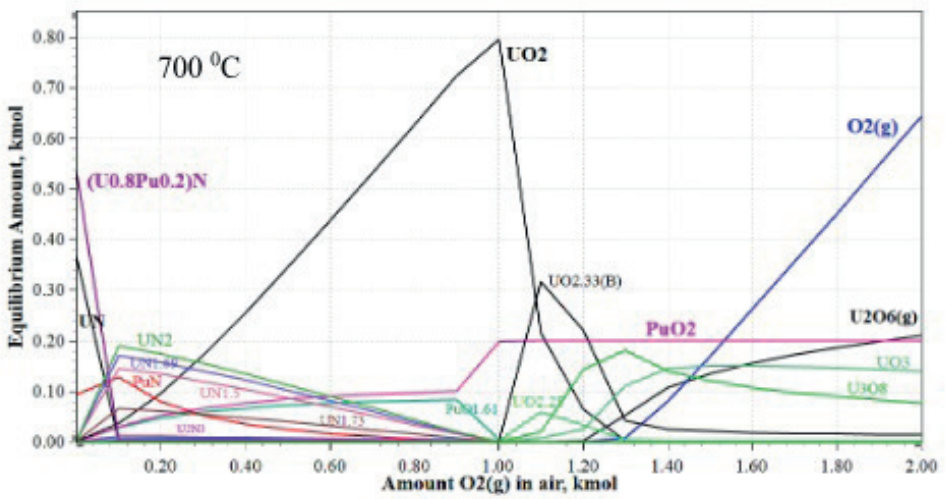


Рисунок 1. Равновесный состав нитридного ОЯТ при его окислении воздухом

Моделирование выявило, что продукты волоксидации имеют слож-ный состав, который зависит от количества окислителя. Моделирование позволяет подобрать оптимальные условия (температуру, количество и состав окислителя) процесса.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

Потемкин Д.И., Рогожников В.Н., Снытников П.В., Собянин В.А.

Институт катализа СО РАН, 630090 г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, potema@catalysis.ru

Несмотря на рост производства и потребления энергии за счет возобновляемых ресурсов, активному распространению и внедрению различных соответствующих устройств генерации и аккумулирования энергии, прогнозируется, что еще на многие десятилетия ископаемые ресурсы (в первую очередь нефть и природный газ) будут составлять основу мирового энергопотребления. Увеличение эффективности использования углеводородного сырья при улучшении эксплуатационных характеристик (немаловажный фактор для конечного потребителя) связывается с применением топливных элементов и технологий хранения водорода для нужд распределенной энергетики.

Одна из ниш применения электрохимических генераторов на основе топливных элементов киловаттного класса с углеводородным топливным процессором - это основное или резервное энергоснабжение как стационарных, так и мобильных объектов, востребованных в отдаленных регионах Российской Федерации - Арктики и Дальнего Востока. По сравнению с термоэлектрическими, бензиновыми и дизель - генераторами, электрохимические генераторы, при сравнимых массогабаритных характеристиках, имеют значительно более высокий КПД, низкий уровень шума, не требуют обслуживания в течение длительного периода.

В работе будут рассмотрены последние достижения в разработке каталитических процессов парциального окисления, паровой, автотермической конверсии жидких и газообразных углеводородов, которые являются эффективными методами получения синтез-газа или водород-содержащего газа для использования в топливных элементах. Катализаторы, нанесенные на композитные сотовые носители (металлический каркас из фехралевой сетки с оксидным поверхностным слоем), обеспечивают контролируемые условия реакции по всему объему реактора. Являясь его структурным элементом, они обеспечивает эффективный тепломассоперенос, низкое газодинамическое сопротивление и высокую производительность, что позволяет снизить количество катализатора на единицу объема реактора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710088-0)

ТРАНСМУТАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНЕЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО СТАБИЛЬНОГО РУТЕНИЯ

Ротманов К.В.,[а] Тарасов В.А.,[а] Романов Е.Г.,[а] Козарь А.А.,[б] Перетрухин В.Ф.[б]

[а] АО "Государственный научный центр- Научно-исследовательский институт атомных реакторов", 433510, Ульяновская область, Димитровград, Западное шоссе, 9, e-mail: kvrotmanov@niiar.ru

[б] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

Долгоживущий нуклид ^{99}Tc накапливается в значительных количествах в топливе атомных электростанций. Наиболее перспективным способом обезвреживания изотопа ^{99}Tc является его трансмутация в короткоживущие и стабильные изотопы рутения, родия и палладия под действием нейтронного облучения. Трансмутация технеция может быть организована так, что превратит радиоактивный отход ^{99}Tc в ценный продукт – искусственный стабильный рутений.

Обобщены данные по разработке технологии получения искусственного стабильного рутения путем нейтронной трансмутации технеция. Рассчитаны основные параметры технологии: необходимые плотность потока и спектр нейтронов, требования к предварительной очистке технеция от актинидов и последующей очистке рутения от технеция, минимально допустимые и оптимальные выгорания. Проведено облучение металлической фольги технеция в потоках тепловых нейтронов плотностью $(0{,}68 \div 1{,}14) \times 10^{15}$ см$^{-2}$. с$^{-1}$. Получены облученные образцы металлического технеция со степенью выгорания (по данным эмиссионного спектрального и спектрофотометрического анализов) 19%, 45% и 70% ^{99}Tc. Разработаны две различные схемы химической переработки облученных технециевых мишеней, представляющих собой сплавы Tc- Ru. Схемы состоят из процессов растворения облученных технециевых мишеней, разделения и аффинажа технеция и рутения, и получения искусственного металлического рутения. В первой из них в качестве окислителя при растворении облученных образцов использовался периодат калия. Во второй схеме использовали окислительное растворение сплава Tc-Ru с озоном с использованием катионов-катализаторов (Ag(II) , Co(III)). Достигнутый суммарный коэффициент очистки рутения от технеция составил $(3 \div 5) \times 10^{12}$. После распада осколочного ^{106}Ru через 8-10 лет выдержки после облучения полученный искусственный рутений пригоден к использованию без ограничений.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕПРОЦЕССИНГА ОЯТ

Тананаев И.Г.[а,б,в], Колупаев Д.Н.[а], Мясоедов Б.Ф.[в], Цивадзе А.Ю.[в]

[а] ФГУП «ПО «Маяк», 456790, Озёрск Челябинской области, ул. Ленина, 31
[б] Дальневосточный федеральный университет, 690091, Владивосток, ул. Суханова, 8
e-mail: TananaevIG@dvfu.ru
[в] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31-4

Активное развитие ядерных технологий – глобальная тенденция, связанная с обеспечением устойчивого развития мирового сообщества. Предложенная в РФ концепция повторного использования урана и плутония в атомной энергетике основана на разработанной технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с последующим удалением и окончательным захоронением радиоактивных отходов (РАО). Вызовами XXI века является поиск новых и оптимизация современных технологий рециклинга ОЯТ широкой номенклатуры с повышением объема его переработки, окончательная утилизация накопленных РАО с извлечением из них ценных компонентов. Большое внимание уделяется развитию низкокислотной технологии переработки ОЯТ с применением Fe(III); КАРБЭКС-процесс, основанный на растворении переработки уран-оксидного и МОКС-топлива в карбонатных средах. Произошла модернизация на ПО «Маяк». Осуществляется оптимизация процессов переработки дефектного и неперерабатываемого ОЯТ энергетических, транспортных, исследовательских реакторов, критических и подкритических стендов, наземных стендов-прототипов судовых и космических энергетических установок. Выполнен вывоз и переработка ОТВС ОЯТ РБМК и БН-МОКС. Реконструирован бассейн-хранилище для приема длинномерных отечественных и зарубежных сборок. Впервые в мире создан стенд по разделке и пеналированию сборок ОЯТ АМБ. Создаются новые технологии переработки сложных композиций (UZr, UN, UC). Расширяется номенклатура целевых радионуклидов из состава ВАО с последующей реализацией на рынках. Решаются экологические проблемы запрещения выбросов в открытую гидросферу. Разработана технология концентрирования и разделения благородных радиоактивных газов. Завершено строительство печи для остекловывания текущих и накопленных при выполнении оборонных программ ВАО. Испытана технология отверждения ВАО в боросиликатное стекло. Проработан вариант извлечения фракции цезий-стронций ВАО, не требующей глубинного захоронения. Рассматриваются перспективных и альтернативные технологии иммобилизации радиоактивных отходов в передовые твердые матрицы, например, «холодную керамику» $KMgPO_4$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Яновский Л.С.,[а,б] Лемперт Д.Б.,[б] Разносчикова В.В.,[б] Аверькова И.С.,[б] Байков А.В.,[а,б] Кислов М.Б., [б] Жолудев А.Ф.[б]

[а]ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», г. Москва, Авиамоторная ул. д. 2
e-mail: lsyanovskiy@ciam.ru
[б]ФГБУН ИПХФ РАН, г. Черноголовка, М.О., просп. ак. Семенова, д. 1

Для высокоскоростных летательных аппаратов (ЛА), совершающих полет в земной атмосфере, наиболее перспективными двигателями являются прямоточные воздушно – реактивные двигатели (ПВРД). При этом большой интерес вызывает использование в этих двигателях твердого топлива, которое имеет более высокие эксплуатационные показатели по сравнению с жидкими. В докладе излагается сравнительный анализ возможностей различных видов топлива, которые могут использоваться в ЛА с ПВРД. В качестве критерия эффективности топлива, рассматриваются не его отдельные характеристики, а летно-технические характеристики (ЛТХ) летательного аппарата на котором используется рассматриваемое топливо. Лучшим считается топливо, которое обеспечивает достижение наивысших ЛТХ для ЛА выполняющего конкретное полетное задание. Для анализа ЛТХ применяется комплексная математическая модель, включающая в себя математические модели ЛА, его двигателя и топлива. Расчет ЛТХ производится для полета ЛА по типовой траектории.

С целью повышения энергетических возможностей твердого топлива в его составе стремятся, по возможности, увеличить количество горючих компонентов и снизить количество окислителя, используемого в топливе. В результате, такое топливо горит в условиях дефицита тепловой энергии. Поэтому в качестве окислителя желательно использование соединений, которые могли бы одновременно являться источниками тепла и кислорода. Для этих целей рассматривается применение полиазотистых соединений с высокой энтальпией образования. В докладе приводятся сведения по новым видам полиазотистых соединений и дается их характеристика с точки зрения возможного применения в топливе ЛА. Показано, что на основе полиазотистых соединений возможно создание «зеленых» топлив, которые имеют приемлемые для использования в ЛА энергетические характеристики и не наносят ущерба окружающей среде.

SYNTHESIS AND STUDY OF CATALYTICALLY ACTIVE SOL-GEL-DERIVED SiO_2@Pt/Pd COMPOSITES

Gubanova N.N.,[a,b] Matveev V.A.,[a] Shilova O.A.[b,c],
Ivanova A.G.,[b] Frank-Kamenetskaya O.V.[d]

[a]*Petersburg Nuclear Physics Institute of National Research Centre "Kurchatov Institute", Orlova rocsha 1, Gatchina, 188300, Russia, e-mail: gubanova_nn@pnpi.nrcki.ru*
[b]*Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 199034, Russia*
[c]*Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, 197376, Russia*
[d]*Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034, Russia*

One of the promising ways of research is the synthesis of catalysts of metal nanoparticles of mixed composition, which include various noble metals, particularly Pt/Pd bimetallic nanoparticles. Different methods of synthesis allow one to acquire nanoparticles of different structures: "core-shell", alloy with intermetallic compound or cluster-in-cluster, mixture of individual crystallites[1]. The sol-gel synthesis is one of many methods used to generation of Pt/Pd bimetallic nanoparticles[2]. This method used to acquire platinum and palladium catalysts for gas sensors and electrochemical devices.

In this work presents the results of a study of the structure of xerogels and thin films prepared from silica sols containing platinum and palladium compounds by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). It was determined that nanoparticles consist of the crystallites with a common bimetallic Pt/Pd lattice. The size of crystallites formed in xerogels is 10-18 nm and of the ones formed in films is 5-6 nm. The possibility of the formation of colloidal crystals and mesocrystals is discussed.

Optimal ratios of platinum and palladium in SiO_2@Pt/Pd@C sol-gel-derived composites, which providing maximum catalytic activity as catalyst layers in hydrogen-air solid-polymer fuel cells were found.

References
1. G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, R. Prakash Dwivedi, Z.A. Alothman, G.T. Mola, Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: a review. J. King Saud Univ. Sci. (2017). https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012.
2. Gubanova N.N., Matveev V.A., Shilova O.A., J. of Sol-Gel Science and Technology, 2019, https://doi.org/10.1007/s10971-019-04971-y.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ SUBSTITUTED WITH NONMETALS

Levina A.A.,[a] Michailovskaya Z.A.,[a] Klimova A.V., [a] Buyanova E.S,[a] Petrova S.A.,[b]

[a]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Mira street 19, Ekaterinburg, 620002, Russia, e-mail: anastasia.levina@urfu.ru
[b]Institute of Metallurgy, Ural Brunch of Russian Academy of Sciences, Amundsena street 101, Yekaterinburg, 620016, Russia

The present work is devoted to the synthesis and investigation of properties and structure of S-,P-and Sb- substituted bismuth molybdate $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$. The $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ has unique structure what contains columns $[Bi_{12}O_{14}]_n$, $[MoO_m]$ polyhedra and isolated Bi ions and shows one-dimensional oxygen-ionic conductivity at mediate temperatures. The $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ -based solid solutions crystallizes in monoclinic symmetry at the temperatures above ~310°C, or it has triclinic distortion below this temperature. Substitution in $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ can be realized by doping molybdenum or isolated bismuth positions resulting to the formula $Bi_{26-2x}Me_{2x}Mo_{10}O_{69-d}$ or $Bi_{26}Mo_{10-2y}Me_{2y}O_{69-d}$.In this work the solid solutions $Bi_{26}Mo_{10-2y}S_{2y}O_{34.5}$, $Bi_{26}Mo_{10-2y}P_{2y}O_{34.5-d}$ and $Bi_{26}Mo1_{0-2y}Sb_{2y}O_{34.5-d}$ were investigated. The complex oxide samples have been synthesized using conventional solid state method from metal oxides, and $(NH_4)_2SO_4$ /Sb_2O_3/$(NH_4)_2HPO_4$. The phase composition was defined by XRPD. The dopant concentration homogeneity ranges were determined to be y=0.6-0.7 for all dopants. The ranges of stabilization of the monoclinic form is observed at y>0.4. The IR FT spetroscopy and Rietveld full profile structure refinement at XRPD data showed substitution of Mo by S, P and Sb and forming SO_4 and PO_4 groups. The laser diffraction and SEM were used for investigation of morphology of powder samples. The geometrical sizes of particles lie in the range of 1-10 μm in powder samples and 50-100 μm in dense ceramic samples. Porosity of samples was examd by hydrostatic weighting and was determined to be less then 5%. Electrical conductivity has been studied using impedance spectroscopy method. The impedance measurements were carrying out in the range of 523-1123 K over the respective frequency ranges 3 MHz to 10 Hz with two Pt electrodes. For analysis of impedance plots the equivalent electrical circuits method was used Zview. According to the results of the impedance measurements the temperature and concentration curves of electrical conductivity were plotted. The maximum of conductivity is ~10^{-2} S×cm^{-1} at 973K and ~10^{-4} S×cm^{-1} at 623K As a result $Bi_{26}Mo_{10-2y}(S/P/Sb)_{2y}O_{34.5}$ family can be recommended as a high ionic conductive material.

This work was supported RFBR, project №18-33-00921.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА КВАЗИУМЯГЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ НАКИПИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

Александров Р.А., Ананьева Е.А., Липанова Н.В., Тишин А.А., Феклистов Д.Ю.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское шоссе 31,
e-mail: RAAleksandrov1@mephi.ru

При использовании воды в теплоэнергетике процесс образования осадков карбоната кальция является основным при формировании накипи, оказывающей негативное влияние на работу теплообменников.

Целью настоящей работы явилось исследование процессов мембранной и реагентной обработки воды, позволяющих практически не снижая жесткость воды уменьшить образование накипи на стенках теплообменников[1].

В процессе работы исследованы способы обработки воды с применением микрофильтрационных мембран и активирующих добавок, таких как соединения трехвалентного железа и гидрокарбоната натрия, способствующих кристаллизации солей жесткости (кальцита) в форме арагонита и уменьшению образования накипи. Исследования по воздействию микрофильтрации и активирующих добавок на процесс образования накипи и на форму кристаллов солей жесткости свидетельствуют о том, что микрофильтрация и реагентная обработка не приводят к изменению жесткости воды, но последующее нагревание этой воды практически не приводит к образованию накипи. Обнаруженный эффект, получивший название «квазиумягчения», ранее был отмечен и при фильтрации через полимер с пространственно-глобулярной структурой (ПГС)[2] и объясняется тем, что в результате микрофильтрации, а также реагентной обработки, создаются условия для формирования кристаллов игольчатого арагонита, имеющего плохую адгезию к подложке, слабое сцепление между собой и способного длительное время находиться в растворе[3]. В этом случае, содержащиеся в воде соли жесткости, не образуют плотные отложения на трубах теплообменников.

Литература
1. Ananeva E.A., Feklistov D.Y. Investigation of application possibility of quasi-softening for scale formation decrease //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 751. – №. 1. – С. 012037.
2. Фридкин А. М., Гребенщиков Н. Р., Сафин В. М. и др. // Вода и экология: проблемы и решения. 2004. №3. С. 22-28.
3. Mosin O., Ignatov I. // Nanotechnology Research and Practice, 2014. V. 4. № 4, P. 187-200.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛЛИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Антипинская Е.А.,[а] Политов Б.В.,[б] Сунцов А.Ю.,[б] Маршеня С.Н.[б]

[а]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, улица Мира, 19, e-mail: elizaveta971997@gmail.com*
[б]*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990, Екатеринбург, улица Первомайская, 91*

Среди актуальных вопросов современной энергетики стабильно сохраняет ведущие позиции проблема экологичного получения и эффективной аккумуляции электричества. Одним из ведущих направлений в рамках развития данной тематики является создание материалов, обладающих оптимальными характеристиками для функциональных составляющих среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ).

Так на сегодняшний день перовскитоподобные кобальтиты на основе $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ вследствие исключительно высоких значений ионной и электронной проводимости представляют большой исследовательский интерес как катодные материалы. Однако высокие значения коэффициентов термического расширения, обусловленные, в том числе, широким диапазоном кислородной нестехиометрии, накладывают ограничения на практическое применение данных соединений. Эффективным методом, позволяющим варьировать функциональные свойства материалов, является введение в кристаллическую структуру других катионов. Целью настоящего исследования являлось изучение влияния небольших добавок галлия, в кобальтовую подрешетку на термическое расширение, а также основные физико-химические свойства $PrBaCo_2O_{6-\delta}$.

Было показано, что образование твердых растворов в системе $PrBaCo_{2-x}Ga_xO_{6-\delta}$ происходит при концентрации галлия не более 12.5 ат. % на кобальтовую подрешетку. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализов подтверждено вхождение галлия в решетку $PrBaCo_2O_{6-\delta}$. При этом существенно возрастает плотность оксидной керамики, а также уменьшается магнитный момент образцов. Термогравиметрические измерения показали уменьшение содержания кислорода в $PrBaCo_{2-x}Ga_xO_{6-\delta}$ с возрастанием x. Дилатометрические эксперименты не выявили значимых изменений термического расширения оксидов, однако их электропроводность значительно увеличилась, что открывает перспективы дальнейшего изучения материалов $PrBaCo_{2-x}Ga_xO_{6-\delta}$ в качестве катодов СТ ТОТЭ.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Ахмедов М.А.,[а,б] Хидиров Ш.Ш.[а]

[а]ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет,
367000, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43 а,
e-mail: ama.mag@mag.ru
[б]ДНЦ РАН, Аналитический центр коллективного пользования,
367001, Россия, Республика Дагестан, Махачкала ул. М. Гаджиева, 45

Исследование электродных реакций в растворах метансульфокислоты и способы её получения, имеют большое практическое значение в процессе получения различных веществ и современных материалов[1-4]. В данной работе исследованы электродные процессы в растворе метансульфокислоты на гладком Pt-электроде в широкой области анодных потенциалов и в присутствии органических веществ: этанола (рис.1), гексанола-1 и целлюлозы.

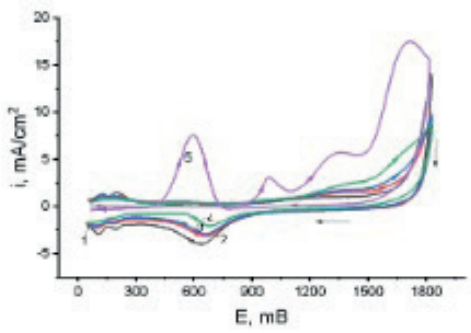


Рисунок 1. ЦВА гладкого Pt-электрода в 1.0 М растворе МСК (1)
и в присутствии этанола, М: 0,0001 (2); 0,001 (3); 0,01 (4); 0,1 (5).

Установлено, что окисление этанола в области катодной развертке потенциалов 400-760 мВ связано с разрядом молекул кислород-содержащих частиц на платине, а три волны окисления в области анодной развертки потенциалов связаны с окислением C_2H_5OH до альдегида - CH_3COH (E=0.8-1.1В), кислоты - CH_3COOH (E= 1.15-1.4 В) и газов- CO_2 и C_2H_6 (1.45-1.8 В).

Литература
1. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш. Электрохимия. 2019. 55, (статья принята в печать).
2. Ахмедов М.А., и др. Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2018. 61, 32.
3. Ахмедов М.А., и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. 59, 100
4.Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш. ЖСХ. 2014. 55, 1204.

Работа выполнена в рамках гранта программы УМНИК-2014/2015 на 2 года, договоры 8809ГУ2/2015 номер 0016996 и 3326ГУ1/2014 номер 0003751.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Nd_XSr_{1-X}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$

Бамбуров А.Д., Марков А.А., Патракеев М.В., Политов Б.В.

Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620990, Екатеринбург, Первомайская 91,
e-mail: bambucha303@yandex.ru

Перовскиты на основе $SrFeO_{3-d}$ являются перспективными материалами, которые демонстрируют высокую ионную и электронную проводимость в смешанных оксидах и поэтому могут быть потенциально использованы в качестве катодного и анодного материала в ТОТЭ

Однако разработка новых электродных материалов требует глубокого понимания природы переноса заряда в материалах и механизмов воздействия на их свойства.

Настоящая работа посвящена изучению структуры, электротранспортных свойств, термического расширения и равновесия дефектов в твердых растворах $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.2$).

Согласно результатам рентгеновской дифракции, $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.2$) образуют ряд твердых растворов со структурой перовскита ромбоэдрической симметрии (пр. гр. *R-3c*).

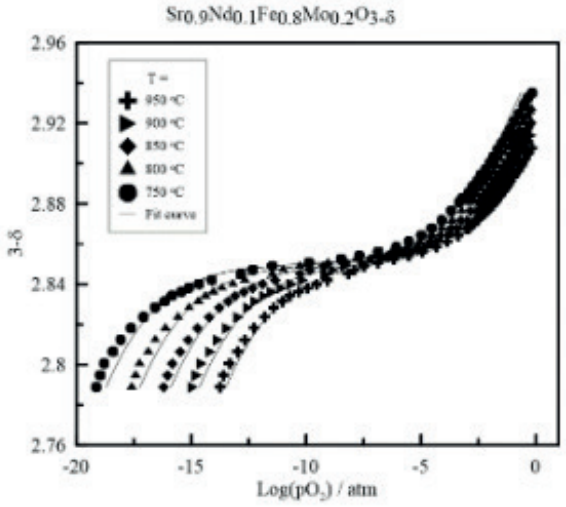


Рисунок 1. Зависимость кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода

Кислородную нестехиометрию оксидов $Nd_xSr_{1-x}Fe_{0.8}Mo_{0.2}O_{3-\delta}$ определяли методами термогравиметрического анализа и кулонометрического титрования.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: СВОЙСТВА И ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

Бурашникова М.М.[а], Казаринов И.А.[а], Жданок С.А.[б], Храмкова Т.С.,[а]
Данилова В.О.[а], Гриценко С.Д.[а]

[а]ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
410012, Саратов, ул. Астраханская 83, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru
[б]ООО «Перспективные исследования и технологии,
223058, Минская область, Минский район, д. Лесковка, ул. Совхозная 1

Использование герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов (ГСКА) в гибридных электромобилях и в качестве накопителей энергии для возобновляемых источников энергии предъявляет высокие требования к ГСКА с точки зрения улучшения циклируемости в условиях высокоскоростного заряда с частичным недозарядом. Было продемонстрировано[1] влияние добавок углерода на снижение сульфатации отрицательных пластин и значительное улучшение циклируемости и заряжаемости ГСКА.

Были синтезированы и охарактеризованы углеродные материалы двух типов: многостенные углеродные нанотрубки («Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011)) и многослойный графен («Арт-нано ГТ» (ТУ БУ 691460594.004-2017)).

Таблица 1. Характеристики углеродных материалов

«Арт-нано» марки НСУ «С»	«Арт-нано ГТ»
Диаметр – 10-50 нм; Количество стенок – 10-20; $S_{уд}$=65 $м^2 \cdot г^{-1}$	Толщина слоя – 20-30 нм; Количество слоёв – 20-30; $S_{уд}$=40 $м^2 \cdot г^{-1}$

Было получено, что введение углеродных добавок повышает разрядную ёмкость и коэффициент использование активной массы отрицательного электрода на 10-15%. Методом импедансной спектроскопии изучены процессы, протекающие на границе свинцовый электрод/электролит, и рассчитаны элементы предложенной эквивалентной схемы. Изучение структурных характеристик отрицательных электродов методом контактной эталонной порометрии показало, что введение углеродных добавок повышает общую пористость, удельную поверхность электродов и долю наиболее мелких пор.

Литература

1. Moseley P. T., Rand D. A.J., Davidsonc A., Monahov B. J. Energy Storage, 2018, 19, 272.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: ЭФФЕКТ СУХОЗАРЯЖЕННОГО АККУМУЛЯТОРА

Васильев В.П., Смирнов В.А.

Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка, пр-т акад. Семенова 1,
e-mail: vpvasiliev@mail.ru

Материалы с протонной проводимостью широко применяются в различных практических устройствах: топливные элементы; электрохимические сенсоры; электрохимические реакторы, электрохромные устройства и др. В сухом состоянии ОГ является изолятором, а во влажной атмосфере ОГ проявляет протонную проводимость. ОГ как протонный проводник был использован в качестве сенсора на влажность, сепаратора в суперконденсаторе, а также в схеме полевого транзистора. Нафион широко используется в топливных элементах в качестве мембран, которые обладают высокой протонной проводимостью с возможностью регулирования их набухания во влажной среде.

В настоящей работе впервые экспериментально продемонстрирована возможность накопления и хранения электрического заряда в протон-проводящих пленках на основе Нафиона и/или оксида графена (Рис. 1).

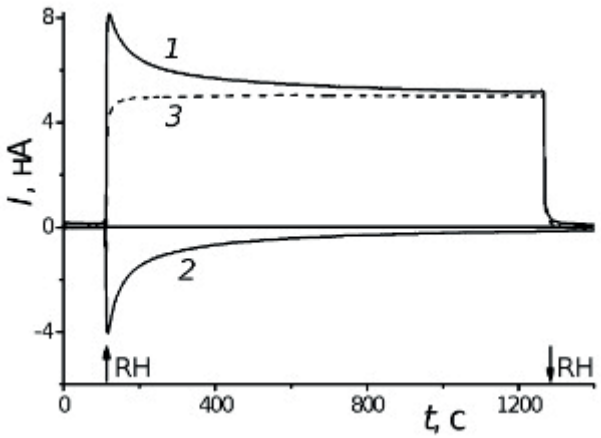


Рисунок 1. 1 – Кинетика накопления заряда в пленки ОГ при RH = 75%, U = 0.4 В.
2 – Процесс разрядки пленки ОГ при RH = 75%, U = 0 В. 3 – Сумма кривых 1 и 2.

Величина накопления заряда регулируется влажностью окружающей среды. В сухой атмосфере накопленный заряд может храниться длительное время. Заряд сохраняется непосредственно в слое пленки без химического превращения.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием ФАНО № 0089-2019-00125 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОГО ТИПА ДЛЯ АВТОНОМНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗДУХОНАГРЕВАТЕЛЕЙ

Гаврилова А.А.[а], Шикина Н.В.[а], Яшник С.А.[а], Хайрулин С.Р.[а] Исмагилов З.Р.[а,б]

[а]Институт катализа им.Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5,
e-mail: gavraa@catalysis.ru
[б]Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,
650000, Кемерово, Советский проспект, 18

Каталитические воздухонагреватели являются автономным источником тепла и альтернативой центральному теплоснабжению. Используются для обеспечения теплом жилых, производственных помещений в полевых условиях, в сельскохозяйственных предприятиях (отопление теплиц и тд.).

В основе работы лежит использование энергии, выделяемой при экзотермической реакции полного окисления углеводородных топлив на катализаторе. Используемые хромсодержащие катализаторы не отвечают санитарным требованиям безопасности из-за содержания Cr (VI). Современные исследования направлены на создание высокоактивных и экологически безопасных катализаторов, в том числе с использованием нетрадиционных методов приготовления.

Цель работы - разработка эффективных и стабильных катализаторов на основе Mn_xO_y, La_2O_3 и Ce_xO_y, нанесенных на блочный носитель.

Задачи работы - исследование влияния методов приготовления (метод пропитки, метод «solution-combustion synthesis» (SCS)) на физико-химические свойства катализаторов и активность в реакции полного окисления бутана.

SCS катализаторы, проявляют значительно более высокую каталитическую активность и стабильность работы, в сравнении с пропиточным аналогом, что обусловлено формированием восстановленных форм оксидов марганца, обогащением поверхности пор носителя марганцевым компонентом (до 94% метод SCS, не более 55% метод пропитки), уменьшением размера агрегатов активного компонента (8-30 нм метод SCS, 15-100 нм метод пропитки) и его стабилизацией.

Разработанные катализаторы La-Mn/AlSi-5gl, Ce-Mn/AlSi-5gl превосходят по активности $Cu\text{-}Cr/Al_2O_3$, используемый в каталитических воздухонагревателях ($T_{50\%}$ составляет 308, 285 и 405 °C, соответственно) и являются экологически безопасными из-за отсутствия Cr (VI).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект N 18-43-540015.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $BaLaM_xIn_{1-x}O_4$ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА

Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е., Корона Д.В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: a.o.galisheva@urfu.ru

На настоящий момент в рамках развития концепции водородной энергетики приоритетными являются работы по созданию топливных элементов (ТЭ), которые позволяют использовать водород для получения электрической энергии. Принципиально топливный элемент состоит из двух электродов и мембраны с электролитической проводимостью. Ведется активный поиск путей перевода большинства энергоемких отраслей промышленности, включая транспорт, на водородное топливо и электрохимические генераторы на основе использования топливных элементов.

Хотя во второй половине XX столетия ученые и технологи достаточно далеко продвинулись в направлении разработки практически работающих устройств, но их широкомасштабное использование до сих пор не реализовано. Это, в первую очередь, связано с тем, что используемые материалы не позволяют создать долговременно работающее устройство. Основная проблема состоит в подборе технологичного и недорогого твердого электролита с высокой ионной проводимостью, стабильного как в окислительной, так и восстановительной атмосферах, надежно сопрягаемого по обширнейшему комплексу физико-химических, механических и функциональных характеристик с электродами и интерконнекторами.

В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных ТЭ (500–700ºС). Большинство известных среднетемпературных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее. Однако в последние годы появились работы, показывающие возможность ионного транспорта в сложных оксидах на основе $BaNdInO_4$, характеризующегося структурой Раддлесдена-Поппера.

В настоящей работе впервые получены сложные оксиды $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_{4.05}$ (M=Ti, Zr), исследованы их структура и транспортные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ, проект МК-24.2019.3

СТАБИЛЬНОСТЬ БОРОГИДРИДНЫХ ТОПЛИВ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гамаюнова И.М.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»,
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская 83,
e-mail: gamay-irina@yandex.ru

В низкотемпературных топливных элементах (прямые борогидридные топливные элементы DBFC) и в генераторах водорода (HG) в качестве топлива можно использовать щелочные растворы некоторых борогидридов ($LiBH_4$, $NaBH_4$ и KBH_4). В таких устройствах топливо представляет собой суспензию или концентрированный щелочной раствор, где гидроксид-ионы стабилизируют систему, предотвращая гидролиз BH^-_4. Стабильность топлива важна и для эффективной работы DBFC, и для разработки технологий хранения водорода.

В настоящее время значительное количество работ посвящено изучению свойств щелочных водных растворов борогидридов. Особое внимание уделяется изучению кинетики гидролиза ионов BH^-_4 в растворе и влиянию различных факторов (температура, pH, примеси) на этот процесс. Боргидридное топливо готовится на промышленном оборудовании, при этом возможны различные загрязнения, наиболее вероятными из которых являются обладающие каталитической активностью ионы металлов.

Влияние малых количеств примесей Fe, Co и Ni на гидролиз борогидрида изучали в интервале температур 60–100 °C. Исследуемым объектом являлся модельный раствор, содержащий 9,53 М ионов OH^- и 0,14 М ионов BH^-_4 используемый в качестве топлива для борогидридных топливных элементов. Состав рабочего раствора в процессе хранения определяли количественным химическим анализом (кислотно-основное и йодометрическое титрование). Прямые экспериментальные данные по скорости разложения растворов, содержащих ионы BH^-_4 и OH^- с примесями металлов, измеренные при нескольких температурах, позволили оценить значения констант скоростей процесса, энергию активации и предельно допустимую концентрацию примесей каждого металла, которая не влияет на скорость саморазложения борогидрида. Установлено каталитическое влияние примесей Fe, Co и Ni на процесс гидролиза, но кинетические закономерности этого процесса в присутствии примесей Fe, Co и Ni не изменяются. Каталитическая активность этих металлов возрастает в ряду Fe < Co <Ni.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФУРФУРОЛА И ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ФОСФИДЕ НИКЕЛЯ

Голубева М.А.,[а] Максимов А.Л.[а,б]

[а]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29*
vinnikova.maria@mail.ru
[б]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1*

Поиск альтернативных источников энергии связан с потребностью получать ее из неисчерпаемых ресурсов. Важными факторами при таком поиске являются экологичность и экономичность. В качестве альтернативного источника для производства топлив и отдельных химических веществ может быть использована биомасса. Ее основными структурными компонентами являются целлюлоза (38-50%), гемицеллюлоза (23-32%) и лигнин (15-30%). Целлюлоза является линейным полимером, состоящим из остатков молекул β-глюкозы. Гемицеллюлоза – разветвленный полимер, состоящий из остатков различных гексоз и пентоз, преимущественно из ксилозы. Лигнин – аморфный полимер, структурными единицами которого, являются кумариновый, конифериловый и синапиловый спирты[1].

В настоящей работе были изучены гидрогенизационные превращения продуктов кислотно-катализируемой обработки гемицеллюлозы – фурфурола и левулиновой кислоты на *in situ* и *ex situ* сформированном ненанесенном фосфиде никеля.

Таблица 1. Результаты гидроконверсии фурфурола и левулиновой кислоты на NixPy

	Фурфурол		Левулиновая кислота	
Растворитель	Конверсия, %	Продукты	Конверсия, %	Продукты
Этанол	98	этиллевулинат	100	этиллевулинат, γ-валеролактон этилвалерат
Толуол	93	тетрагидроксифур-фуриловый спирт, 2-метилфуран	97	γ-валеролактон, валерьяновая кислота

Литература
1. Pileidis F.D., Titirici M.M. ChemSusChem, 2016, 9, 562.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-01186 А).

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ И СВИНЦОМ, В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Гринберг В.А.,[a] Цодиков М.В.,[b] Емец В.В.,[a] Майорова Н.А.,[a] Маслов Д.А.[b]

[a]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп., 31-4, Россия
[b]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991, Москва, Ленинский просп., 29, Россия

Фудзишима и Хонда первыми использовали n-TiO_2 для фотоэлектрохимического разложения воды при освещении ультрафиолетовым светом [1]. Повышение эффективности реакций фотокаталитического и фотоэлектрокаталитического окисления на n-TiO_2 связывают, в первую очередь, с увеличением поглощения фотокатализатором видимого света (λ = 400 - 780 нм), а также с уменьшением скорости рекомбинации фотогенерируемых пар электрон-дырка.

На основе золь-гель синтеза разработан метод получения пленочных покрытий из диоксида титана, легированного ионами висмута (Bi^{3+}) и свинца (Pb^{2+}), введенных как по отдельности, так и совместно. Синтезированные пленки представляют собой однофазную систему диоксида титана в модификации анатаза. Полученные покрытия исследованы в качестве катализаторов фотоэлектроокисления метанола, муравьиной кислоты и фенола в видимой области солнечного спектра. Следует отметить, что для пленок нелегированного диоксида титана, мы не наблюдали фотоактивности в видимой области спектра [2].

Высказано предположение, что возможность осуществления фотоэлектрохимического окисления указанных модельных систем видимым светом связана со снижением ширины запрещенной зоны легированного диоксида титана до 2.7 эВ.

Литература:
1. Fujishima A., Honda K. Nature. 1972, 238, 37.
2.. Grinberg V.A., Emets V.V., Maiorova N.A. et al. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 2018, 54, 1, 51.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (Программа 1.18П) и Госзадания ИФХЭ РАН Тема 47.23.

НОВЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ “METAL-FREE” ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Долганов А.В., Черняева О.Ю., Портнова Е.А., Соловьева Е.О.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет; МГУ им. Н. П. Огарева;
430005, Саранск, ул. Большевистская, д. 68,
e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

В докладе представлены данные, полученные при исследовании адсорбции акридина (I) и его производных 9-фенилакридина (II) и N-метил-9-фенилакридий йодида (III) на углеродных материалах, а также электрохимические свойства полученных систем. Основной задачей исследования было нахождение оптимальных условий для процесса адсорбции органических соединений на углеродных носителях, с целью получения принципиально новых типов каталитических материалов, на основе иммобилизованных на поверхности органических молекул, за счет сильной физической сорбции (за счет π-π стекинга ароматических колец с sp^2 – гибридизовыванными участками углеродного материала). Было показано, что адсорбция соединений I и II является структурно зависимым процессом, который зависит от присутствия функциональных заместителей в молекуле, а адсорбция соединения III имеет сложный механизм и частично протекает через стадию стабилизации соединения. на поверхности материала из-за наличия функциональных групп. С использованием квантово-химических расчетов, было показано, что адсорбция соединений I, II и III на графитоподобных участках по механизму π-π-стекинга не осуществляется из-за несоответствия энергии граничных орбиталей подложки и адсорбата. Электрохимические характеристики органических соединений, иммобилизованных на углеродном материале, определяли и использованием метода циклической вольтамперометрии. Показано, что для всех иммобилизованных соединений наблюдается линейная зависимость logIp от logv с наклоном, близким к 1, характерная для систем, в которых лимитирующий стадией является перенос электрона с поверхности электрода на катализатор, а не перенос заряда между окислительно-восстановительными центрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00211.

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЛАТФОРМА» НА ОСНОВЕ АКРИДИНА – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ “METAL-FREE” КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Долганов А.В., Черняева О.Ю., Портнова Е.А., Соловьева Е.О.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет; МГУ им. Н. П. Огарева;
430005, Саранск, ул. Большевистская, д. 68,
e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

“Молекулярные платформы” на основе органических производных акридина способны легко трансформироваться путем точечной функционализации, что позволяет «настраивать» значение редокс- потенциалов, а также основность катализатора. В докладе представлены данные полученные при изучении электрокаталитической активности у нового класса катализаторов электрохимического получения водорода – органических соединений на основе производных акридина. Нами подробно изучено влияние природы кислоты, на эффективность электрокаталитического процесса в присутствии N-метил-9-фенилакридий йодида (1), 9-фенилакридина (2) и акридина (3) (Рис.1).

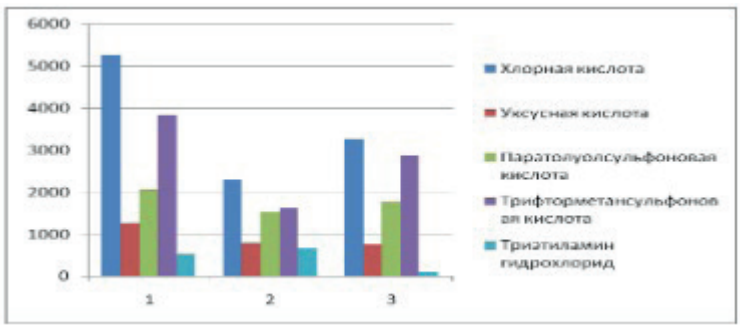


Рисунок 1. Значения TOFmax для систем PhAcrI (3), PhAcr (2) Acr (1)
в присутствии различных по силе кислот

Как видно из рис. 1 наивысшей электрокаталитической активностью обладает N-метил-9-фенилакридий йодид, причем эффективность каталитического процесса сильно зависит от pK используемой кислоты. Ключевой стадией каталитического процесса является кислотно-основное равновесие между электрохимически генерированным основанием (радикалом) и соответствующей кислотой. Можно предположить, что путем рационального дизайна молекулярного остова акридинильного катиона можно увеличить основность атома азота, что должно привести к уменьшению энергии образования катион-радикала и, как следствие этого, к увеличению скорости процесса образования молекулярного водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00211.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ШИФФОМ НА СНИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА В РАСТВОРЕ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Ершов В.А., Алексеева Е.В., Левин О.В.

Санкт-Петербургский государственный Университет
Санкт-Петербург, Россия
valentin.ershov2015@yandex.ru

Полимерные комплексы переходных металлов с основаниями Шиффа являются перспективными материалами для модификации нанопористых углеродных суперконденсаторных электродов [1], которые имеют ряд сильных преимуществ перед немодифицированными электродами: обратимое электрохимическое окисление в широком диапазоне потенциалов, отличная окислительно-восстановительная и электропроводность [2], что обеспечивает высокую скорость переноса заряда. Механизм деградации изучали в электролитах, содержащих добавки различных кислот Льюиса. В этой работе использовались циклическая вольтамперометрия (CVA) и электрохимический кварцевый микробаланс (EQCM). Скорость разложения рассчитывали по потере полезной емкости полимера при 50-м цикле разряда.

В результате было определено методом CVA, что добавление различных оснований Льюиса к фоновому раствору электролита приводит к резкому увеличению окислительного заряда на анодной ветви вольтамперной кривой. Характер такого изменения вольтамперной характеристики (величина изменения пика и его формы) во всех случаях зависит как от структуры комплекса, так и от структуры основания Льюиса, добавляемого в электролит, что позволяет использовать данные комплексы в качестве сенсоров в амперометрических датчиках.

1. Gao, F., et al., Redox poly Ni(saldMp) modified activated carbon electrode in electrochemical supercapacitors. Electrochimica Acta, 2010. 55(20): p. 6101-6108.
2. Vasil'eva, S.V., K.P. Balashev, and A.M. Timonov, Effects of the nature of the ligand and solvent on the electrooxidation of complexes formed by nickel and Schiff's bases. Russian Journal of Electrochemistry, 1998. 34(10): p. 978-983.

Авторы хотели бы поблагодарить Нанотехнологический междисциплинарный центр, Центр химического анализа и материаловедения, Центр геоэкологических исследований и моделирования (GEOMODEL) и Центр рентгенодифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00682.).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ВАНАДИЙ ФОСФАТА

Зацепин А.А., Картушин А.Г., Пуцылов И.А., Смирнов С.Е.

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, Москва, Красноказарменная улица 14,
e-mail: alekseyzats@gmail.com

На основе литий- полимерных аккумуляторов может быть создана комбинированная энергоустановка для энергетики и транспорта. Кроме того, эти устройства могут быть использованы в портативных компьютерах, аналоговых и цифровых коммуникационных системах, в бытовой электронике. Одной из главных проблем при их создании является разработка эффективных катодных материалов. Структура катодных материалов на основе полианионов фосфатов в последние годы привлекла большое внимание. В частности, моноклинный $Li_3V_2(PO_4)_3$ считается одним из перспективных кандидатов на роль катодного материала для литий- полимерных аккумуляторов высокой мощности, благодаря своей большой теоретической мощности, высокому рабочему потенциалу и хорошей ионной мобильности.

Разработан оригинальный метод синтеза литий-ванадий фосфата, включающий в себя две стадии: 1-я - синтез ванадий - фосфата из смеси аммоний дигидрофосфата и оксида металла; 2-я - синтез литий- ванадий фосфата путем термического литирования полученного на 1-й стадии продукта, включающая в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования. Было установлено, что пластическое деформирование прекурсора эффективно действует на второй стадии синтеза: наибольшее количество литий-ванадий фосфата наблюдается в образце, при получении которого пластическое деформирование применяли только перед 2-й стадией термообработки при температуре 750 ºС. На циклических вольтамперограммах электрода, снятых при скорости развертки потенциала 0.1 мВ·с$^{-1}$ в диапазоне от 3.0 до 4.3 В, видны три пика тока окисления и три пика тока восстановления, что согласуется с гальваностатическими кривыми заряда–разряда. Удовлетворительное совпадение циклических вольтамперограмм и симметрия пиков окисления и восстановления на них указывает на хорошую обратимость реакций внедрения–экстракции лития. Проведенные ресурсные испытания электродов материала, показали, что они стабильно циклировались при плотностях тока 0.01 – 0.15 мА.см$^{-2}$: потеря емкости за 150 циклов заряда- разряда составила 0.04 – 0.07 % за цикл.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДОВ ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ВЫСОКОМОЩНЫХ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ

Иванов П.Д., Негородов М.В., Пуцылов И.А., Смирнов С.Е., Фатеев С.А.

Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, Москва, Красноказарменная улица 14,
e-mail: pa1995@mail.ru

В настоящее время в ряде областей науки и техники возникла острая необходимость создания высокоэнергоемких и мощных миниатюрных химических источников тока. Такие источники тока могут быть широко востребованы в медицинском оборудовании, таком как эндоскопические видеокапсулы и кардиовертеры-дефибрилляторы, а также во всевозможных автономных средствах измерений. В данных устройствах в период съемки, разряда, опроса датчиков и передачи информации, источник тока работает в жестком импульсном режиме. Основным требованием, предъявляемым к источнику тока в данном режиме, является минимальное падение напряжения на выводных клеммах при генерации им высокотокового импульса. В настоящее время для высокотоковых импульсных режимов, например в кардиовертерах-дефибрилляторах используются литиевые элементы с катодами на основе $Ag_2V_4O_{11}$. Система литий – фторированный углерод обладает высокой емкостью, но из-за низкой электропроводности не может разряжаться высокими плотностями тока.

В данной работе для повышения удельной мощности катода предлагается использовать нанодисперсное соединение $Ag_2V_4O_{11}$, синтезированное в НИУ «МЭИ» оригинальным методом. Макетирование высокотоковых литиевых ХИТ проводили в трехэлектродной полипропиленовой ячейке, соотношение компонентов активной массы варьировали в широком интервале. Для моделирования процесса разряда использовали многоканальный потенциостат-гальваностат Elins P-20X8. Разряд проводили в импульсном режиме. Установлено, что композиционные фторуглеродные электроды, содержащие добавку $Ag_2V_4O_{11}$ имеют более высокие поляризационные характеристики и преимущество над традиционными фторуглеродными электродами на начальных этапах импульсного режима. В свою очередь, удельная емкость предложенных катодов выше аналогичного параметра промышленных образцов для кардиовертеров-дефибрилляторов. Предложенные электроды возможно использовать в различных образцах автономных медицинских устройств, в том числе кардиостимуляторах, имеющих расширенный функционал, кардиовертерах-дефибрилляторах и гастроскопических видеокапсулах.

ПАРАФИНОВЫЕ ЭМУЛЬСИИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ (PHASE CHANGE MATERIALS)

Иванова Д.Д.[а], Киенская К.И.[а], Курьяков В. Н.[б]

[а]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: ivanovad.97@mail.ru
[б]Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), Москва, Россия

Парафиновые эмульсии широко применяются для гидрофобизации материалов, например, при производстве ДСП плит. Перспективным считается применение парафиновых эмульсий в качестве теплоносителей, как систем содержащих материал (парафин) изменяющих свое фазовое состояние (*Phase Change Material, PCM*), тем самым обладающих способностью дополнительно высвобождать или поглощать тепловую энергию в определенном интервале температур за счет скрытой теплоты фазовых переходов[1].

Методом ультразвукового диспергирования и последующей фильтрацией через фильтры с размером пор 0,45 мкм, 0,2 мкм и 0,1 мкм приготовлены наноэмульсии н-алканов от $C_{19}H_{40}$ до $C_{28}H_{58}$ в воде без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ). Радиус капель эмульсий был измерен методом динамического рассеяния света. Средний гидродинамический радиус эмульсий был от 45 до 150 нм, в зависимости о используемого при приготовлении фильтра, а дзета-потенциал от -20 до -50 мВ. Используя предложенный ранее метод определения температур фазовых переходов парафинов в эмульсиях[2,3], базирующийся на измерении температурной зависимости интенсивности рассеянного света, для исследуемых эмульсий определены температуры фазовых переходов плавления, кристаллизации и температуры перехода типа кристалл-кристалл (ротаторные фазы). Определенные таким образом температуры фазовых переходов, для исследованных н-алканов, совпадают с известными литературными данными. Для эмульсии с наименьшим размером капель (радиус 45 нм) наблюдается сильное переохлаждение капель парафина в эмульсии. По всей видимости, это размерный эффект (ограниченная геометрия, так называемый «finite-size effect»).

Литература
1. H. Akeiber et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60, 1470
2. Kuryakov V.N., Lucentini P.G.D.S., Ivanova D.D. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 347(1):012034.
3. Kuryakov V.N., Ivanova D.D. International Journal of Nanoscience, 2019, DOI: 10.1142/S0219581X19400325, принята в печать

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ОТ pH СИСТЕМЫ ДЛЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ $C_{23}H_{48}$ (Н-ТРИКОЗАН) И $C_{28}H_{58}$ (Н-ОКТАКОЗАН)

Иванова Д.Д.[а], Киенская К.И.[а], Курьяков В.Н.[б]

[а]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: ivanovad.97@mail.ru
[б]Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН), Москва, Россия

В докладе приводятся результаты исследований водных дисперсий индивидуальных н-алканов $C_{23}H_{48}$ и $C_{28}H_{58}$ приготовленных без применения поверхностно-активных веществ (ПАВ). Дисперсии приготовлены методом ультразвукового диспергирования и оставались устойчивыми в течение года. Характерный радиус частиц парафина в дисперсии, измеренный методом динамического рассеяния света, около 100 нм.[1,2] Парафиновые дисперсии (эмульсии) – перспективный материал для теплоносителей повышенной эффективности (*PCM, Phase Change materials*)[3]. Когда частицы парафина в дисперсии кристаллизуются, они выделяют тепловую энергию в виде скрытой теплоты фазового перехода. И наоборот, когда частицы плавятся, из окружающей среды поглощается тепловая энергия. Это свойство PCM-материалов может быть использовано для хранения или транспортировки тепловой энергии. PCM-материалы также используются для: обеспечения тепловых барьеров или улучшения теплоизоляционных свойств материалов.

Для изучения стабильности приготовленных образцов, методом электрофоретического рассеяния света, измерен дзета-потенциал дисперсий в зависимости от pH системы. Измерение дзета-потенциала были выполнены на оборудовании Photocor Compact-Z (Россия). В нейтральной среде дзета-потенциал исследованных дисперсий около -50 мВ, что является неожиданным результатом для системы типа масло-вода без добавления ПАВ. Из проведенных исследований можно сделать вывод, что малые изменения pH практически не влияют на дзета-потенциал парафиновых частиц. Спад до нуля дзета-потенциала происходит в сильнокислой и сильнощелочной средах. При этом в широком интервале pH не удалось наблюдать изменения знака заряда парафиновых частиц.

Литература
1. Kuryakov V.N., Lucentini P.G.D.S., Ivanova D.D. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 347(1):012034.
2. Kuryakov V.N., Ivanova D.D. International Journal of Nanoscience, 2019, DOI: 10.1142/S0219581X19400325, принята в печать
3. H. Akeiber et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60, 1470

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛАТА ЛАНТАНА-КАЛЬЦИЯ

Кольчугин А.А.,[а,б] Пикалова Е.Ю.,[а,б] Филонова Е.А.,[б] Богданович Н.М.,[а]
Марков А.А.,[в] Патракеев М.В.[в]

*[а]Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, Екатеринбург, Академическая, 20,
e-mail: laba50@mail.ru*
[б]Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,
[в]Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская, 91

Никелат лантана $La_2NiO_{4+\delta}$ со слоистой перовскитоподобной структурой и твердые растворы на его основе в последние годы являются объектом внимания в связи с возможностью их применения в качестве кислородных электродов в электрохимических устройствах – твердооксидных топливных элементах и электролизерах.

$La_2NiO_{4+\delta}$ характеризуется значениями коэффициента поверхностного обмена кислорода k и коэффициента диффузии D*, близкими к кобальтитам редко- и/или щелочноземельных элементов. Температурный коэффициент линейного расширения $La_2NiO_{4+\delta}$ позволяет успешно применять данный материал в сочетании со многими известными твердыми электролитами.

Несмотря на имеющиеся преимущества, электронная проводимость слоистого никелата лантана $La_2NiO_{4+\delta}$ (60-80 См/см при 700°С) недостаточна для эффективной работы катода. Увеличение электронной составляющей проводимости никелатов возможно путем замещения лантана кальцием $La_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$.

Целью настоящей работы является систематическое исследование влияния допирования никелата лантана кальцием на структурные, термомеханические и транспортные свойства и установление факторов оказывающих влияние на электрохимический отклик электродов на их основе.

Установлено, что введение кальция стабилизирует кристаллическую структуру в тетрагональной сингонии. Не смотря на увеличение электропроводности материала с увеличением содержания кальция, электрохимическая активность электродов на основе $La_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ снижается.

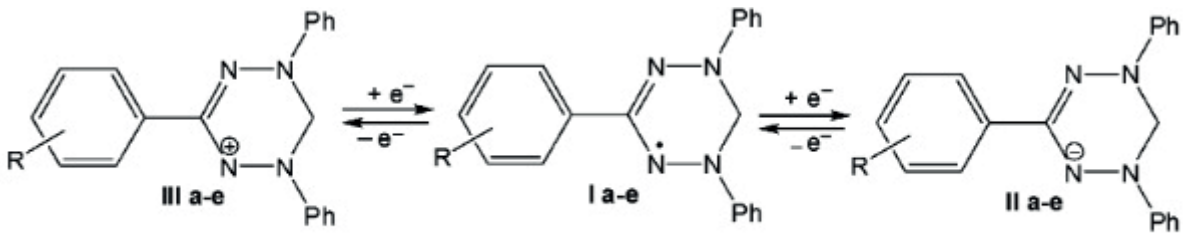
ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ – РЕДОКС-АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

Кострюков С.Г., Долганов А.В., Козлов А.Ш., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С., Черняева О.Ю.

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430005, Саранск, ул. Большевистская 68, e-mail: kostryukov_sg@mail.ru

Стабильные радикалы представляют значительный интерес как электроактивные материалы для полностью органических аккумуляторов (ОА)[1]. Основными их преимуществами являются невысокая стоимость, хорошая растворимость в различных электролитах и возможность изменения окислительно-восстановительных свойств введением различных заместителей.

Нами были разработанные подходы к получению несимметричных вердазильных радикалов[2] (I a-e) способных претерпевать многократные обратимые редокс-трансформации:



R = H (**a**), 4-MeO (**b**), 3-NO_2 (**c**), 4-Br (**d**), 4-OH (**e**)

Электрохимические свойства радикалов (I a-e) были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Все радикалы редокс-активны как в катодной, так и в анодной области, претерпевают одноэлектронные обратимые переходы. Показано, что заместители в ароматическом кольце, сильно влияют на значения потенциалов восстановления: донорные заместители смещают потенциал в катодную область, тогда как акцепторные в анодную. В анодной области для всех соединений наблюдаются одноэлектронные обратимые волны, однако, в отличие от процессов восстановления, заместители слабо влияют на значение потенциалов окисления. Таким образом, исследованные вердазильные радикалы являются перспективными соединениями для дальнейшего использования в ОА.

Литература
1. Armstrong C.G., Toghill K.E. Electrochemistry Communications, 2018, 91, 19.
2. Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С., Цебулаева Ю.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018, 61, вып. 1, 23.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-43-130002.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Котова А.И.[а], Мазо Г. Н. [а], Лысков Н.В. [б]

[а]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
119191, Москва, Ленинские горы 1с3,
e-mail: kotovaai2015@yandex.ru
[б]Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1

В настоящее время в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) используются сложные оксиды со структурой перовскита. Альтернативными электродными материалами могут служить оксиды с общей формулой $Ln_5Mo_3O_{16+d}$, имеющие флюоритоподобную структуру. Фазы $Ln_5Mo_3O_{16+d}$ являются смешанными проводниками и обладают кислород-ионной проводимостью, которая в области высоких парциальных давлений кислорода немного превышает электронную, достигая величины 10^{-2} См/см при 973 - 1173K [1-3]. Также они имеют коэффициенты термического расширения (КТР), близкие к КТР стандартных электролитов ТОТЭ. Целью настоящей работы являлось изучение перспективности использования $Ln_5Mo_3O_{16+d}$ (Ln=Pr, Nd) в качестве электродных материалов ТОТЭ. Проведенное нами исследование высокотемпературных проводящих и термохимических свойств молибдатов в восстановительной атмосфере выявило существенный рост электропроводности, достигающей 1.2 См/см при 1173K, продемонстрировало их высокую химическую устойчивость по отношению к Pr_6O_{11}, YSZ и GDC. С целью определения возможности повышения электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода были изучены электрохимические свойства композитных электродов молибдат–*x*GDC и молибдат–*x*Pr_6O_{11} на воздухе. Впервые показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты на основе $Pr_5Mo_3O_{16+d}$ и Pr_6O_{11} (для композита $Pr_5Mo_3O_{16+d}$ – 50 мас. % Pr_6O_{11} наблюдается снижение величины поляризационного сопротивления на порядок, до 0.6 Ом·см^2 при 1073K). Совокупность этих свойств указывает на перспективность молибдатов в качестве электродных материалов ТОТЭ.

Литература
1. Tsai, M., Greenblatt, M., and McCarroll, W.H. // Chem. Mater., 1989. vol. 1, p. 253.
2. Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeev, M.V., Leonidova, O.N., and Kozhevnikov, V.L. // J. Alloys Compounds, 2014, vol. 615, p. 395.
3. Biendicho, J.J., Playford, H. Y., Rahman, S. M. H., Norberg, S. T., Eriksson, S. G., and Hull, S. // Inorg. Chem., 2018, vol. 57, p. 7025.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВНЕДРЕНИЕ ЛИТИЯ И НАТРИЯ В СУЛЬФИД ФОСФОРА

Кудряшова Ю.О. [а, б], Грызлов Д.Ю.[а], Кузьмина А.А.[а], Кулова Т.Л.[а], Скундин А.М.[а]

[а] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071*
[б] *Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт» Москва, Россия 111250*
yulia.kudryashova@mail.ru

Поиск новых функциональных материалов для химических источников энергии является актуальной задачей электрохимической энергетики. В настоящей работе нами синтезированы композиты на основе сульфида фосфора и углерода (P_xS_y@C). Синтез P_xS_y@C проводился в атмосфере аргона при температуре 470 ° С в течение 2 часов. В качестве исходных реагентов использовали стехиометрические смеси красного фосфора и серы. В качестве углеродного носителя использовались два типа сажи с различной удельной площадью поверхности: Ketjen Black-300 (KB-300) и Ketjen Black-600 (KB-600).

Для физико-химической и электрохимической характеризации синтезированных образцов использовались сканирующая электронная спектроскопия, рамановская спектроскопия, электронный дисперсионный анализ, циклическая хронопотенциометрия.

В результате установлено, что синтезированные композиты имеют состав P_4S_3@C, а морфология синтезированных образцов определяется морфологией углеродного субстрата. Электрохимические испытания показали, что литий и натрий способны обратимо внедряться в синтезированные композиты. Обратимая емкость для введения лития при плотности тока 250 мА/г составила около 550 и 660 мАч/г для P_4S_3@KB-600 и P_4S_3@KB-300, соответственно. Обратимая емкость при введении натрия в P_4S_3@C была значительно ниже и для обоих композитов не превышала 300 мАч/г.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №. 19-03-00236.

НАНОНИТИ ГЕРМАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Кузьмина А.А.,[а] Гаврилин И.М.,[б] Кудряшова Ю.О.,[а,в] Кулова Т.Л.,[а] Скундин А.М.[а]

[а]Институт физической химии и электрохимии им. им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, 119071,
e-mail: nyurka_92@mail.ru
[б]Национальный исследовательский университет электронных технологий,
Зеленоград, Московская область, 124498, Россия
[в]Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
Москва, Россия 111250

Как известно, германий является перспективным материалом для отрицательного электрода в литий-ионных аккумуляторах. В данной работе наноструктурированные образцы германия, полученные электрохимическим осаждением, были испытаны в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов.

Электрохимическое осаждение германия проводилось в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовалась титановая пластина с травлением наночастицами индия; противоэлектродом служила платинова пластина, а электродом сравнения - насыщенный каломельный электрод. Плотности тока осаждения германия составляли около 0,1, 0,5 и 2 мА/см^2.

Электрохимические испытания электродов проводились в трехэлектродных элементах с литиевыми противоэлектродом и электродом сравнения. В качестве электролита мы использовали 1 М $LiPF_6$ в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилкарбонат (1: 1: 1).

Данные СЭМ свидетельствуют, что образцы представляют собой нитевидные структуры диаметром от 30 до 60 нм. Увеличение плотности тока приводит к образованию германиевых нитей меньшего диаметра. Циклические вольтамперограммы (CVA) германиевого электрода регистрировались при различных скоростях сканирования потенциала в диапазоне потенциалов от 3 до 0,01 В (Li^+/Li). Обратимые емкости, рассчитанные по площади под анодными ветвями CVA для скорости сканирования потенциалов 0,05 мВ/с, составили 740, 650 и 1210 мАч/г для образцов, полученных при плотностях тока 0,1, 0,5 и 2,0 мА/см^2.

Вышесказанное позволяет сделать вывод, что нанонити германия, полученные электрохимическим осаждением из водного раствора, является перспективным материалом для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО ИОНУ ЛИТИЯ

Куншина Г.Б., Беляевский А.Т., Щербина О.Б., Бочарова И.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, 26а, e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

Проведены исследования зависимости ионной проводимости твердых электролитов со структурой дефектного перовскита $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ (LLT) и со структурой NASICON $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) от их микроструктуры с целью получения образцов с максимальной Li-ионной проводимостью.

Методом сканирующей электронной микроскопии (SEM LEO-420) исследована микроструктура керамики LLT и LATP, формируемая при высокотемпературном спекании порошков, синтезированных золь-гель методом[1,2]. Оценены размеры зерен керамики LATP и эволюция микроструктуры с помощью программы Scan Master, предназначенной для математической обработки SEM-изображений. При анализе микроструктуры керамики LLT программой Scan Master в качестве критерия оценки была выбрана площадь пор и получены дифференциальные кривые распределения пор.

Размер зерен керамики LLT при повышении температуры спекания в интервале 1100-1300°C увеличивался и превышал 10 мкм, что свидетельствует о значительном росте зерен в процессе спекания. В результате высокотемпературного спекания показано формирование керамики LLT с однородной микроструктурой, состоящей из протяженных участков со слабо выраженными зернами и границами зерен и немногочисленными порами. Установлено влияние микроструктуры на снижение зернограничного сопротивления и повышение ионной проводимости керамики LATP и LLT. Полученные результаты соответствуют механизму Li-ионной проводимости в поликристаллических твердых электролитах[3].

Литература
1. Куншина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П., Калинников В.Т. ЖНХ. 2014. 59. №5, 589.
2. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Локшин Э.П. Неорг. матер. 2015. 51, №4, 422.
3. Braun P., Uhlmann C., Weber A. et al. J. Electroceram. 2017. 38, 157.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 55 «Арктика - научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА В СИСТЕМЕ Ca(Sr)-La(Bi)-Nb(V)-Mo(W)-O

Левина А.А.,[а] Михайловская З.А.,[а] Никитина А.А.,[а] Тадевосян Н.О.,[а] Буянова Е.С.,[а] Петрова С.А.[б]

[а]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, улица Мира 19, e-mail: anastasia.levina@urfu.ru
[б]Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, улица Амундсена 101

Настоящая работа посвящена получению и исследованию шеелитоподобных твердых растворов на основе молибдатов щелочноземельных металлов (Ca или Sr) или ниобата лантана.

Образцы состава $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ ($0.0\le x\le 1.0$), $LaNb_{1-y}W_yO_{4+\delta}$ ($y\le 0.3$), $La_{1-x}Bi_xNb_{1-y}W_yO_{4+\delta}$ ($x\le 0.5, y\le 0.2$), $Ca(Sr)_{1-x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ ($x\le 0.5$), $Ca(Sr)_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ ($x\le 0.5$), $Ca(Sr)_{1-x}Bi_xMo_{1-y}V_yO_{4\pm\delta}$ ($x\le 0.5, y\le 0.5$), $Sr_{1-1.5x}Bi_xMo_{1-y}V_yO_{4-\delta}$ ($x\le 0.4, y\le 0.2$) получены твердофазным методом синтеза. Состав конечных продуктов контролировали РФА. Определены границы областей гомогенности твердых растворов и рассчитаны рентгеноструктурные характеристики образцов. В серии образцов на основе $LaNbO_4$ твердые растворы обладают искаженной моноклинной структурой при низких температурах (~25–500°C) и тетрагональной структурой при более высоких температурах. В сериях $Ca(Sr)_{1-x}Bi_xMoO_{4+\delta}$ для всех образцов наряду с основной фазой $Ca(Sr)MoO_4$ в качестве примесей присутствуют молибдаты висмута, например, $Bi_2Mo_2O_9$, $Bi_2Mo_3O_{12}$. Для $Ca(Sr)_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ область гомогенности соответствует $x\le 0.425$. При замещении двух подрешеток твердые растворы $Ca(Sr)_{1-x}Bi_xMo_{1-y}V_yO_{4\pm\delta}$ во всем диапазоне x и y образуются только для серий с молибдатом кальция. В серии с молибдатом стронция $Sr_{1-1.5x}Bi_xMo_{1-y}V_yO_{4-\delta}$ твердые растворы существуют при соотношениях $x=0.2$ и $y=0.05$, $x=0.3$ и $y=0.05–0.1$, $x=0.4$ и $y=0.05–0.2$. Для образцов $LaNb_{1-y}W_yO_{4+\delta}$ ($0.1\le y\le 0.3$) и $Sr_{1-1.5x}Bi_xMoO_4$ ($0.2\le x\le 0.4$) обнаружено сверхструктурное упорядочение. Изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков методом растровой электронной микроскопии. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии при частоте 1 кГц. С ростом концентрации допантов наблюдается модификация электропроводящих свойств сложных оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00921.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДОПИРОВАННОГО NH_2SO_3H И SiO_2

Лёзова О.С.[а], Загребельный О.А. [а], Иванова А.Г.[а], Шилова О.А.[а,б,в]

[а] Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: os_zar@mail.ru
[б] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26
[в] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

Широкое применение в низкотемпературных твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ) получила дорогостоящая перфторированная сульфокислотная мембрана Нафион, которая имеет высокую протонную проводимость (10^{-2} См/см) в узком диапазоне температур 40-60°С. Одним из альтернативных типов протонпроводящих мембран для ТПТЭ являются гибридные мембраны[1] на основе сшитого фурфуролом поливинилового спирта (ПВС) и сульфокислоты.

В работе исследованы протонпроводящие мембраны, отлитые из материала, полученного химическим синтезом в диметилсульфоксиде, в том числе с применением золь-гель технологии. Анализ ИК-спектров мембран подтвердил образование нерастворимого в воде сшитого фурфуролом (ФУР) ПВС, допированного аминосульфоновой кислотой (АСК) с SiO_2 и без него. Гибридная мембрана ПВС/АСК/ФУР/SiO_2 имеет лучшие значения удельной проводимости среди исследованных мембран.

Таблица. Значения удельной проводимости электролитических мембран

Название образцов	Удельная проводимость мембран при 20ºС, См/см	Максимум удельной проводимости «сухих» мембран при их нагревании, См/см, (температура, ºС)	Максимум удельной проводимости, смоченных водой мембран при их нагревании, См/см, (температура, ºС)
Нафион-115	$5{,}85\cdot10^{-4}$	$1{,}11\cdot10^{-3}$ (50)	$1{,}40\cdot10^{-2}$ (55)
ПВС/АСК	$3{,}40\cdot10^{-4}$	$1{,}31\cdot10^{-3}$ (40)	$2{,}80\cdot10^{-2}$ (40)
ПВС/АСК/ФУР	$4{,}25\cdot10^{-4}$	$1{,}69\cdot10^{-3}$ (80)	$1{,}76\cdot10^{-2}$ (70)
ПВС/АСК/ФУР/SiO_2	$5{,}34\cdot10^{-4}$	$2{,}88\cdot10^{-3}$ (90)	$2{,}35\cdot10^{-2}$ (75)

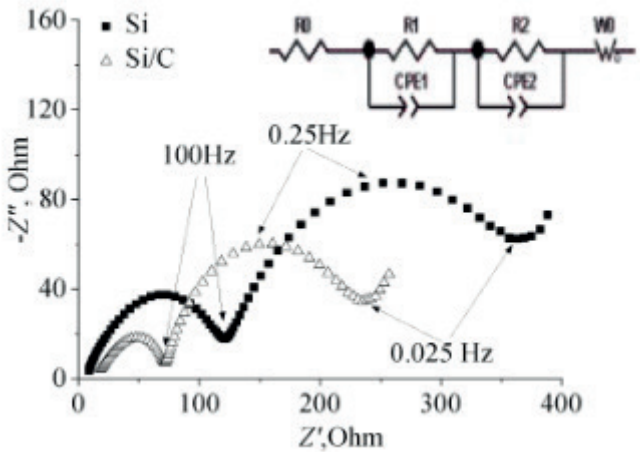
Литература
1. Пат. № 2505481 РФ. О.А. Шилова и др./ опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. – 11 с.

ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ СПЕЧЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ АНОДОВ НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ложкина Д.А., Астрова Е.В. , Румянцев А.М.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской Академии Наук,
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26,
e-mail: east@mail.ioffe.ru

Как было показано в [1], холодная компрессия и высокотемпературное спекание Si нанопорошка позволяют получить макропористые аноды для литий-ионных аккумуляторов большой емкости. В настоящем докладе сообщается о свойствах таких анодов, подвергшихся карбонизации путем пиролиза сахарозы. Установлено, что пропитка спеченных таблеток водно-спиртовым раствором сахарозы и последующий отжиг в Ar позволяют получить композитный материал, содержащий 10-15% углерода. Карбонизация приводит к снижению удельного сопротивления таблеток от сотен до 30 Ом·см, Проведены гальваностатические исследования заряд/разрядных кривых полученных электродов в составе двухэлектродных и электрохимического импеданса в составе трехэлектродных ячеек относительно литиевого противоэлектрода. Внедрение лития осуществлялось в режиме ограничения напряжения на электроде величиной 10 мВ. На рис. показаны годографы импеданса, полученные после первого литирования. Здесь же можно видеть соответствующую им эквивалентную электрическую схему, где R_2 = 220 и 140 Ом для исходного и карбонизированного электродов, соответственно. Из спектров импеданса делается вывод о том, что карбонизированные Si электроды обладают более низким сопротивлением переноса заряда, чем некарбонизированные.



Литература
1. Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, А. М. Румянцев, А. В. Нащекин, А. В. Парфеньева, Д. А. Ложкина. Электрохимия, 2019, 55, 318

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОФОСФАТА $KTiPO_4F$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Лучинин Н.Д.,[a] Федотов С.С.[b,a] , Антипов Е.В.[a,b]

[a]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, ул. Ленинские горы 1, ст. 3,
e-mail: nluchinin@gmail.com
[b]Сколковский институт науки и технологии (Сколтех), 143026, Москва, ул. Нобеля, 3.

В качестве новых перспективных электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов выделяют класс $AMPO_4F$ (A = Li, Na, K; $M = M^{+3}$) [1,2]. Гидротермальный синтез традиционно считается одним из наиболее удобных, и легко масштабируемых методов получения данных материалов. Цель работы – гидротермальный синтез фторидофосфата $KTiPO_4F$, исследование его электрохимических свойств в качестве электродного материала для металл-ионных аккумуляторов.

$KTiPO_4F$ были получен гидротермальным методом синтеза в одну стадию. Химический состав соединения был подтвержден в совокупности различными методами: ЭДРС, СХПЭЭ, ИК-спектрофотометрия, термогравиметрический анализ и масс-спектрометрия, спектрометрия ЭПР. Морфология материала изучена методом растровой электронной микроскопии: порошок представляет собой кристаллиты размером от 1 до 2 мкм. Согласно данным рентгеновской дифракции полученное соединение изоструктурно $KTiOPO_4$ и не содержит примесных фаз. Структура соединения была уточнена методом Ритвельда.

Измерения электрохимических свойств материала $KTiPO_4F/C$ проводили методом циклической вольтамперометрии, в гальваностатическом режиме, а также используя Operando рентгеновскую дифракцию. Показано, что материал обладает обратимой электрохимической активностью в диапазоне потенциалов 0.6 – 4.6 В отн. Li/Li^+, Na/Na^+ и K/K^+.

Литература
V. A. Nikitina, S. S. Fedotov, S. Yu. Vassiliev, A. Sh. Samarin, N. R. Khasanova, E. V. Antipov., Transport and Kinetic Aspects of Alkali Metal Ions Intercalation into AVPO4F Framework // J. Electrochem. Soc. 2017, 164, 6373-6380.
K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, and S. Komaba, Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion” // Chem. Rec. 2018, 18, 1-22.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 18-73-00313.

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $Pr_{1.95}La_{0.05}CuO_4$ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ГРАНИЦЫ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ

Лысков Н.В.,[а] Гиппиус А.А.,[а,б] Галин М.З.[а]

[а]Институт проблем химической физики Российской Академии Наук, 142432, Московская обл., Черноголовка, пр-т Академика Семенова 1, e-mail: lyskov@icp.ac.ru
[б]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1

В настоящее время повышение электрохимической активности катодных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) связано как с применением технологических подходов к формированию микроструктуры границы электрод/электролит, так и с использованием методов ее химической модификации. Среди технологических подходов весьма многообещающим является использование метода лазерного излучения для формирования заданной топологии поверхности твердого электролита. Вместе с тем химическая модификация границы электрод/электролит методом инфильтрационного введения электрокаталитической добавки на основе Pr_6O_{11} также представляет собой весьма перспективный способ повышения электрохимической производительности катодного материала. В настоящей работе с помощью упомянутых выше методов на примере катодного материала $Pr_{1.95}La_{0.05}CuO_4$ (PLCO)[1] рассмотрены возможности повышения его электрохимической активности в реакции восстановления кислорода. Установлено, что переход от исходной поверхности твердого электролита $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC) к ее модифицированному лазерным излучением варианту путем формирования упорядоченной столбчатой структуры с глубиной профиля рельефа около 11-12 мкм обеспечивает двукратное снижение величины поляризационного сопротивления катодного материала PLCO (от 0.73 Ом·см^2 (исходный образец) до 0.33 Ом·см^2 (модифицированный образец) при температуре 710 °C на воздухе). Кроме того, было показано, что при использовании инфильтрационного введения электрокаталитически активной добавки Pr_6O_{11} величина поляризационного сопротивления катода PLCO уменьшается до 0.15 Ом·см^2 при температуре 650 °C на воздухе.

Литература
1. Lyskov N.V., Kolchina L.M., Galin M.Z., Mazo G.N. Solid State Ionics, 2018, 319, 156.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-08-00831.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ДЕКАЛИНА НА НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Мартыненко Е.А., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П., Пимерзин А.А.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: martynenko.ea@samgtu.ru

Аккумулирование водорода путем его химического связывания в подходящем органическом соединении – жидком органическом носителе водорода (ЖОНВ) – является потенциально недорогой и безопасной технологией, которая обеспечивает долгосрочное сохранение энергии без потерь, а также облегчает её транспортировку[1].

Система декалин/нафталин рассматривается в качестве эффективного носителя водорода, так как в значительной степени отвечает требованиям, предъявляемым к ЖОНВ. Каталитическое гидрирование нафталина в декалин довольно хорошо изучено, в то время как обратная реакция дегидрирования до сих пор активно изучается с целью подбора эффективных катализаторов, способных выдерживать жесткие условия реакции дегидрирования без потери активности.

В настоящей работе исследован процесс дегидрирования декалина на Pt-катализаторах (2% мас. платины), нанесенных на различные носители: Pt/Sup, где Sup – SiO_2, Al_2O_3, SBA-15, MCM-41 и MCM-48. Каталитические испытания проводили в условиях лабораторной установки проточного типа при температурах 300-335°C, давлении водорода 0,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 12-120 $ч^{-1}$ и кратности водород: сырье 500 $нм^3/м^3$. Концентрация декалина в сырье составляла 1 %мас.

Установлено, что активность синтезированных катализаторов в реакции дегидрирования декалина уменьшается в ряду Pt/MCM-48 > Pt/SBA-15 > Pt/SiO_2 > Pt/MCM-41 > Pt/Al_2O_3. Было изучено влияние температуры, давления и объемной скорости подачи сырья на константы скорости реакции.

В настоящей работе показано, что платиновые катализаторы, нанесенные на мезоструктурированные силикаты типа SBA-15, MCM-41, MCM-48, проявляют высокую активность в реакции дегидрирования декалина. Это может быть использовано для проведения прикладных исследований, направленных на создание технологий хранения и транспортировки энергии на основе ЖОНВ.

Литература
Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. Acc. Chem. Res., 2017, V.50, №.1,74−85.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038.

КИСЛОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-X}Al_XFe_{0.2}O_{3-\delta}$

Маршеня С.Н. Политов Б.В., Сунцов А.Ю., Марков А.А.

Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской Академии Наук,
620990, Екатеринбург, Первомайская 91,
e-mail: Sergey.Marshenya@gmail.com

Получение чистого кислорода является актуальной задачей, обусловленной широким спектром его применения в промышленности. Считается, что высокотемпературное разделение воздуха с использованием керамических мембран позволяет выделять кислород с чистотой, близкой к 100%. Для эффективной работы такие мембраны должны быть строго газонепроницаемыми, а также обладать высокой амбиполярной проводимостью, стабильностью в восстановительных условиях, механической прочностью и умеренным коэффициентом термического расширения.

В настоящей работе были синтезированы образцы состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Al_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$. Методом рентгенофазового анализа установлены пределы растворимости алюминия, рассчитаны параметры элементарной ячейки. Были изготовлены плотные керамические мембраны в виде трубок, и проведены измерения кислородного потока в условиях градиентов воздух/аргон и воздух/пар. В ходе экспериментов значения кислородной проницаемости достигали 2.76 мл/(см^2·мин) при температуре 950°C и потоке пара 1.6 л/мин, при толщине стенки 1 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, грант 13063ГУ/2018.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ОБРАТИМЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Медведев Д.А.,[а,б] Тарутин А.П.,[а,б] Лягаева Ю.Г.,[а,б] Руденко А.О.,[а] Вдовин Г.К.,[а] Демин А.К.[а,б]

[а] *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук, 620137, Екатеринбург, улица Академическая, 20,*
e-mail: dmitrymedv@mail.ru
[б] *Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, проспект Мира, 19*

Обратимые твердооксидные элементы (ОТОЭ) на основе протонпроводящих электролитов (H^+) представляют базу для относительно новой возможности проведения обратимого превращения химической энергии в электрическую (рисунок 1) с высокими показателями эффективности и низким воздействие на окружающую среду. В настоящей работе мы представляем результаты аттестации ОТОЭ-H^+, которые отличаются от традиционных исследований, заключающихся в вольтамперных измерениях и анализа спектров импеданса при напряжении разомкнутой цепи (НРЦ). Расширяя диапазоны внешней поляризации (U) от 0.4 до 1.6 В, свойства разработанной ячейки ОТОЭ-H^+ были изучены в различных режимах (топливный, НРЦ, электролизерный) в зависимости от таких внешних параметров, как температура (T) и парциальные давления паров воды (pH_2O) в окислительных и восстановительных атмосферах. Такой подход позволяет выявить электрохимический отклик электродов и электролита при многофакторном варьировании (T, U и pH_2O). На основе этих результатов можно провести оптимизацию рабочих режимов ОТОЭ-H+, добиваясь высоких значений эффективности и производительности.

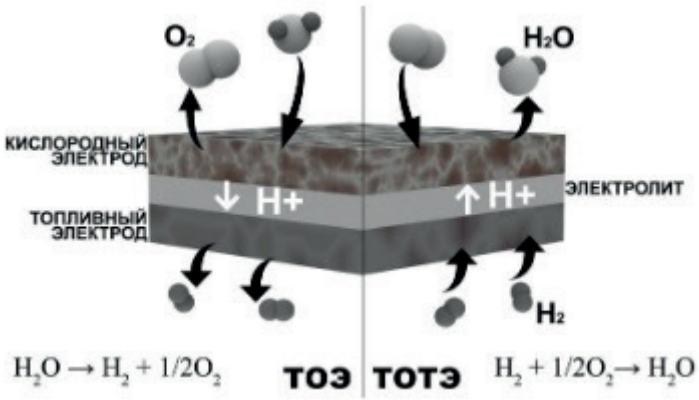


Рисунок 1. Принципиальная схема работы ОТОЭ-H^+: режимы топливного элемента и электролизера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-38-20063) и РНФ (18-73-00001).

КОНВЕРСИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ С ПОМОЩЬЮ МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мещерякова М.О. [а], Казаринов И.А. [а], Олискевич В.В. [б], Севостьянов В.П. [б], Сверчкова Л.В.[а]

[а]Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
e-mail: mmo24@mail.ru
[б]ООО «НИИТОНиТБ», 410005, Саратов, ул. Б. Садовая, 239

Сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов (МТЭ) является одной из биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод. Восстановление энергии и ценных материалов могло бы частично скомпенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива. Целью данной работы является моделирование процесса очистки сточных вод с помощью медиаторных и безмедиаторных микробных топливных элементов, а также оценка эффективности микроорганизмов (*Escherichia coli, Enterobacter cloacae и Shewanella xiamenensis*), используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных модельных субстратов (глюкозы, сахарозы и лимонной кислоты) в нейтральных средах.

Установлено, что величина коэффициента диффузии медиатора – метиленового синего через клеточную мембрану микроорганизмов *Escherichia coli* составляет $(4.5\pm0.2)\cdot10^{-7}$ см^2/с, что в 3.5 раза выше величины коэффициента диффузии через клеточную мембрану микроорганизмов *Enterobacter cloacae* $(1.3\pm0.3)\cdot10^{-7}$ см^2/с и, следовательно, клетки *Escherichia coli* являются более эффективным биокатализатором процесса окисления глюкозы.

Проведенные исследования показали, что модельная система медиатор – глюкоза – клетки *Escherichia coli* работоспособна, позволяет понизить концентрацию глюкозы в рабочем растворе до значения фонового тока, что свидетельствует о почти полной очистке. Анализируется система субстрат – клетки *Shewanella xiamenensis* с добавлением медиатора и без. Однако при решении практических задач с целью повышения эффективности очистки стоков от органических веществ необходима оптимизация биоэлектрохимической системы как по концентрации медиатора, так и по концентрации бактериальных клеток, либо концентрация клеток должна быть в избытке.

ПРОТОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $BaSn_{1-X}Sc_XO_{3-\delta}$: ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Минеев А.М.,[а,б] Шевырев Н.А.,[а,б] Фарленков А.С.,[а,б]
Вдовин Г.К.,[а] Медведев Д.А.[а,б]

[а]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20,
e-mail: Alexey.Mineev@list.ru
[б]Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы на основе станната бария ($BaSnO_3$) находят применение в различных областях техники, например, в качестве элементов солнечных батарей, газовых сенсоров и других электрохимических устройств. Такие материалы могут демонстрировать протонный перенос. Это открывает возможность их применения в среднетемпературных твердооксидных устройствах, включая топливные элементы и электролизеры. Однако информация о протонном транспорте в станнатах немногочисленна.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между составом материалов на основе Sc-допированного $BaSnO_3$, их структурными, микроструктурными характеристиками, электропроводностью и термомеханическими свойствами.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: синтез материалов, получение керамических образцов и определение относительной плотности, измерение проводимости в зависимости от температуры и парциального давления паров воды, проведение дилатометрических исследований.

Образцы синтезированы твердофазным методом (температура синтеза - 1100°C, температура спекания - 1500°C). Однофазность полученных материалов была подтверждена методом РФА.

Электрические свойства образцов изучали четырехзондовым методом в окислительных (воздух) и восстановительных (водород) атмосферах со значениями pH_2O = 0.001–0.30 атм в диапазоне температур 500–900°C. Установлено, что Sc-допированные станнаты характеризуются доминирующим протонным переносом во влажном водороде, протонно-дырочным переносом во влажном воздухе при низких температурах и ионно(H^+/O^{2-})-дырочным переносом в окислительных условиях при сравнительно высоких температурах.

Данные дилатометрии показывают, что наличие паров воды существенным образом влияет на термическое расширение образцов.

На основе анализа полученных данных сделаны заключения о наиболее перспективных представителях класса $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ НАСЛАИВАНИЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ(II) ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Митрофанов И.В.,[a] Ежов И.С.,[a] Назаров Д.В.,[a] Румянцев А.М.,[a] Коштял Ю.М.,[a] Попович А.А.,[a] Максимов М.Ю.[a]

[a] Санкт-Петербургский политехнический университет, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, e-mail: carlemeros@gmail.com

В последнее время большое количество исследований говорит об перспективном использовании оксида никеля в качестве электрокатализаторов, активных компонентов солнечных элементов, химических сенсоров и т.д. Также оксид никеля перспективен в качестве анодного материала электрода литий-ионного аккумулятора. Оксид никеля имеет значение теоретической электрохимической емкости 718 мАч/г, что близко к значениям для таких перспективных анодных материалов, как SnO_2 (790 мАч/г), CoO (715 мАч/г), MnO (650 мАч/г). Емкость этих оксидных материалов более чем в два раза превышает емкость графита (372 мАч/г), используемого в промышленности литий-ионных аккумуляторов.

Молекулярное наслаивание (МН), больше известное как атомно-слоевое осаждение (АСО), является одним из самых многообещающих направлений получения однородных тонкопленочных электродов для литий-ионных аккумуляторов. В этой работе бис(метилциклопентадиенил) никель(II) (Ni(MeCp)2) и бис(циклопентадиенил)никель (II) (NiCp2) использовались в качестве реагентов для синтеза тонких пленок NiO методом ALD. В качестве противореагента использовалась кислородная плазма. Синтез проводили в реакторе Picosun R-150. Было установлено, что оптимальные условия для осаждения для NiCp2 составляют 200-300°C, а для Ni(MeCp)2 250-300°C. Полученные электроды исследовались методами спектральной эллипсометрии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Прирост за цикл ALD составлял 0,011-0,012 нм для обоих реагентов. Пленки, полученные с использованием $Ni(Cp)_2$ и кислородной плазмы при 300°C, поликристаллические с высокой плотностью (6,9 г/см^3) и низкой шероховатостью.

Исследование проводилось при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10015).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКЕРАМИКИ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОТЭ

Морозова Л.В., Тихонов П.А., Дроздова И.А.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2.
e-mail: morozova_l_v@mail.ru

Актуальной задачей для альтернативной энергетики является разработка керамических материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Методами жидкофазного синтеза получены нанокристаллические порошки (8–10 нм) в системах ZrO_2–HfO_2–Y_2O_3–CeO_2 (твердый электролит), NiO–Nd_2O_3 (катод), In_2O_3–ZrO_2 (интерконнектор), которые спекали на воздухе в интервале температур 1200–1400°C.

Таблица 1. Свойства спеченных керамических композиций.

Химический состав керамики	P откр., %	dк, нм	КТР·10⁶, K⁻¹	σ, См·см⁻¹	
				600°C	800°C
$80ZrO_2$–$8HfO_2$–$7Y_2O_3$–$5CeO_2$	~1	70–80	11	$2.34\cdot10^{-1}$	1.27
$92In_2O_3$–$8ZrO_2$	2–3	70–80	10	$1.07\cdot10^{2}$	$6.75\cdot10^{2}$
$50NiO$–$50Nd_2O_3$	30–32	50–60	13	$5.03\cdot10^{2}$	$5.03\cdot10^{2}$

Обозначения: P откр.–открытая пористость, dк–средний размер кристаллитов,
КТР– коэффициент термического расширения,
σ–удельная электропроводность.

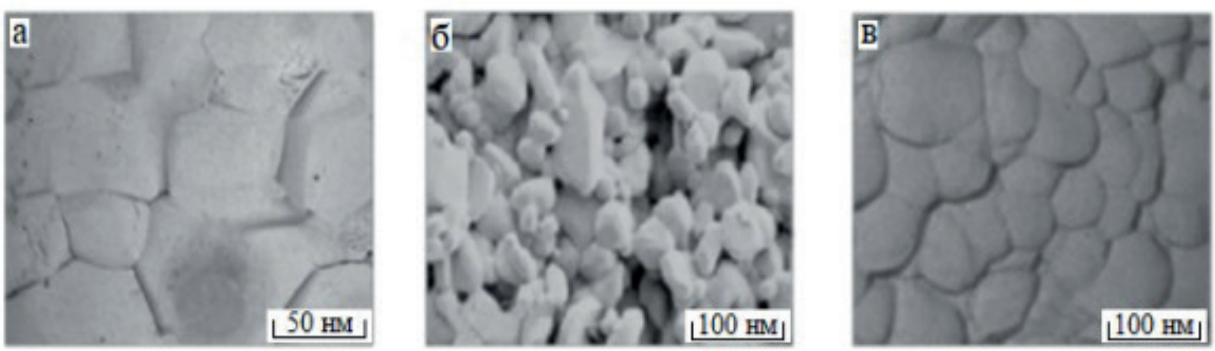


Рис. 1. Микроструктура спеченной керамики: а – твердый раствор состава $80ZrO_2$– $8HfO_2$–$7Y_2O_3$–$5CeO_2$ (1400°C, 2 ч),
б – соединение Nd_2NiO_4 (1200°C, 3 ч),
в – твердый раствор состава $92In_2O_3$–$8ZrO_2$ (1400°C, 2 ч).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНОГО АККУМУЛЯТОРА

Мусакадиева Б.Ш.,[б] ,Гафуров М.М.,[а] Ахмедов М.А,[а,б]

[а]ДНЦ РАН, Аналитический центр коллективного пользования,
367001, Россия, Республика Дагестан, Махачкала ул. М. Гаджиева, 45,
e-mail: muhamadahmedov@mail.ru
[б]ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет,
367000, Россия, Республика Дагестан, Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43 а

С каждым годом потребность в надежных и мощных батареях растет, а наиболее важными параметрами при их выборе являются: высокая энергоемкость, стабильность в работе и время жизни[1]. Ресурс литий-ионных батарей практически уже исчерпан за счет ограниченного интервала рабочих температур (от -10 до +60 0С), а также отсутствия возможности увеличения удельной мощности[2]. Наиболее перспективными по этому отношению являются литий-серные (Li-S) аккумуляторы, удельная энергоемкость самого катодного материала может составлять до 2550 Вт/кг. Однако, одним из препятствий в развития индустрии Li-S батарей является небольшой срок их службы и невысокое окно электрохимической устойчивости у существующих электролитов[3].

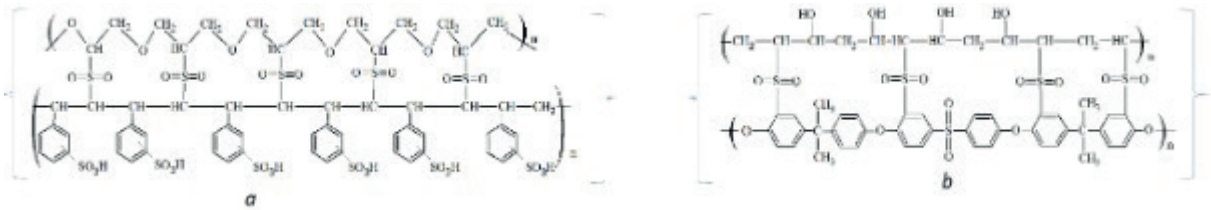


Рисунок 1. Структура сополимеров: ПВС-со-ПСС (a) и ПЕО-со-ПС (b)

В связи с этим в данной работе для улучшения работы литий-серного аккумулятора были синтезированы и исследованы матрицы сополимеров (рис.1) поливинилового спирта - полисульфокислоты (ПВС-со-ПСС-LiX) и полиэтиленоксида-полисульфона (ПЕО-со-ПС-LiX) в присутствии солей лития: $LiClO_4$, Li_2SO_4, CH_3SO_3Li, $LiNO_3$. Удельная ионная проводимость полученных систем составила > 10^{-4} См·см$^{-1}$ (Т=20 ^{0}С), число Li^+– 0.9, анодная устойчивость до 6.0 В.

Литература
1. Lei T., Chen W., Lv W. and etc. Joule, 2018, 2, 2092.
2. Li L., Pascal T.A., Connell J.G. and etc. Nature Communications, 2017, 8, 2277.
3. Zheng D., Zhang X., Wang J., and etc. Journal of Power Sources, 2016, 301, 312.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Инноваций по программе УМНИК, договор №14044ГУ/2019 от 17.05.2019.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОКСИДНО-УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Новомлинский И.Н., Даниленко М.В., Герасимова И.А., Гутерман В.Е.

Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, улица Зорге, 7
e-mail: novomlinskiy@sfedu.ru

В качестве перспективных неуглеродных носителей наночастиц платины в последнее время широко исследуется диоксид олова (SnO_2). Наличие в составе платиносодержащего электрокатализатора наночастиц SnO_2 способно увеличить активность материала в реакциях восстановления кислорода и электроокисления спиртов при увеличении долговечности материалов[1].

В основе настоящего исследования лежит гипотеза о том, что применение композиционного SnO_2/C носителя, полученного оригинальным методом электроосаждения[2] и содержащего диоксид олова в виде НЧ малого размера, для последующего нанесения НЧ платины, позволит получить трехфазные Pt/(SnO_2/C) электрокатализаторы, в которых, с одной стороны, обеспечен подвод и отвод электронов к/от НЧ платины, а с другой – непосредственный контакт значительной части НЧ платины с НЧ диоксида олова.

Полученные Pt/(SnO_2/C) материалы обладают масс-активностью близкой к коммерческому образцу Pt/C (HiSPEC 3000). Добавка диоксида олова способствует значительному увеличению долговечности материала. Кроме того, сопоставление активности в реакции электроокисления метанола показало, что внесение оксида олова в систему позволяет повысить активность. Потенциал начала реакции электроокисления метанола на 30-50 мВ сдвинут в область более низких потенциалов.

Литература
1. Zhang N., Zhang S., et al. Electrochimica Acta, 2014, 35, 413
2. Новомлинский И.Н., Волочаев В.А., Цветкова Г.Г., Гутерман В.Е. Конденсированные среды и межфазные границы, 2017, 19, 112.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект 13.3005.2017/4.6.

НОВЫЕ КИСЛОРОД- И ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ $La_4Zn_2Al_2O_{11}$ И $La_4Zn_2In_2O_{11}$ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Обрубова А.В.[а,б], Салихова Г.Р. [а], Белова К.Г.[а,б], Анимица И.Е.[а]

[а] *Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*
e-mail: Anastasia.Obrubova@urfu.ru
[б].*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

Поиск новых функциональных материалов для применения их в различных электрохимических устройствах в настоящее время остается актуальным. Среди таких материалов наибольшее применение находят сложные оксиды со структурой перовскита [1-3].

В данной работе проведена комплексная аттестация физико-химических свойств новых соединений, полученных при замещении половины позиций B-подрешетки перовскитов $LaAlO_3$ [4] и $LaInO_3$ [5] на цинк. Оксид цинка был выбран по ряду причин: как акцепторный допант, обеспечивающий появление кислородного дефицита; как элемент, не принадлежащий к группе щелочноземельных металлов, что позволяет увеличить химическую устойчивость; как добавка, снижающая температуру плавления и, соответственно, позволяющая улучшить качество керамики.

Твердофазный синтез составов $La_4Zn_2Al_2O_{11}$ и $La_4Zn_2In_2O_{11}$ проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (700–1400°C). Рентгеновскими методами определена последовательность фазовых превращений и установлена структура соединений. $La_4Zn_2Al_2O_{11}$ – кубическая сингония (*Pm3m, a*= 3.78Å); $La_4Zn_2In_2O_{11}$ – ромбическая (*Pnma a*=5.72Å, *b*=5.93Å, *c*=8.20Å.)

Проведена комплексная аттестация электрических свойств при варьировании T, pH_2O, pO_2. Во влажной атмосфере наблюдается появление протонного транспорта у In-содержащего образца как следствие диссоциативного растворения воды из газовой фазы и формирования протонных дефектов. Значимого протонного переноса у Al-содержащего образца не наблюдается.

Проведена оценка химической устойчивости образцов по отношению к CO_2 и парам H_2O.

Литература
1. Lybye D. et al. Solid State Ionics, 2000, 128, 91–103.
2. Haron W. et al. Ceramics International, 2017, 43, 5032–5040.
3. Okuyama Y. et al. Electrochimica Acta, 2014, 125, 443–449.
4. Yukhno E.K. et al. Inorganic Materials, 2016, 52, №2, 218–224.
5. Ruiz-Trejo E. et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64, 515–521.

МИКРОТРУБЧАТЫЙ TiO_2-АНАТАЗ ДОПИРОВАННЫЙ МАРГАНЦЕМ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Подгорбунский А.Б., Железнов В.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока 159д, e-mail: dp.opra@gmail.com

Диоксид титана в модификации анатаз представляет собой перспективную замену традиционному углеродсодержащему анодному материалу для литий-ионных аккумуляторов, эксплуатируемых в форсированном режиме и/или при температуре ниже –5 °С. Одновременно, теоретическая емкость TiO_2 (335 мА·ч/г) почти двукратно превышает значение данного параметра для $Li_4Ti_5O_{12}$ (175 мА·ч/г), широко исследуемого в последнее время по тем же причинам. К недостаткам TiO_2-анатаз относятся низкая электропроводность (~10^{-12} См/см) и медленная диффузия ионов Li^+ (~10^{-15} $см^2$/с). В этом ключе, актуальным является работка способов, позволяющих улучшить электрохимические характеристики TiO_2-анатаз, и одним из перспективных подходов является введение примесей в его кристаллическую структуру.

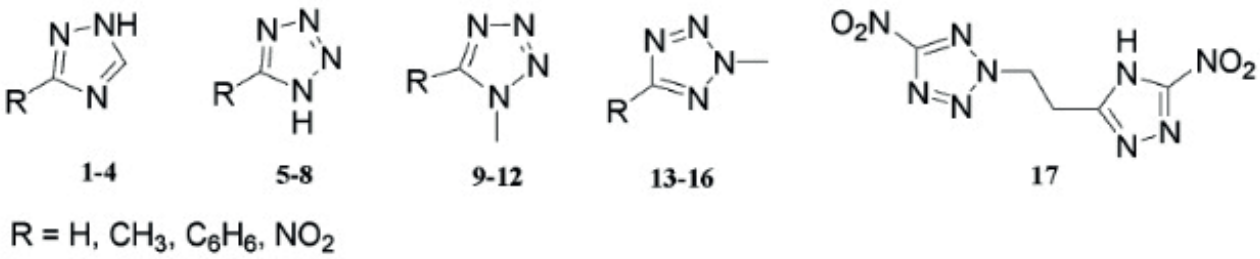
В настоящей работе темплатным золь-гель способом синтезирован легированный ионами марганца диоксид татана в модификации анатаз (Mn/Ti = 0.05; 0.1; 0.2). Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что синтезированные материалы состоят из полых трубок длиной до 50 мкм с внутренним диаметром от 2 до 4 мкм и внешним – до 5 мкм. Образцы идентифицируются как как смесь фаз, включая, в зависимости от содержания допанта, TiO_2 со структурой анатаз и рутил, пирофанит $MnTiO_3$ и гаусманит Mn_3O_4. Характерно, что при атомном отношении Mn к Ti равном 0.05 образования соединений марганца не наблюдается, но регистрируется сдвиг пиков фазы анатаз, что говорит об искажении элементарной ячейки в результате частичного замещения четырехвалентного титана катионами марганца. Внедрение марганца в решетку диоксида титана приводит к увеличению электропроводности на два порядка. По результатам 30-кратного циклирования в электрохимической полуячейке относительно литиевого металлического противоэлектрода в диапазоне 1–3 В при скорости 0.1*C* установлено, что $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ обладает наивысшей обратимой емкостью (186 мА·ч/г) в исследуемом ряду материалов. Даже при повышенной нагрузке *2C* $Ti_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ все еще сохраняет 121 мА·ч/г, что в три раза превышает емкость недопированного диоксида титана (39 мА·ч/г).

ПИРОЛИЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ – 1,2,4-ТРИАЗОЛОВ И ТЕТРАЗОЛОВ

Павлюкова Ю.Н.,[а] Чернова Е.Н.,[б] Русских Я.В.,[б] Зверева В.В.,[а]
Козлов А.С.,[а] Островский В.А.[а]

[а]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект 26,
e-mail: julia_pavljukova@mail.ru
[б]Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, 197110, Санкт-Петербург, Корпусная улица 18

В качестве перспективных компонентов соответствующих энергетических материалов рассматриваются высокоазотистые гетероциклические соединения - 1,2,4-триазолы 1-4, тетразолы 5-16 и представитель «гибридных» систем 17, содержащий 5-нитротетразольный и 3-нитро-1,2,4-триазольный фрагменты, соединенные линкерной группой.



Ранее обнаружены общие закономерности маршрутов масс-спектрометрической фрагментации под действием электронного удара (70 эВ) и термического разложения этих соединений[1-3].

Нами получены масс-спектры высокоазотистых соединений в условиях электрораспылительной ионизации в различных режимах фрагментации. Обнаружены общие и отличительные признаки масс-спектрометрической фрагментации, позволяющие прогнозировать основные закономерности термического распада соединений исследуемого ряда.

Литература:
1. Шурухин Ю.В., Клюев Ю.Н., Грандберг И.И. Химия. гетероцикл. соединений, 1985, 723.
2. Прокудин В.Г., Островский В.А., Поплавский В.С. Изв. АН, Сер.хим., 1996, 9, 2209.
3. Прокудин В.Г., Островский В.А., Поплавский В.С. Изв. АН, Сер.хим., 1996, 9, 2216.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00566.

ПРОВОДИМОСТЬ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ $VO_2 \cdot xH_2O$

Пантюхина М.И.,[а, б] Расковалов А.А.,[а] Неволина О.А.[б]

[а] *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского Отделения Российской Академии Наук, 620137, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, e-mail: marpantyuhina@yandex.ru*

[б] *Уральский федеральный университет УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Для современной техники в настоящее время требуются материалы, имеющие длительный период службы с многофункционально-изменяемыми свойствами. В этом аспекте привлекательными могут быть оксидные соединения ванадия в промежуточной степени окисления. VO_2 имеет множество кристаллических фаз, которые известны своими уникальными свойствами. Известно, что VO_2 проходит обратимый фазовый переход «полупроводник-металл», от моноклинной (M) к рутил-тетрагональной фазе (R) при температуре 68 °C, что впервые было сообщено в [1].

С практической точки зрения материалы и композиты на основе диоксида ванадия находят применение в различных технических устройствах, основанных на его электрохромных, терморхромных и др. свойствах [2]. Гидратированные формы VO_2 и его суспензии могут быть использованы в электрохимических устройствах с протонной проводимостью и низкотемпературных топливных элементах.

Гидротермальным синтезом получена водная суспензия бидисперсного диоксида ванадия в двух кристаллических модификациях: тетрагональной и моноклинной. Измерение электропроводности выполнены на потенциостате-гальваностате BioLogic SP-200 с импедансометром в двухэлектродной ячейке с нержавеющими электродами. Электропроводность полученной суспензии VO_2, содержащей 10 мас. % VO_2, составила $3 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при комнатной температуре. С помощью химического анализа, уставлено, что в синтезированном диоксиде ванадия присутствует примесь пентаоксида ванадия. В работе также показано, что проводимость водной суспензии $VO_2 \cdot xH_2O$ неаддитивно возрастает при уменьшении содержания воды.

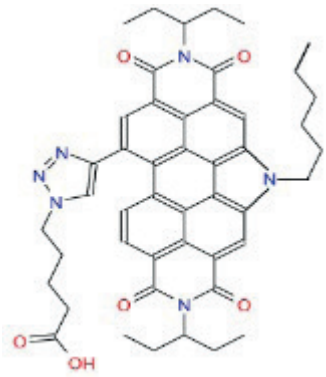
Литература
Morin F.J. Phys. Rev. Lett. 1959, 3, 34.
Liu K., Lee S., Yang Sh., Delaire O., Wu J., Materials Today, 2018, 21, 875.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Петрова Ю.Ю., Нопин М.А.

Институт естественных и технических наук, 628412, Сургут, пр.Ленина 1,
e-mail: yyp.71@mail.ru

Перилендиимидные (PDI) красители – акцепторы известных органических полупроводниковых систем[1]. Их часто используют в органических фотовольтаических ячейках, в которых достигаются низкие значения ширины запрещённой зоны, однако PDI имеют большую склонность к самоагрегации.



PDI-Taz-C_5OOH

В работе применили метод поверхностного молекулярного импринтинга[2] для создания пленок на поверхности наночастиц TiO_2 с отпечатками 1-Н-пирроло-N,N′-бис(3-пентил)перилен-3,4,9,10-бис-(ди-карбоксимид)-5-гексил-11-1Н-1,2,3-триазол-1-ил-пентановой кислоты (PDI-Taz-C_5OOH), обладающей акцепторными свойствами. Ширина запрещенной зоны полученного материала снижается на 0.1-0.5 эВ (табл. 1), а сорбционная емкость после отмывки образцов этанолом достигает 0.75 мкмоль/г. При этом молекулярно-импринтированный (МИП) материал повторно связывает в 2 раза больше PDI-Taz-C_5OOH, чем неимпринтированный (НИП).

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны (E_g) НИП и МИП образцов

Образец	Прекурсор:темплат	$E_g \pm \delta$ (P=0.95, n=3), эВ	Δλ, нм
TiO_2	-	3.09 ± 0.01	-
МИП	1:81	2.62 ± 0.10	72
НИП		2.98 ± 0.05	16

Литература
1. Zhan C., Yao, J. Chem. Mater., 2016, 28, 1948.
2. Huang Z., Zhang Z., Xia Q., et al. J. Appl. Polym. Sci., 2017, 134, 44888.

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ КЛОЗОБОРАТА И АМИДА НАТРИЯ

Подгорбунский А.Б., Салдин В.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии Наук,
690022, Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
e-mail: pab@ich.dvo.ru

В последние годы бурно развивается сектор возобновляемой энергетики, в связи с чем постоянно требуются дополнительные мощности для хранения, дешёвые и ёмкие, выдерживающие многократное циклирование. Прогнозы показывают, что запасы лития в земной коре ограничены: их хватит не более чем на следующие 120 лет с учетом возрастающего спроса на энергоносители (производство автотранспортных средств с гибридным и электрическим приводом, подводная робототехника, бытовые электростанции и пр.). В нашей стране отсутствуют значимые запасы литиевого сырья, а между тем, литий и кобальт, используемые в производстве аккумуляторов, подорожали в 2015–2018 годах на 150% и 260%. На сегодняшний день наиболее перспективными альтернативами литий-ионному аккумулятору (ЛИА) являются натрий-ионные[1]. Натрий-ионный аккумулятор (НИА) при схожих характеристиках может стоить на 80 % дешевле литиевого аналога. Актуальность выбора НИА в области хранения электричества подчеркивается тем, что натрий – составляющий химический элемент обычной соли, содержится в огромном количестве на дне океанов и соленых озер, в частности, на территории России.

Благодаря высокой химической и термической устойчивости, кластерному характеру структур, подверженности химической модификации полиэдрические бор-гидридные соединения являются весьма перспективными кандидатами в качестве твердых электролитов для натрий-ионных аккумуляторов[2,3]. В докладе представлены данные по разработке твердых электролитов на основе клозо-додекабората $Na_2B_{12}H_{12}$ и амида натрия для натрий-ионных аккумуляторов. Описаны электрофизические свойства, структурные и морфологические особенности синтезированных материалов.

Литература
1. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электрохимия, 2018, 54(2), 131–174.
2. Ponrouch A., et al. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(1), 22–42.
3. Wenru H. et al., Nano Energy, 2018, 52 279-291.

Работа выполнена при поддержке Госзадания, тема № 0265-2018-0003.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ

Политов Б.В., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л.

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990, Екатеринбург, улица Первомайская, 91,
e-mail: politoffboris@yandex.com

На сегодняшний день отдельный интерес для теоретических исследований представляют сложнооксидные соединения, в частности, перовскитоподобные молибдаты Sr_2MMoO_6, где M – Mg, Fe, Ni, Mn. Данный класс оксидов обладает интересными свойствами, которые открывают перспективы использования указанных материалов в качестве анодов топливных элементов, функциональных компонентов устройств для спинтроники и т.д. Следует отметить, что по сравнению с большим объемом экспериментальных исследований, теоретические представления о свойствах сложных оксидов недостаточно развиты. Так, вопросы о природе носителей заряда, процессах дефектообразования, ионной проводимости, электронной и магнитной структуре остаются предметом активных дискуссий. В рамках настоящей работы были исследованы молибдаты Sr_2MgMoO_6 методом теории функционала электронной плотности. Рассчитаны плотности электронных состояний и энергии образования различных дефектов (рис.1), а также барьеры миграции ионов кислорода. Полученные результаты сопоставлены с экспериментом.

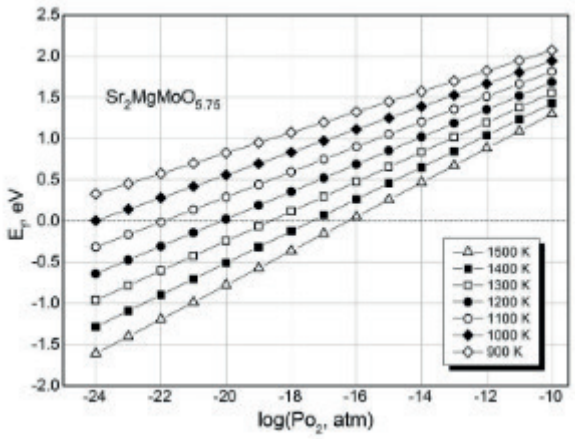


Рисунок 1. Энергия образования кислородной вакансии в молибдате Sr_2MgMoO_6

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ SnO_2

Пушкарев А.С.,[а,б] ,Спасов Д.Д.,[а,б] Иванова Н.А.,[а] Пушкарева И.В.,[а,б]
Акелькина С.В.,[а] Островский С.В.,[а] Фатеев В.Н.[а]

[а]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия,
e-mail: Pushkarev_as@outlook.com
[б]Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14, Россия

В топливных элементах с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), как правило, используются электрокатализаторы на основе платины. Очень важной характеристикой для носителя катализатора является коррозионная стойкость в сочетании с высокой электропроводностью, большой площадью поверхности, гидрофобностью, морфологией, пористостью и т. д. Перспективной стратегией, направленной на снижение деградации углеродных носителей, является использование гибридных носителей на основе углерода. Одним из наиболее привлекательных материалов является SnO_2 благодаря его доступности, низкой стоимости и нетоксичности.[1]

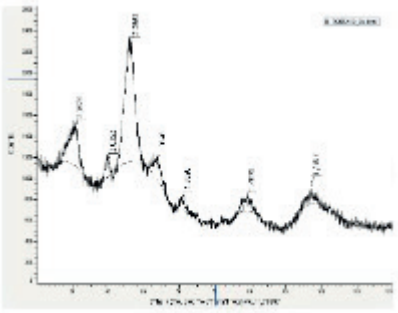


Рисунок 1. Дифракционные спектры $Pt^{20}SnO_2{}^{10}/C$.

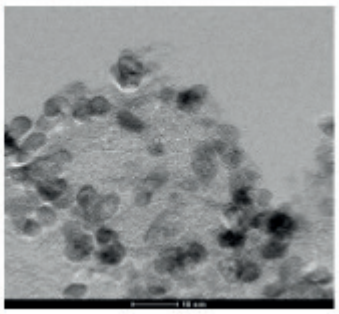


Рисунок 2. ТЕМ изображения $Pt^{20}SnO_2{}^{10}/C$.

В представленной работе были синтезированы электрокатализаторы на основе Pt на носителе, модифицированном SnO_2 (рис. 1, 2). Были исследованы их циклические вольтамперограммы, а также активность в реакции восстановления кислорода и стабильность. Использование SnO_2 в качестве покрытия для углеродных носителей повышает стабильность электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода, однако несколько снижает активную поверхность катализатора.

Литература
1. Du, L., Shao, Y., Sun, J., Yin, G., Liu, J., Wang, Y. Nano Energy 2016, 29, 314.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-23030, а также при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (проект № 1390).

ПРОВЕДЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МЭБ ОБРАТИМОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА И ЕГО КОМПОНЕНТОВ

Пушкарева И.В.,[а,б] Калинников А.А.,[а] Порембский В.И.,[а] Пушкарев А.С.,[а,б] Григорьев С.А.,[а,б] Островский С.В.,[а] Фатеев В.Н.[а]

[а]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия,
e-mail: Pushkareva_iv@outlook.com
[б]Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14, Россия

В данной работе рассматривается задача об оптимальной структуре каталитического слоя (КС) кислородного электрода обратимого топливного элемента (ОТЭ). Разработка модифицированной модели транспорта в КС кислородного электрода ОТЭ основана на подходе, который применен ранее[1]. Проведена серия расчетов с использованием разработанной модели транспорта. Результаты расчетов получены в виде контурных графиков зависимости напряжений модельного ОТЭ с исследуемым КС кислородного электрода в режиме топливного элемента и электролизера и эффективности ОТЭ в целом от удельной массы Pt и Ir в КС. Расчеты проведены при различных значениях объемного содержания полимерного электролита в КС, пористости CL, а также рабочих условиях (температура, влажность, плотность тока).

Результаты расчета показали:

1. При наиболее благоприятных условиях для высокой эффективности ОТЭ оптимальные величины удельной массы Pt и Ir в КС кислородного электрода ОТЭ составляют: m_{Pt}=0.8мг/см^2 и m_{Ir}=0.7мг/см^2. Максимальная величина эффективности ОТЭ в целом составляет: $\eta 0$=0.41.

2. Оптимальная величина объемной доли полимера, по отношению к объему всего слоя с учетом пористости равна X_{pv}=0.18 – 0.2, что примерно соответствует оптимальной доле полимерного электролита для катодного КС топливного элемента;

Литература
1. S.A. Grigoriev, A.A. Kalinnikov. Int. Journal of Hydrogen Energy, 2016, 42, 1590.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171) в НИЦ «Курчатовский институт».

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ГИРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ 24 ГГЦ НА НАНОКОМПОЗИТ СИСТЕМЫ W-C, ПОЛУЧЕННЫЙ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ

Самохин А.В.[а], Водопьянов А.В.[б], Алексеев Н.В.[а], Синайский М.А.[а], Сорокин А.[б], Синцов С.В.[б],

[а]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: samokhin@imet.ac.ru
[б]Институт прикладной физики Российской Академии Наук», 603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Целью экспериментальных исследований являлось исследование образования нанопорошка карбида вольфрама WC при обработке многокомпонентной порошковой нанокомпозитной системы W-C, полученной плазмохимическим синтезом[1], в электромагнитном поле с частотой 24 ГГц. В экспериментах использовалась многоцелевая гиротронная система[2] с номинальной мощностью 7 кВт с частотой 24 ГГц. Порошки обрабатывали в среде аргона. Эксперименты проводились с переменным временем воздействия и мощностью СВЧ. Образцы нанопорошков, полученные в экспериментах, анализировали с использованием следующих методов: XRD, TEM, SEM, BET, LDA, CEA.

Установлено, что микроволновое излучение с частотой 24 ГГц позволяет нагревать образцы порошков до температуры 1100-1200 С практически сразу (через 1-2 с) после включения. Монокарбид вольфрама WC образуется в течение нескольких минут при воздействии микроволнового излучения на исходную нанокомпозиционную систему W-C. Наблюдается лишь незначительное увеличение среднего размера частиц с 20 до 30 нм. Исследования показали, что синтез WC из карбида вольфрама при микроволновом нагревании по сравнению с обычным нагревом в электрической печи может проводиться в течение значительно меньшего времени при сохранении частиц в нанометровом диапазоне.

Литература
1. Samokhin A., Alekseev N., et al. Plasma Chem. Plasma Proc., 2013, 33, 605–616.
2. Samokhin A., Alekseev N., et al. J. Nanotechnol. Eng. Med., 2015, 6, 011008.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований РАН по приоритетным направлениям 14П “Физическая химия адсорбционных явлений и актинидных наночастиц”.

ЭНЕРГЕТИКА ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ

Слесарев В.И.

Водная Академия, 191167, Россия, Санкт-Петербург, Чернорецкий пер., д. 4-6, литера А, пом.1-Н, e-mail:valivsles@yandex.ru

Молекула воды способна диссоциировать гетеролитически с образованием ионов H^+ и OH^- и гомолитически с образованием радикалов •Н и •ОН. Как показали наши расчёты электронной структуры и подвижности молекул воды, выполненные методом неэмпирической молекулярной динамики, гетеролитической диссоциации способствует высокая диэлектрическая проницаемость среды (ε=78), а её уменьшение – гомолитической диссоциации. Поэтому, наиболее вероятна гомолитическая диссоциация воды будет в парообразном состоянии из-за её мелкодисперсного состояния, контакта с воздухом (ε=1.0), а также вследствие чрезвычайной динамичности её единой сетки водородной связи. Снижение диэлектрической проницаемости в микро- и нанокаплях способствует процессам аквакластратирования [1]. В аквакластратированном (АК) состоянии $[H_2O(H_2O)m+n]$ одиночная молекула H_2O будет диссоциировать гомолитически на акварадикалы в АК состоянии $[•H(H_2O)m]$, $[•OH(H_2O)n]$ и, естественно, с поглощением энергии Q_1.

Именно наличием паров воды в воздухе или газе, их эндотермической гомолитической диссоциацией вызван необъясненный до сих пор факт понижения температуры до минус (40°÷200°)С, при пропускании воздуха или газа через прямоточные вихревые трубки. В трубках Ж. Ранка центральный поток воздуха охлаждается до -40°С, а его периферийная часть разогревается до температуры 50°÷70°С. Предлагаемый подход позволяет объяснить наблюдаемые температурные эффекты.

Охлаждение воздуха в центральной части потока уже объяснено. Разогрев периферийной части потока вызван выбросом центробежными силами на периферию небольшой части АК радикалов. При этом, они освобождаются от аквакластратных оболочек $Q_2 \leq 0$ и в свободном состоянии активно взаимодействуют, выделяя Q_3=550 кДж/моль, разогревают поток воздуха. Разделение условий и разный механизм протекания прямой и обратной реакций гомолитической диссоциации воды и выделении энергии равной $550 - |Q_1| - |Q_2|$ при её вихревом движении до настоящего времени было неизвестно. При вихревом движении вода – альтернативный источник энергии.

Литература:
1. Слесарев В. И. Вода: проблемы и решения. Тезисы докладов XX Менделеевского съезда. т.1, с.325, 2011.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$

Тарасова Н.А., Галишева А.О., Западнова Е.А., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Перспективными ионными проводниками для среднетемпературных топливных элементов являются протонные электролиты на основе сложных оксидов. Наиболее изученными протонными проводниками являются сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее. Однако, в последние годы появились исследования, посвященные новому классу кислородно-ионных проводников со структурой Раддлесдена-Поппера на основе $BaNdInO_4$. Структура $BaNdInO_4$ представлена двумя чередующимися слоями: 1) перовскитоподобный слой, образованный соединенными вершинами октаэдрами $[InO_6]$ и атомами Ba, расположенными в пустотах между октаэдрами; 2) слой, образованный атомами Nd, расположенными также как в оксиде Nd_2O_3 (в отличие от слоистой структуры типа K_2NiF_4, где второй солеподобный слой KF). Также было показано, что акцепторное допирование $BaNdInO_4$ приводит к увеличению общей проводимости на порядок. В тоже время наличие кислородной разупорядоченности в данных фазах может также создавать предпосылки реализации протонной проводимости в атмосферах с повышенной влажностью. Наличие солевого блока в данных фазах обеспечивает возможность больших концентраций протонных носителей, а вакансионно разупорядоченная матрица перовскитного блока − быстрый ионный транспорт. Таким образом, новый класс протонных проводников со структурой Раддлесдена-Поппера на основе $BaMInO_4$ перспективным для создания с его использованием новых высокоэффективных протонпроводящих электролитов.

В настоящей работе впервые получен сложный оксиды $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_{3.95}$ (M= Ca, Sr, Ba), исследованы их структура и транспортные свойства, доказана их способность к гидратации и проявлению протонного переноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ, проект МК-24.2019.3

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ (F^-, Cl^-) НА ХИМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Тарасова Н.А., Галишева А.О., Толстыкина А.А., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,
e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Разработка материала, пригодного для использования в качестве электролита твердооксидного топливного элемента является одной из актуальных задач современного материаловедения. Материалы такого типа должны обладать высокой проводимостью в среднетемпературном диапазоне, а также быть устойчивыми в окислительных и восстановительных атмосферах.

Наиболее изученными в данной области являются материалы на основе цератов и цирконатов щелочноземельных металлов. Так, церат бария $BaCeO_3$ показывает достаточно высокие значения электропроводности, но при этом деградирует в атмосфере CO_2.

Для оптимизации свойств материалов часто используют методы допирования. Наиболее распространенным является допирование катионной подрешетки Однако, существует другой метод улучшения физико-химических свойств – анионное допирование, то есть замещение ионов O^{2-} на ионы иного радиуса или валентности.

В рамках настоящего исследования методом твердофазного синтеза получены галогензамещенные составы на основе сложных оксидов со структурой перовскита и производной от нее $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, проведена их рентгенографическая аттестация. Выполнено исследование химической устойчивости полученных галогензамещенных сложных оксидов к парам воды и углекислому газу. Установлено, что F^-- и Cl^- - содержащие образцы являются более химически устойчивыми по сравнению с недопированными составами, что позволяет сделать вывод о том, что введение фторид- и хлорид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 18-73-00006

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИЯДЕРНОГО ОКСОХЛОРИДНОГО КЛАСТЕРА $Li_8Ru_2OCl_{14}$ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

Ткаченко В.Ю.,[а] Джабиев Т.С.,[б] Джабиева З.М.[б]

[а]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: virineya_lam@mail.ru
[б]ФГБУН ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., просп. академика Семенова, 1, Россия
e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Одним из перспективных методов получения возобновляемой энергии в будущем является искусственный фотосинтез - фотокаталитическое разложение воды на H_2 и O_2. Для организации эффективного процесса разложения воды, помимо фотостимулированного разделения зарядов необходимо иметь высокоэффективные катализаторы формирования молекулярных продуктов. В настоящее время внимание привлекают комплексы Ru и Co. На эффективность и стабильность комплексов оказывают влияние не только природа переходного металла и его лигандное окружение, но и противокатионы, и кислотность среды.

В настоящей работе представлены синтез, строение комплекса $Li_8Ru_2OCl_{14}$ ($Ru^{IV}Ru^{IV}$) и изучены реакции самовосстановления комплекса с образованием O_2, а также реакция окисления воды одноэлектронными окислителями Ce^{4+}, катализированная образующимся в результате самоорганизации кластером. Электрохимическое поведение (Ru^{IV}-Ru^{IV}) показало, что в слабокислой среде (0.2-0.8M HCl) происходит необратимое восстановление комплекса в смешано-валентный интермедиат ($Ru^{IV}Ru^{III}$) при соотношении Ru^{IV}:Ru^{III}=1:1, который далее распадается на мономеры Ru^{IV} и RuIII. С повышением концентрации HCl до 2M и выше - исключается его образование. Из кинетических исследований реакции самовосстановления ($Ru^{IV}Ru^{IV}$) координированной водой следует, что реакция осуществляется по бимолекулярному закону с константой реакции k = 0.22M^{-1}мин$^{-1}$ со степенью превращения 80%. Т.е. биядерные комплексы самоорганизуются в тетраядерный катализатор, окисляющий воду четырехэлектронно до молекулы O_2: $2[Ru^{IV}Ru^{IV}] + 2H_2O = 2[Ru^{III}Ru^{III}] + O_2 + 4H^+$. ESI-масс-спектр подтверждает образование тетраядерного катализатора $[2H_2ORu_4O_6(OH)]^{3+}$ с m/z = 553.29. Каталитическая реакция окисления воды экзогенным окислителем Ce^{4+} в координационной сфере $[Ru^{IV}Ru^{IV}]2$ также происходит по четырехэлектронному механизму: $4Ce^{4+} + 2H_2O = 4Ce^{3+} + O_2 + 4H^+$. Скорость образования O_2 высокая, TOF = 0.012 ммоль/мин, TON = 260.

Работа выполнена в рамках гос.задания (№ 0089-2019-0004) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ И РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ С $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Филонова Е.А.,[а] Токарева Е.С.,[а] Кольчугин А.А.,[а,б]
Пикалова Н.С.,[а,б] Пикалова Е.Ю.[а,б]

[а] *Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19*
[б] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН*
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
elena.filonova@urfu.ru

Синтез и изучение физико-химических свойств новых катодных материалов со слоистой структурой и дизайн электродов на их основе весьма перспективное направление современных исследовательских работ в области твердооксидных топливных элементов. В качестве объекта данного исследования выбрана слоистая несоразмерная фаза $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (Ca349) – материал, известный своими термоэлектрическими свойствами. Данный материал имеет низкий ТКЛР $9–10 \times 10^{-6}$ K^{-1}, что делает его совместимым со многими электролитами ТОТЭ. Применение данного материала в качестве катодов стало развиваться относительно недавно [1].

В настоящей работе получен материал Ca349, проведена аттестация его структуры и физико-химических свойств и изучено электрохимическое поведение композитных электродов на его основе с протон-проводящим электролитом $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb).

Синтез материалов Ca349 и BCZYYb осуществляли глицерин- и цитрат-нитратными методами. Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ и $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ исследовали методом рентгеновской дифракции. Уточнение кристаллоструктурных параметров проводили методом Ритвелда. Согласно данным РФА полученные материалы были однофазны. Химического взаимодействия материалов в интервале температур 800 – 900ºС (изучали методом контактных отжигов) не обнаружено. Электрохимические свойства электродов BCZYYb-Ca349 (в масс. Соотн. 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 0:100) изучали методом электрохимического импеданса. Установлена оптимальная температура припекания функциональных слоев, исследовано влияние различных коллекторов, выявлен оптимальный электродный дизайн для применения в ТОТЭ.

Литература
1. Yahia H. B., Mauvy F., Grenier J. C. J. Solid State Chem., 2010, 183, 527.

$Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$: КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Филонова Е.А.,[а] Морева Е.А.,[а] Русских О.В.,[а]
Скутина Л.С.,[а,б] Вылков А.И.[а,б]

[а] Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[б] Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20 elena.filonova@urfu.ru

К настоящему времени в качестве анодных материалов для твёрдооксидных топливных элементов успешно апробированы оксиды со структурой двойного перовскита $Sr_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$. Цель настоящей работы - изучение влияния состава окислительно-восстановительной смеси при синтезе $Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$ на ход пиролиза и физико-химические характеристики целевого оксида. Образцы $Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$ были получены методом пиролиза глицин- и глицерин-нитратных композиций при варьировании состава пиролитической смеси (набора параметров R и φ). На высушенных после пиролиза пленках $Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$ проводили изучение процесса термохимического генерирования зарядов. Полученные порошки отжигали на воздухе при температуре 1100°C, затем прессовали в компактные образцы, которые отжигали при 1300°C.

Рентгенографические исследования образцов проводили на воздухе при 298 К на дифрактометре ДРОН-6 в интервале углов $20 \le 2\theta° \le 90$ в Cu/Kα-излучении. Термогравиметрические исследования образцов выполняли на воздухе и в восстановительной атмосфере при помощи Netzsch STA 449F3. Измерение проводимости образцов проводили четырехзондовым методом на постоянном токе в воздушной среде в интервале температур 300–850ºC с помощью автоматической системы Zirconia-318. Линейное расширение образцов изучали дилатометрическим методом на воздухе и в восстановительной среде с использованием Netzsch DIL 402 PC при 200–800ºC.

По результатам настоящего исследования оптимальным составом с точки зрения практического использования изучаемых оксидов в качестве анодных материалов для ТОТЭ признан оксид $Sr_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MoO_6$, синтезированный по глицерин-нитратной методике, при параметрах R=0 и φ=3.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты №18-33-00544, 19-03-00230.

ПРОВОДИМОСТЬ И ЧИСЛА ПЕРЕНОСА В ПЛЕНКАХ ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$

Халиуллина А.Ш. , Куимов В.М., Дунюшкина Л.А.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральской Академии Наук,
20990, Екатеринбург, Академическая 20,
e-mail: adelia01@mail.ru

Разработка эффективных и экологически чистых источников энергии, к которым относятся твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), является одним из приоритетных направлений мировой энергетики. Одним из главных требований к электролиту ТОТЭ является высокая ионная проводимость и устойчивость в рабочих условиях. С этой точки зрения перспективными являются протонные электролиты на основе $SrZrO_3$.

Использование пленочных электролитов позволит уменьшить рабочую температуру ТОТЭ за счет снижения омических потерь, поэтому в последние годы значительные усилия сосредоточены на разработке пленочных элементов. Для использования в ТОТЭ пленочный электролит, как правило, получают на несущем электроде, что предполагает совместную обработку тугоплавкого твердооксидного электролита и электрода при высоких температурах, необходимых для формирования газоплотной пленочной мембраны. Очевидно, что при высоких температурах активизируются процессы взаимодействия между подложкой и пленкой, которые могут привести к деградации пленочного электролита и ТОТЭ в целом. Поэтому важной задачей является изучение влияния взаимодействия с несущим электродом на перенос заряда в пленочном электролите.

В данной работе измерены электропроводность и числа переноса ионов (t_i) в пленочном электролите $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZY) на несущем композитном аноде Ni-YSZ (YSZ – электролит ZrO_2, стабилизированный Y_2O_3) в условиях работы топливного элемента. Пленки SZY толщиной 2.5 мкм были получены методом химического растворного осаждения, который позволяет получать плотные пленки при сравнительно низких температурах (до 1000°C). Измерения проводили при помощи газовой концентрационной ячейки, с использованием влажного водорода и воздуха. Установлено, что t_i в пленочном электролите незначительно уступают таковым в массивном электролите такого же состава: 0.96 и 0.99 соответственно при 700°C и pH_2O=2.3 кПа в газообразных топливе и окислителе. Одной из причин снижения t_i в пленочном электролите является диффузия никеля из подложки.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ВЫСОКОАКТИВНЫЕ И СТАБИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ/ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Богдановская В.А., Корчагин О.В., Радина М.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4,
e-mail: bogdanovsk@mail.ru

Реакции с участием кислорода относятся к широко распространенным и важным в практическом отношении. Значительное внимание при этом уделяется вопросам, связанным с деградацией материалов электродов, при проведении анодного выделения и катодного восстановления O_2. В связи с этим, создание катализаторов для кислородной реакции, как в водных, так и апротонных растворителях, является актуальной задачей

Работы развиваются в двух направлениях: повышение активности и стабильности металлической фазы и разработка дисперсного коррозионно устойчивого носителя. Значительные успехи достигнуты при разработке многокомпонентных би- и три металлических катализаторов, имеющих структуру ядро-оболочка. Показано, что свойства платины, которая содержится в оболочке, благодаря лигандному влиянию ядра, отличаются повышенной активностью и стабильностью по сравнению с моноплатиной[1].

Второе направление связано с созданием коррозионно стойкого носителя. Наиболее распространенными носителями являются дисперсные углеродные материалы (УМ): нанотрубки (УНТ), графены, сажи и др. Устойчивость УМ к деградации может быть повышена путем модифицирования кислородсодержащими группами, допирования адатомами N, S, P.

Функционализация, кроме того, приводит к созданию на поверхности активных центров для закрепления металлической фазы при синтезе катализаторов. В $Li – O_2$ аккумуляторах УМ выступают не только в роли носителя, но и как катализатор. При этом материал активного слоя положительного электрода $Li – O_2$ аккумулятора должен обладать бифункциональными свойствами: ускорять электровосстановление и выделение O_2[2]. Введение N и P в УНТ приводит к увеличению электрохи мически активной поверхности и активности в катодном восстановлении кислорода в водных и неводных электролитах.

Целью данной работы является разработка эффективных методов модифицирования УНТ для повышения их коррозионной устойчивости, установление взаимосвязи структуры, состава поверхности и устойчивости к деградации различных УНТ в водных и неводных электролитах.

1. M.R.Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya. In Electrocatalysts for low Temperature Fuel Cells. Ed. by T.Maiyalagan and V.S. Saji. 2017. Ch. 6. P.165 – 196.
2. L.Qin, W. Lu, W. Wei et al. Carbon. 2019. 141. P.561.

ПРОБЛЕМА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ИСТОЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

Владимиров С.Н.

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
107023, Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38,
e-mail: snvl@mail.ru

Наиболее ценным сырьем для нефтехимической промышленности являются углеводородные полезные ископаемые: природный газ, каменный уголь и нефть. Эти же полезные ископаемые одновременно являются и первичными источниками энергии. Основным источником получения моторных топлив является нефть. В мире перерабатывается более 4 млрд.тонн нефти, из которой на долю моторных топлив приходится в разных странах до 70%[1].

В настоящее время значительно истощились и израсходовались многие месторождения нефти и газа, поэтому возникает весьма актуальный вопрос: за счет чего будет обеспечено будущее человечества? Ведь прирост энергетических ресурсов идет в основном за счет увеличения доли нефти и газа в энергетическом балансе.

В ближайшем будущем можно определить два основных направления в решении данной проблемы: более глубокая переработка нефти и газа и вовлечение угля и природного газа в производство альтернативных источников энергии. Это потребует значительных материальных вложений, совершенствование технологического процесса с целью снижения тяжелых фракций: мазута, гудрона.

Автомобильный транспорт, основной потребитель углеводородного сырья, должен перейти на альтернативные моторные топлива: сжатый и сжиженный природный газ, метанол, биогаз. Особого внимания заслуживают электромобили, которые значительно могут снизить экологическую нагрузку на окружающую среду в мегаполисах, однако, потребляемое ими электричество является продуктом переработки также нефтепродуктов[2].

Россия, являясь одним из лидеров по добычи нефти, занимает далеко не ведущее место по ее переработке. Это объясняется традиционной политикой экспорта углеводородов. В ближайшие годы нужно разрабатывать более экономичные транспортные средства, внедрять альтернативные виды горючего, добиться большей экологической чистоты в производстве электроэнергии. Тем самым мы придем к тому, что нефть будет составлять меньшую долю в общем раскладе энергопотребления.

Литература
1. Инженерно-химическая наука для передовых технологий / Под ред. В.А. Махлина. М.: АОЗТ “Просветитель”, 2017. Вып. 3. 295 с.
2. Владимиров С.Н. «Зеленые технологии» как приоритет развития современной экономики. / Сб. Актуальные вопросы науки и практики XXI в. Материалы 5-ой международной научно-практической конференции. 2017. С. 47-50.

БИОБУТАНОЛ КАК АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ТОПЛИВО

Владимиров С.Н.

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
107023, Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38, e-mail: snvl@mail.ru

Россия имеет не только значительные запасы углеводородного сырья, но и обладает мощным потенциалом возобновляемых природных ресурсов и различными источниками энергии (солнечной, ветровой, геотермальной, энергией биомассы и др.). Технический потенциал возобновляемых источников энергии во много раз превышает объем потребления всех топливно-энергетических ресурсов России, а экономический потенциал составляет около 25% от годового внутреннего потребления энергоресурсов в стране[1].

Использование альтернативных источников энергии – это вклад в будущее и продиктовано заботой об окружающей среде. Благодаря широкому внедрению альтернативных источников энергии можно достичь решения многих стратегических задач современности - диверсификации экономики, освоение перспективных направлений энергетики, рациональное использование топливно-энергетических ресурсов, снижение зависимости от централизованного энергоснабжения[2].

В СССР в конце 70-х годов прошлого века биобутанол производился в промышленных масштабах из картофеля. По своим эксплуатационным свойствам этот газ ближе к неэтилированному бензину. Старые технологии получения данного газа в настоящее время не рентабельны за счет высокой энергоемкости. Сырьем для его производства может служить также и целлюлоза, и солома, растительное сельскохозяйственное сырье.

Биобутанол имеет низкое давление насыщенного пара, его смесь с бензином не гигроскопична, что способствует его применение без необходимости модификации транспортных средств. При этом обеспечивается значительная экономия топлива, обеспечиваются экологические преимущества по сравнению с топливом на нефтяной основе, включая более низкий уровень выбросов парниковых газов в окружающую среду.

Литература
1. Теплухин П. Освобождение от нефтезависимости // Деловые люди 2012. №131. С. 32-35.
2. Владимиров С.Н. «Зеленые технологии» как приоритет развития современной экономики. / Сб. Актуальные вопросы науки и практики XXI в. Материалы 5-ой международной научно-практической конференции. 2017. С. 47-50.

СОРБЦИЯ МЕТАНА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ ПУТЁМ ПОСТРОЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Гожикова И.О.,[а,б] Лермонтов С.А.[а]

[а]Институт физиологически активных веществ Российской Академии Наук, 142432, Черноголовка, Северный проезд 1, e-mail: innagozhik@gmail.com
[б]Институт проблем химической физики Российской Академии Наук, 142432, Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1

Основной задачей работы является разработка углеродных наноструктурированных материалов, способных сорбировать метан. В перспективе рассматриваемые материалы смогут хранить природный газ без сверхнизких температур, тяжёлых металлических сосудов и высоких давлений[1].

Для решения задачи был рассмотрен графеновый монослой, потенциально имеющий очень небольшой объём структурно-образующей матрицы. С помощью модельного гамильтониана[2] с использованием программного пакета ПРИРОДА проведён расчёт потенциалов взаимодействия молекулы метана с графеновым листом для 18 различных взаимных ориентаций. Эти потенциалы с достаточно высокой точностью могут быть аппроксимированы эффективными потенциалами Леннарда-Джонса.

С помощью построенных потенциалов можно в аналитическом виде исследовать зависимость энергии от расположения метана в системе из нескольких графеновых слоев с произвольными взаимными ориентациями. На основе этого вычислены термодинамические функции метана и рассчитана зависимость степени заполнения от температуры и давления для разных межплоскостных расстояний.

Литература
1.А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков Адсорбционные системы аккумулирования метана на основе углеродных пористых структур // Успехи химии. - 2018. - №87(10). - С. 950-983.
2.D. N. Laikov // J. Chem. Phys

СИНТЕЗ ТОПЛИВНЫХ ОКСИГЕНАТОВ В СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Вольева В.Б.[а], Варфоломеев С.Д.[а], Комиссарова Н.Л.[а], Рыжакова А.В.[а], Коверзанова Е.В.[а], Курковская Л.Н.[а], Овсянникова М.Н.[а], Усманов Р.А.[б], Гумеров Ф.М.[б]

[а]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Косыгина, 4,
e-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru
[б]Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68

Развитие методов интенсивного воздействия на вещество представляет в настоящее время особый интерес, так как открывает возможность осуществления практически важных превращений, недоступных в обычных условиях. Так, этерификация низших жирных кислот (НЖК) в условиях образования суперкритических флюидов (СКФ) спиртов приводит к композициям карбоксилатов, в которых помимо производных исходных НЖК присутствуют более высокие гомологи, образующиеся в результате алкилирования спиртом кислотного и алкоксильного фрагментов карбоксилатов. Возможными интермедиатами в этом процессе являются диалкил-орто-карбоксилаты. На примере СКФ-этерификации масляной кислоты этанолом методом хромато-масс-спектрометрии зарегистрирован диэтил-орто-бутират. Образование орто-эфира является специфичным для СКФ-процессом и в обычных условиях не наблюдается.[1]

Применение СКФ-техники к этерификации набора НЖК (уксусная, пропионовая, масляная), продуцируемому в биокаталитической переработке углеводистых материалов, позволяет получать синтетический аналог биодизеля. Сходный набор карбоксилатов, дополненный окси- и кето-кислотами, гидроксиароматическими соединениями и производными глицерина, наблюдается при превращениях глюкозы в этаноле и воде в СКФ-условиях. Трансэтерификация растительных триглицеридов в смешанной среде этанол-ацетон в условиях образования суперкритических флюидов позволяет получать биодизель без свободного глицерина, претерпевающего in situ конверсию в алкил- и алкилиденглицерины.[2]

Литература
1. Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Комиссарова Н.Л., Курковская Л.Н., Малкова А.В., Овсянникова М.Н., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А. Изв. РАН, Сер.хим., 2019, 4, 717-724.
2. Вольева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Коверзанова Е.В, Курковская Л.Н., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. ЖОрХ, 2015, 51, №7, 935-938.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОЙ ИОНАМИ ВАНАДИЯ

Коваленко Л.Ю., Лупицкая Ю.А., Бирюкова А.А., Бурмистров В.А.

Челябинский государственный университет,
454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129,
e-mail: LKovalenko90@mail.ru

Полисурьмяная кислота (ПСК) является одним из перспективных соединений, на основе которого могут быть получены композитные протонпроводящие мембраны. Известно, что ПСК кристаллизуется в рамках структуры типа пирохлора (пр. гр. Fd3m). Одним из способов, повышающих транспортные свойства, является изменение состава путём внедрения изо- и гетеровалентных добавок[1].

В связи с этим целью работы явилось исследование протонной проводимости образцов ПСК, допированных ионами V^{+3}.

Образцы ПСК, допированной ионами V^{+3}, синтезировали методом соосаждения. Согласно РФА, исследуемые образцы однофазные, имеют структуру типа пирохлора. По данным XRF-спектрометрии и термогравиметрии, был рассчитан исходный брутто-состав соединений $H_{2+2x}[SbO_3]_{2-x}[VO_3]_x \cdot nH_2O$, в которых x равно 0; 0,28; 0,38; 0,48, количество воды $2<n<3$. Протонпроводящие и диэлектрические характеристики исследовали с помощью импедансметра Elins Z – 1500J в диапазоне частот 1Гц-2МГц при T=25˚C и RH = 58%.

Годограф импеданса образцов представлял собой слегка вытянутую полуокружность и прямую линию под небольшим углом к оси абсцисс в низкочастотной области. Это свидетельствует о наличии процессов релаксации заряда, протекающих вблизи электродов (низкочастотная область) и в частицах образца (высокочастотная область). Увеличение количества допанта V^{+3} приводит к сдвигу полуокружностей в высокочастотную область и к уменьшению их радиусов. Из годографов импеданса по отсечке на ось активных сопротивлений были найдены значения проводимости. При комнатной температуре протонная проводимость для ПСК составила $8 \cdot 10^{-3}$ См/м, а для образца, в котором x=0,48 – $7 \cdot 10^{-2}$ См/м. Увеличение проводимости обусловлено присутствием октаэдров $[VO_3]^{3-}$, для компенсации заряда которых необходимо большее число протонов по сравнению с $[SbO_3]^-$.

Литература
1. Свитанько А.И., Новикова С.А., Стенина И.А., Скопец В.А., Ярославцев А.Б. Неорганические материалы, 2014, 50, 295.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00269.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОН-ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТОВ $Sr_{1-X}Ca_XMn_{1-У}V_УO_{3-\delta}$

Константинова Е.И., Леонидов И.А., Марков А.А., Кожевников В.Л.

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская 91,
e-mail: katrine@ihim.uran.ru

Оксиды переходных металлов являются одними из лучших термоэлектрических материалов из-за их стабильности и экологической безопасности. Манганиты $A MnO_{3-\delta}$ (A = Sr^{2+}, Ca^{2+}) с перовскитоподобной структурой обладают большими значениями термоэдс и считаются перспективными материалами для термоэлектрических генераторов, работающих на воздухе при повышенных температурах. Увеличение содержания стронция понижает теплопроводность и тем самым повышает термоэлектрическую эффективность этих соединений[1].

В работе представлены результаты исследования свойств новых манганитов $Sr_{1-x}Ca_xMn_{1-y}V_yO_{3-\delta}$. Показано, что введение ванадия способствует стабилизации перовскитоподобной структуры при больших содержаниях стронция. Определены концентрационные границы существования различных структурных модификаций исследуемых соединений. Измерения электропроводности (σ) и термоэдс (S) показывают, что образование ионов Mn^{3+}, вызванное введением ионов V^{5+} и кислородной нестехиометрией δ, увеличивает электропроводность при сохранении высокой термоэдс. Установлен прыжковый механизм переноса электронов. Увеличение абсолютных значений S и σT с ростом температуры объясняется в рамках модели[2] активационного характера движения электронов с учетом уменьшения концентрации ионов Mn^{3+} при их диспропорционировании: $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$. В результате статистико-термодинамического анализа определены константы равновесия и значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, позволившие рассчитать концентрации ионов марганца и подвижность электронов.

Литература
1. Okuda T., Fujii Y. J. Applied Physics, 2010, 108, 103702.
2. Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V., Chukin A.V., Kozhevnikov V.L., J.Solid State Electrochemistry, 2017, 21, 2099.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-73-00190.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ИХ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНИДОВ В ПЛАЗМЕ, ПОДДЕРЖИВАЕМОЙ РАЗЛИЧНЫМИ РАЗРЯДАМИ

Корнев Р.А., Сенников П.Г.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина 49,
e-mail: kornev@ihps.nnov.ru

Кремний, германий, бор молибден и сера, а также их соединения с заданными параметрами по химической и изотопной чистоте представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и решения различных прикладных задач. Для получения этих веществ перспективны плазмохимические методы, в которых реализуются восстановительные процессы химически и изотопно-чистых галогенидов кремния, германия, бора молибдена и серы в среде водорода.

В работе сообщаются результаты исследования процессов плазмохимического водородного восстановления SiF_4, GeF_4, BF_3, MoF_6, SF_6, $SiCl_4$, $GeCl_4$ и BCl_3 в различных типах газовых разрядов - ВЧЕ, ВЧИ, ВЧД и СВЧ. Установлены основные химические реакции, ответственные за процессы восстановления указанных галогенидов, и исследованы закономерности их протекания в зависимости от основных внешних параметров процесса восстановления (давление, соотношение реагентов и энерговклад). Исследованные галогениды могут восстанавливаться как до элементарных Si, Ge, B, Mo и S так и до фтор и хлорсиланов, гексахлордисилана, дихлорборана, полифторгерманов $(GeF_2)_n(GeF)_m$ и полихлорсиланов $(Si_2Cl_2)_n$, а также до трифторида молибдена.

Проведено численное моделирование газодинамических и тепловых процессов и исследован тепловой баланс в ВЧД, ВЧИ и СВЧ плазмотронах. Определены мощность, необходимая для а нагрева газа в разрядах повышенного давления, температура газа и время пребывания реагентов в зоне плазмы. Установлено наличие температурных зон с особыми условиями для реакций восстановления.

Исследован химический, изотопный и фазовый состав полученных в процессах плазмохимического водородного восстановления элементарных Si, Ge, B, Mo и S.Установлено влияние типа разряда на форму образования элементов.

Разработаны одностадийные плазмохимические методы получения высокочистых изотопно-модифицированных ^{28}Si, ^{72}Ge, ^{10}B, ^{98}Mo и ^{32}S с различной структурой.

Работа поддержана Российским Научным Фондом № 17-13-01027.

ПЕРВЫЕ УНИКАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О НОВОМ МАГНЕТИКЕ НА ОСНОВЕ НАНОФОРМЫ УГЛЕРОДА, КООРДИНИРОВАННОЙ ПОРФИРИНОМ КОБАЛЬТА(II) С ПЭТ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Ломова Т.Н., Королев В.В., Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Рамазанова А.Г., Балмасова О.В., Груздев М.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия, e-mail: tnl@isc-ras.ru

1'-N-метил-2'-(пиридин-4-ил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерен-кобальт(II) 5,10,15,20-(тетра-4)-*трет*-бутилфенил) порфиновую триаду ($РуС_{60})_2$CoIITBPP получали с использованием аксиальной координации N→Co для исследования наличия в ней магнитокалорического эффекта при комнатной температуре (МКЭ) и, если он проявляется, для сравнительного анализа параметров магнитокалорической триады и предшественников. Прямое определение МКЭ/термодинамики намагничивания и удельной теплоемкости для триады по сравнению с $С_{60}$ и прекурсорами с помощью разработанного нами микрокалориметрического метода [1-4] и ДСК, соответственно, показывает, что $С_{60}$, $РуС_{60}$, кобальтпорфирин и триада показывают положительное значение МКЭ 0.004, 0.016, 0.028 и 0.0075 K при 278 K и магнитной индукции 1.0 T. МКЭ как в $РуС_{60}$, так и в $Со^{II}$TBPP немного понижается в донорно-акцепторной триаде, но приводит к появлению новых интересных свойств, а именно фотоиндуцированного переноса электрона (PET). Используя температурные зависимости термодинамических параметров намагничивания (удельная теплота, $Q_{МКЭ}$, энтальпия, ΔH, энтропия, ΔS и удельная теплоемкость), увеличение МКЭ при переходе $С_{60}$ → $РуС_{60}$ можно объяснить наличием состояний ароматичности и антиароматичности в $С_{60}$. Уменьшение МКЭ в триаде по сравнению с $РуС_{60}$ и $Со^{II}$TBPP, вызвано более высокой удельной теплоемкостью триады. Этот факт указывает на необходимость перехода от $Со^{II}$TBPP к пентакоординированным комплексам металлов с ненулевым спином и одним аксиальным координационным местом для связывания замещенного фуллерена.

Литература
1. Korolev V.V., Korolev D.V., Ramazanova A.G. J. Therm. Anal. Calorim. 2018, https://doi.org/10.1007/s10973-018-7704-y.
2. Lomova T.N., Korolev V.V., Zakharov A.G. Mater. Sci. Eng. B 2014, 186, 54.
3. Korolev V.V., Lomova T.N., Maslennikova A.N., Korolev D.V., Shpakovsky D.B., Jianwei Zhang, et al. J. Magn. Magn. Mater. 2016, 401, 86.
4. Lomova T.N., Korolev V.V., Ramazanova A.G., Ovchenkova E.N. J. Porphyrins Phthalocyanines 2015, 19, 1262.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-43-370022.

ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ $Li_{8-X}Zr_{1-X}Ta_XO_6$ x= 0 – 0.5 ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Пантюхина М.И.,[а, б] Расковалов А.А.,[а] Саетова Н.С.,[а] Неволина О.А.[б]

[а] *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского Отделения Российской Академии Наук, 620137, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, e-mail: marpantyuhina@yandex.ru*

[б] *Уральский федеральный университет УрФУ, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Интерес к литийпроводящим твердым электролитам обусловлен, больше всего, возможностью создания на их основе полностью твердофазных химических источников тока (ХИТ). Достоинством твердофазных ХИТ [1, 2] является пожаро- и взрывобезопасность, широкий диапазон эксплуатационных температур, а также увеличение возможностей изготовления разнообразных конструкций источника.

В работе было проведено допирование цирконата лития Li_8ZrO_6 изоструктурной фазой Li_7TaO_6 [3], обладающей униполярной литий-ионной проводимостью. Кристаллическая решетка этих фаз состоит из октаэдрических слоев, между которыми находятся тетраэдрические литиевые слои. Но в отличие от Li_8ZrO_6, в танталате лития одна литиевая позиция из восьми вакантна [3]. Она располагается и в окта-, и в тетра- позициях лития, т.е. делокализована по всем восьми позициям. Поэтому, танталат лития Li_7TaO_6 можно рассматривать как структурно разупорядоченную фазу.

В работе показано, что проводимость твердых растворов $Li_{8-x}Zr_{1-x}Ta_xO_6$ с x = 0 - 0.5 возрастает на 1–2 порядка величины по сравнению с недопированным цирконатом Li_8ZrO_6 за счет образования литиевых вакансий. Кроме того, проведено электрохимическое циклирование полностью твердофазных электрохимических ячеек с электролитом состава $Li_{7.85}Zr_{0.85}Ta_{0.15}O_6$, стеклокерамическими анодом $0.75Li_2SnMo_3O_{12}\cdot0.25B_2O_3$ и катодом $0.2Li_2O\cdot0.2LiF\cdot0.45V_2O_5\cdot0.25B_2O_3$ при температуре 300°C. Показано, что сопротивление ячейки $0.75Li_2SnMo_3O_{12}\cdot0.25B_2O_3$ | $Li_{7.85}Zr_{0.85}Ta_{0.15}O_6$ | $0.2Li_2O\cdot0.2LiF\cdot0.45V_2O_5\cdot0.25B_2O_3$ уменьшается после проведения циклов заряд / разряд.

Литература
1. Keller M., Varzi A., Passerini S. J. Power Sources, 2018, 392, 206.
2. Chen S., Wen K., Fan J., Bando Y., Golberg D. J. Materials Chemistry A, 2018, 6, 11631.
3. Muhle C., Dinnebier R.E., Wullen L., Schwering G., Jansen M. Inorg. Chem., 2004, 43, 874.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПРИМЕСЬЮ СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Пермякова И.А., Вольхин В.В.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29
e-mail: permyakova-i88@yandex.ru

Жиросодержащие отходы (ЖО) являются одним из перспективных сырьевых источников для получения эфиров жирных кислот. Большие трудности при переработке ЖО по традиционной технологии возникают из-за примеси в них свободных жирных кислот. В данной работе предложен новый вариант технологии переработки ЖО, предусматривающий экстракцию свободных жирных кислот из масляной фазы низкомолекулярными спиртами (метанолом и этанолом) в режиме эмульгирования. После экстракции очищенное масло подвергают щелочно-катализируемой переэтерификации, а для переработки концентрата свободных жирных кислот предложена кислотно-катализируемая этерификация. Конечным продуктом этерификации и переэтерификации является смесь сложных эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов.

При переработке ЖО по данной технологии метанол или этанол, используемые при экстракции, становятся реагентами для реакций этерификации и переэтерификации. Удается сохранить компонентный состав спиртовой фазы, идущей на этерификацию, и использовать очищенное масло и остаточный спирт в масляной фазе (после корректировки его содержания), как реагенты при переэтерификации.

За счет реализации принципа раздельной переработки экстрагированных жирных кислот и очищенного масла удается максимально поднять степень конверсии ЖО в эфиры.

Новый вариант технологии апробирован при переработке реальной партии ЖО, полученной на основе рапсового масла. Содержание свободных жирных кислот в ЖО составляло 3,3% мас. В качестве экстрагента использовали метанол. Суммарный выход сложных эфиров составил 0,93 кг эфиров в расчете на 1 кг переработанных ЖО. Получен продукт с содержанием основного вещества 96,9%. При этом расход спирта с учетом его регенерации и технологических потерь составил 0,15 кг/1кг ЖО.

Таким образом, предложенный вариант технологии переработки позволяет утилизировать ЖО с примесью свободных жирных кислот и обеспечивает достижение высокой степени конверсии сырья и низкое содержание примесей в сложных эфирах, как продукте переработки.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛАТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ.

Цвинкинберг В.[а, б*], Толкачева А.[а, б], Пикалова Е.[а.б]

[а] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*
[б] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
email: Byako007@gmail.com

Никелат лантана $La_2NiO_{4+\delta}$ обладает структурой типа K_2NiF_4 и относится к фазам Раддлсдена-Поппера первого порядка. В настоящее время кристаллическая структура и физико-химические свойства $La_2NiO_{4+\delta}$ хорошо изучены, и этот материал используется в качестве воздушных электродов электрохимических устройств и мембран для производства кислорода.

Однако, электронная проводимость слоистого никелата лантана $La_2NiO_{4+\delta}$ недостаточна для эффективной работы катода. В ряде исследований было показано, что легирование $La_2NiO_{4+\delta}$ изовалентными примесями (Pr, Nd) увеличивает электропроводность и общее количество промежуточного кислорода в никелате лантана, что способствует более быстрому переносу ионов кислорода [1, 2].

Целью данной работы является синтез материалов серии $La_{2-x}Gd_xNiO_{4+\delta}$ и исследование их физико-химических свойств с целью определения перспектив их использования в качестве материалов воздушных электродов ТОТЭ. Для синтеза ряда был выбран пиролиз формиатов, который, в свою очередь, основан на методе Печини. В результате синтеза установлено, что состав $La_{1.5}Gd_{0.5}NiO_4$ является границей образования твердого раствора. Проводимость исследовали четырехзондовым методом с постоянным током в интервале температур 450-1250°С. Дилатометрические исследования проводились на керамических стержнеобразных образцах в диапазоне температур 30-900°С с нагревом / охлаждением с постоянной скоростью 2°С/мин в контролируемой атмосфере воздуха, высушенного цеолитом (pH_2O = 0,04 кПа) и влажный воздух (pH_2O = 3,35 кПа)

При температурах до 600°С наблюдается тенденция к снижению коэффициента теплового расширения легированных композиций. Общая проводимость увеличивается с Gd-легированием и достигает максимального значения при 20% Gd-замещения.

Литература
1. H. Ishikawa, Y. Toyosumi, K. Ishikawa, J. Alloys Compd. 408-412 (2000) 1196-1199.
2. V. Vibhu, A. Rougier et al., Solid State Ionics 278 (2015) 32-37.

ОСАЖДЕНИЕ И ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ФИТОПЛАНКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Чулков В.Н., Блуденко А.В., Пономарев А.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии наук.
119991, Москва, Ленинский просп., 31
E-mail: chulkov@ipc.rssi.ru

Фитопланктон широко распространен в пресноводных водоемах практически всех континентов планеты. Он имеет важное значение в биологическом балансе водных экосистем. Благодаря своей неприхотливости фитопланктон может размножаться в разнообразных условиях. С одной стороны, микроводоросли затрудняют подготовку питьевой воды и работоспособность открытых систем оборотного водоснабжения, где с микроводорослями необходимо бороться. С другой стороны, микроводоросли рассматриваются как источник сырья для получения биотоплива третьего и четвертого поколений. Для решения этих задач требуются эффективные методы извлечения, концентрирования и обезвоживания фитопланктона.

В настоящей работе исследовали влияния облучения на осаждение микроводорослей *Chlorella vulgaris*. Хлореллу выращивали в биореакторе Bioflo 110 с использованием питательной среды Тамия. Для облучения образцов использовали линейный электронный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия электронов 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≤800 мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц). Степень осаждения определяли с помощью турбидиметрии и спектрофотометрии.

Необлученные микроводоросли довольно устойчивы к седиментации. Их осаждение из воды происходит медленно и может занимать несколько дней. Исходные клетки хлореллы обладают свойствами мицелл и водной среде остаются в обособленном состоянии. При облучении происходит разрушение клеток микроводорослей. Электроны и продукты радиолиза воды, по-видимому, могут изменять заряд и электростатические силы отталкивания между клетками. При этом имеет место радикальная сшивка макромолекул. В результате происходит агрегация клеток хлореллы и их осаждение ускоряется. Агрегация клеток также ускоряет фильтрацию и осушку осадков. Таким образом, показано, что облучение дозой 6-8 кГр почти вдвое ускоряет осаждение микроводорослей из воды, что сказывается на эффективности их концентрирования. При этом облученный и сконцентрированный субстрат фильтруются вдвое легче.

Работа выполнено в рамках государственной темы АААА-А16-116121410087-6.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ХЛОРИДА

Эльтерман В.А., Шевелин П.Ю., Бороздин А.В.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
620137, Екатеринбург, Академическая 20,
e-mail: vladimir.elterman@yandex.ru

Исследование физико-химических свойств, таких как электропроводность, плотность и вязкость жидкости является важным этапом в выборе наиболее работоспособного электролита ХИТ. Анализ литературных источников показал отсутствие систематических исследований физико-химических свойств ионной жидкости, состоящей из органической соли 1-этил-3-метилимидазолия хлорида ([EMIM]Cl) и трихлорида алюминия в широком концентрационном диапазоне. В настоящей работе представлены результаты измерений удельной электропроводности методом импедансной спектроскопии, плотности пикнометрическим методом и динамической вязкости капиллярным методом системы [EMIM]Cl / $AlCl_3$ при разных мольных отношениях компонентов электролита при температуре 303 К. Измерения проводили в перчаточном боксе MBRAUN UNIlab в атмосфере аргона с содержанием кислорода и воды менее 0,1 ppm.

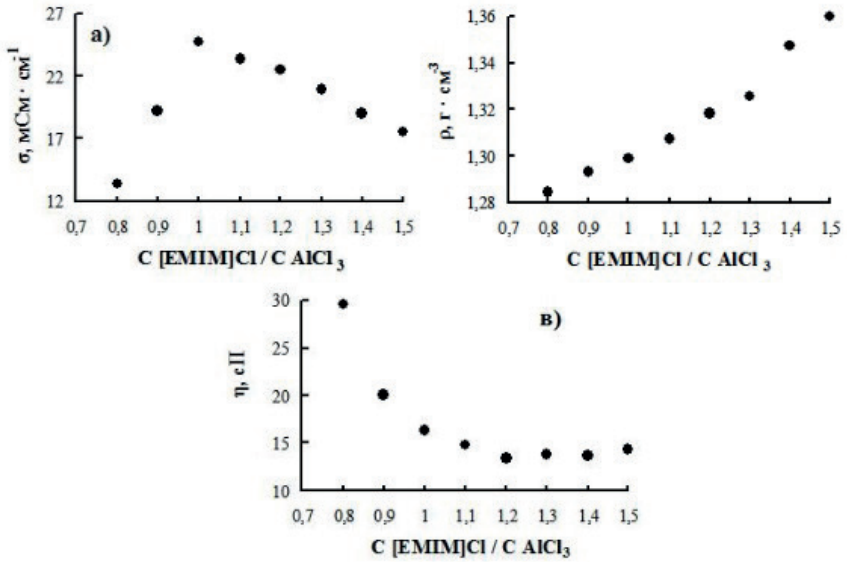


Рисунок 1. Зависимости а) удельной электропроводности, б) плотности,
в) вязкости исследуемого электролита от мольного отношения 1-этил-3-метилимидазолия хлорида
к трихлориду алюминия

ПАРТНЕРЫ
И СПОНСОРЫ

ИСКУССТВО НАУКА И СПОРТ

Благотворительный фонд Алишера Усманова «Искусство, наука и спорт»

Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт» основан российским бизнесменом и меценатом Алишером Усмановым в 2006 году с целью оказания помощи в организации общественно значимых мероприятий в области искусства, культуры и спорта, а также реализации научно-образовательных и социальных проектов.

Миссия Фонда — сохранение и приумножение культурного наследия России, поддержка научного и спортивного потенциала страны, формирование инклюзивной социокультурной среды.

Фонд «Искусство, наука и спорт» – это динамичная некоммерческая институция, активно интегрированная в профессиональное благотворительное сообщество. Уже несколько лет Фонд является полноправным участником Форума Доноров – ассоциации крупнейших грантодающих организаций, работающих в России. Более того, Фонд с собственными проектами и программами участвует во всех крупных экономических и культурных форумах в России и за рубежом.

Меценатская деятельность осуществляется по следующим направлениям:

- **Культура и искусство**: поддержка ведущих культурных институций России. Многие из проектов, реализованные при содействии Фонда «Искусство, наука и спорт» и личном участии Алишера Усманова, стали знаковыми в культурной жизни страны.

- **Наука и образование:** поддержка проектов по обмену опытом и мнениями между специалистами различных отраслей науки и образования, помощь образовательным учреждениям всех уровней, включая высшие учебные заведения.

- **Спорт:** пропаганда здорового образа жизни и физической культуры, популяризация спорта в России.

Фонд активно развивает собственные проекты и программы:

- **Программа поддержки людей с нарушением зрения «Особый взгляд»** реализуется Фондом с 2013 года с целью создания доступной социокультурной среды в России и решения задач по социальной интеграции незрячих и слабовидящих людей.

- В 2017 году Фонд «Искусство, наука и спорт» учредил **фестиваль искусств АРТ-ОКНО**, созданный с целью обеспечения свободного творческого диалога между регионами и культурными центрами России. В 2019 году проект изменил вектор деятельности и превратился в культурную платформу АРТ-ОКНО, содействующую развитию городской культурной среды.

- **Проект «С уверенностью в будущее»** реализуется Фондом «Искусство, наука и спорт» с 2013 года. За время своего существования проект из оказания адресной помощи трансформировался в комплексную программу, оказывающую помощь воспитанникам в развитии их потенциала и приобретении знаний и навыков, необходимых для уверенного вступления во взрослую жизнь и выбора профессии.

PHOSAGRO®

ГРУППА «ФОСАГРО» - ОДИН ИЗ МИРОВЫХ ЛИДЕРОВ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

№1

в мире по производству высокосортного фосфатного сырья (содержание P_2O_5 39% и более)[1];
в Европе по объему выпуска фосфорсодержащих удобрений[2];
в Европе по мощностям карбамида и минеральных удобрений на одном производственном комплексе (АО «Апатит», г. Череповец)[1];
поставщик фосфорсодержащих удобрений на рынок России и СНГ[2].

Один из крупнейших налогоплательщиков Мурманской и Вологодской областей.
Единственный в России и один из ведущих производителей кормового монокальцийфосфата и жидких комплексных удобрений в Европе [2].
Единственный в России производитель нефелинового концентрата.

«ФОСАГРО» ОБЕСПЕЧИВАЕТ ПРОДОВОЛЬСТВЕННУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ В РОССИИ И МИРЕ

[1] Данные IFA, Fertecon, CRU.

[2] Данные CRU, РАПУ

В состав Группы «ФосАгро» входит единственный в России профильный Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам, который де-факто создал в России отрасль минеральных удобрений. АО «НИУИФ», празднующий в 2019 г. свой 100-летний юбилей, продолжает генерировать инновационные решения для развития отрасли минеральных удобрений. Институт является ядром научно-исследовательского подразделения компании, которое даёт ФосАгро возможность гибко реагировать на потребности клиентов и запускать производство новых марок удобрений. Вместе с тем компания активно сотрудничает и с Российской академией наук, ведущими высшими учебными заведениями агрономического профиля. Стратегия развития компании ФосАгро разработана при непосредственном участии руководства Санкт-Петербургского горного университета.

В марте 2013 года ФосАгро, ЮНЕСКО и Международный союз теоретической и прикладной химии ИЮПАК подписали соглашение о партнёрстве и учреждении программы грантов для молодых учёных в рамках совместного проекта «Зелёная химия для жизни». Соглашение предполагает оказание финансовой и научной поддержки исследователям, занимающимся разработкой новых передовых технологий на принципах «Зелёной химии» для решения проблем охраны окружающей среды и здравоохранения, продовольствия, повышения энергоэффективности и рационального использования природных ресурсов.

Уникальность программы состоит в том, что впервые за многолетнюю историю ЮНЕСКО и всей системы ООН инициатива такого рода реализуется на внебюджетной основе за счёт средств российского бизнеса. За первые пять лет работы программы жюри рассмотрело более 600 заявок, выбрано в качестве получателей грантов 34 молодых ученых из 26 стран мира. С учетом успешности проекта принято решение продлить его работу до конца 2022 года.

Также компания ФосАгро выступает генеральным партнером Летней школы (IUPAC) по зеленой химии. В 2019 г. в мероприятии в Дар-эс-Саламе (Танзания) приняло участие рекордное количество делегатов – более 100 молодых специалистов и 30 преподавателей международного класса из 43 стран мира.

Основные направления учебной программы летней школы посвящены 17 целям устойчивого развития Организации Объединенных Наций. Главные темы учебной сессии касались эксплуатации природных ресурсов, зеленым методологиям, синтезу материалов, зеленым технологиям и переработке отходов. Из 50 призеров Летней школы, получивших финансовую поддержку, 35 оказались представителями стран Африки.

ФосАгро осознает, что без инноваций невозможно обеспечение конкурентоспособности и высоких темпов роста компании: наука на производстве не заметна, но ее отсутствие сказывается моментально. Инвестиции в расширение производства с применением наилучших доступных технологий, повышение его эффективности и НИОКР превысили 180 млрд рублей за последние 5 лет.

Chemical Abstracts Service, CAS (http://www.cas.org/) – это подразделение Американского Химического Общества.

CAS является единственной организацией в мире, главной задачей которой является поиск, сбор и обработка всей публичной информации о химических соединениях.

SciFinder n® (https://www.cas.org/products/scifinder-n) - это разработанное и поддерживаемое CAS приложение из семейства SciFinder, предоставляющее неограниченный доступ к самой большой в мире базе данных рефератов, соединений и реакций по химии и смежным наукам.

SciFinder n – это быстрый и легкий в использовании в использовании инструмент для поиска и анализа самой релевантной информации: рефератов, химических структур и реакций, охватывающий все области химии, биологии, медицины, физики и пр. Вы получаете доступ к рефератам из более 50000 научных журналов с 1907 года и патентам из 63 патентных ведомств, включая патенты РФ, Китая, Кореи, Индии. Вы сможете изучать реакции и химические соединения, в том числе осуществляя их поиск по названию, структуре, молекулярной формуле, свойствам, а также проводить ретросинтетический анализ.

Ученые, использующие в своей работе SciFinder^{n}, получают доступ к наиболее актуальным и обширным базам данных по химии, включая CAS REGISTRY^{SM} – «золотой стандарт» информации о химических соединениях.

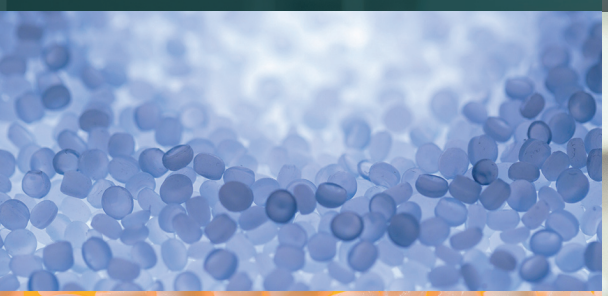
SciFinder^{n} предоставляет доступ к следующим базам данных:

CAplus	– 49+ млн. библиографических записей с начала XIX века
REGISTRY	– 145+ млн. веществ, 67+ млн. биопоследовательностей
CASREACT	– 112+ млн. реакций с 1840 года
CHEMLIST	– 389000 регулируемых соединений
CHEMCATS	– миллионы комерчески доступных веществ
MARPAT	– 1,2+ млн. структур Маркуша из 500000 патентов
MEDLINE	– 24+ млн. биомедицинских рефератов

СИБУР

СРЕДА, В КОТОРОЙ
РАСКРЫВАЕШЬСЯ

КОРПОРАТИВНЫЙ R&D:
ОТ ГРАНУЛ К ГОТОВЫМ ИЗДЕЛИЯМ



www.sibur.ru/obr/

Reaxys®

Уникальный источник химической литературы и патентов, данных о свойствах и реакциях химических веществ, методик проведения экспериментов.

elsevier.com/reaxys

ГАЛАХИМ

www.galachem.su
mailbox@galachem.su

Уникальный прибор для электросинтеза

IKA®

ElectraSyn 2.0

Три в одном

Потенциостат, аналитическое и перемешивающее устройство

Разнообразие комплектаций

Широкий выбор электродов, насадок и емкостей для любых задач

Только в ГалаХим!

Сборник литературных материалов по электросинтезу - в Подарок!

ГАЛАХИМ

www.galachem.su
mailbox@galachem.su

Все для вашей лаборатории!

Аналитические приборы

- ВЭЖХ и УВЭЖХ Hitachi Chromaster
- Хромато-масс-спектрометры
- Препаративные хроматографы PuriFlash
- Спектрофотометры и спектрофлуориметры

Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры

Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Проточные реакторы, мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители
- Лабораторное стекло и пластик

Реактивы и стандартные образцы

- Реактивы производства Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, ChemPure, Fluorochem, J&K
- Аналитические стандарты Supelco, Dr. Ehrenstorfer
- Фармакопейные стандарты USP, LGC Standarts

www.galachem.su

ThalesNano

ThalesNano Nanotechnology Inc.

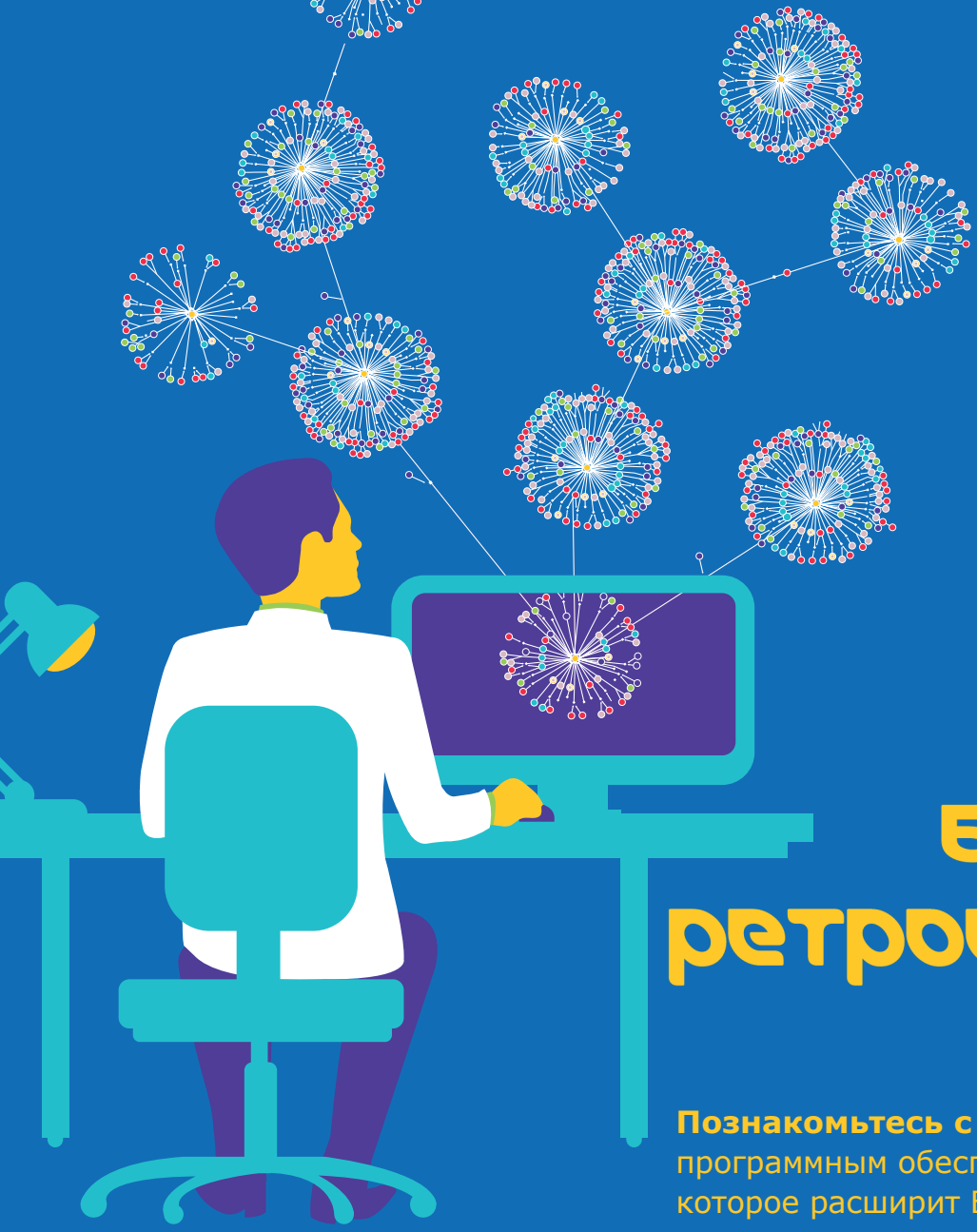
ПРОТОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ

для органического синтеза

- Гидрирование (дейтерирование)
- Окисление
- Кросс-сочетание
- Озонолиз
- Нитрование
- Карбонилирование
- Реакции с магний и литий-органикой
- Реакции замещения

ГАЛАХИМ

www.galachem.su
mailbox@galachem.su



MERCK

БУДУЩЕЕ РЕТРОСИНТЕЗА

Познакомьтесь с Synthia™ -
программным обеспечением для ретросинтеза, которое расширит Ваши возможности.

Создавайте с Synthia™
SigmaAldrich.com/Synthia

В США и Канаде life science подразделение Merck работает под наименованием MilliporeSigma.

Sigma-Aldrich®
Lab & Production Materials

mendeleev2019.ru