

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
Кафедра физической химии
Кафедра физико-химического конструирования функциональных материалов**

**Российское химическое общество
им. Д.И. Менделеева**

**VIII Международный конкурс-конференция научных работ
студентов имени А.А. Яковкина**

**«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»**



**Проводится в год 150-летия открытия Периодической таблицы химических
элементов Д.И. Менделеева**

20 ноября 2019 года

Материалы конкурса-конференции

**Санкт-Петербург
2019**

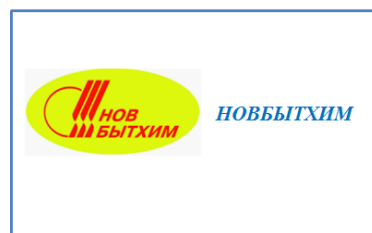
Сборник тезисов VIII Международного конкурса-конференции научных работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, 20 ноября 2019 года. - СПб.: издано в типографии «НОВБЫТХИМ», 2019. – 126 с.

В сборнике опубликованы тезисы докладов участников VIII Международного конкурса-конференции научных работ студентов «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» имени А.А. Яковкина, состоявшегося 20 ноября 2019 года. Конкурс-конференция организован кафедрами физической химии и физико-химического конструирования функциональных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) совместно с секцией физической и коллоидной химии Российского химического общества имени Д.И.Менделеева и при поддержке компании «НОВБЫТХИМ».

Конкурс-конференция проводится в год празднования 150-летия открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеевым.

ISBN 978-5-905240-73-7

© Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019 г.



Жюри конкурса-конференции

Столярова Валентина Леонидовна, председатель жюри, СПбГУ, член-корреспондент РАН, профессор кафедры общей и неорганической химии

Черепкова Ирина Андреевна, сопредседатель жюри, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии

Попков Вадим Игоревич, заместитель председателя жюри, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, к.х.н., заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики; СПбГТИ(ТУ), доцент кафедры физико-химического конструирования функциональных материалов

Альмяшева Оксана Владимировна, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», д.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии

Беляев Алексей Петрович, СПбГХФУ, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии

Бугров Александр Николаевич, ИВС РАН, к.х.н., н.с. лаборатории синтеза высокотермостойких полимеров

Виноходов Дмитрий Олегович, СПбГТИ(ТУ), д.б.н., заведующий кафедрой молекулярной биотехнологии

Вуль Александр Яковлевич, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией кластерных структур

Данилович Дмитрий Петрович, СПбГТИ(ТУ), к.т.н., директор Инжинирингового центра

Дмитриева Ирина Борисовна, СПбГХФУ, д.х.н., доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии

Зевацкий Юрий Эдуардович, АО «Новбытхим», д.х.н., генеральный директор

Изотова Светлана Георгиевна, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, заведующий кафедрой физической химии

Кескинов Виктор Анатольевич, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

Красилин Андрей Алексеевич, ФТИ им. А.Ф.Иоффе, к.ф.-м.н., н.с. лаборатории новых неорганических материалов

Кривошапкин Павел Васильевич, НИУ ИТМО, к.х.н., доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий

Масленникова Татьяна Петровна, ИХС РАН, к.х.н., заведующий лабораторией физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов

Матузенко Михаил Юрьевич, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии

Раши Станислав Михайлович, СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии органических красителей и фототропных соединений

Саркисян Зара Микаэловна, СПбГПМУ Минздрава России, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой общей и медицинской химии им. проф. В.В. Хорунжего

Сивцов Евгений Викторович, СПбГТИ(ТУ), д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии

Соколов Иван Аристидович, СПбПУ, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой "Прикладная химия" Института машиностроения, материалов и транспорта

Чарыков Николай Александрович, СПбГТИ(ТУ), д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии

Черемисина Ольга Владимировна, НМСУ «Горный», д.т.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии

Организационный комитет конкурса-конференции

Гарабаджиу Александр Васильевич, сопредседатель организационного комитета, СПбГТИ(ТУ), проректор по научной работе, д.х.н., профессор

Гусаров Виктор Владимирович, сопредседатель организационного комитета, СПбГТИ(ТУ), заведующий кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов, член-корреспондент РАН

Проскурина Ольга Венедиктовна, заместитель председателя организационного комитета, СПбГТИ(ТУ), к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии

Ломакин Макарий Сергеевич, ответственный секретарь организационного комитета, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Свинолупова Александра Сергеевна, СПбГТИ(ТУ), аспирант

Еникеева Мария Олеговна, СПбГТИ(ТУ), магистрант

Соколова Анастасия Николаевна, СПбГТИ(ТУ), бакалавр

Тиханова Софья Михайловна, СПбГТИ(ТУ), бакалавр

Калашишникова Анна, СПбГТИ(ТУ), бакалавр

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жюри конкурса-конференции</i>	3
<i>Организационный комитет конкурса-конференции</i>	3
<i>150 лет Периодической таблице химических элементов Д.И.Менделеева. Проскурина О.В.</i>	9
<i>ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ</i>	11
<i>Квантово-химический расчёт КР спектров аддуктов лёгкого фуллерена C₆₀ и лизина</i> <i>Аббас Р., Изотова С.Г.</i>	12
<i>Практическое применение сверхвысокочастотного и ультравысокочастотного излучения в</i> <i>клинической и диагностической практике</i> <i>Адрианов М.А.</i>	14
<i>Исследование ЭАП-актюаторов с PEDOT-электродами в различных средах</i> <i>Айвазян В.М., Хмельницкий И.К.</i>	16
<i>Исследование свойств древесных гранул различных производителей</i> <i>Айкашева В.О., Антонова В.С., Осовская И.И.</i>	18
<i>Создание электродов биотопливных ячеек на основе модифицированных углеродных нанотрубок</i> <i>Александрова Д.Д., Навроцкая А.Г., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.</i>	20
<i>Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированной</i> <i>полимерными отходами полиэтилентерефталата и поликарбоната</i> <i>Алексеева К.Д.</i>	22
<i>Устойчивость фаз в критической точке бинарных систем</i> <i>Алиев Э.Ф., Асадов М.М.</i>	23
<i>Закономерности концентрирования тяжелой группы редкоземельных элементов в процессах</i> <i>экстракции и реэкстракции из фосфорнокислых растворов и растворов Д2ЭГФК</i> <i>Алферова Д.А., Лукьянцева Е.С., Сергеев В.В., Черемисина О.В.</i>	24
<i>Испытание работы двойнослойного симметричного суперконденсатора при повышенном рабочем</i> <i>напряжении</i> <i>Архипов Д.М.</i>	25
<i>Физико-химические свойства биоцидов в технологии защиты целлюлозных материалов от</i> <i>биоповреждений</i> <i>Аширова М.С, Демьянцева Е.Ю.</i>	26
<i>Получение и исследование ионных полимерных актюаторов с электродами на основе графена</i> <i>Багрец В.С., Хмельницкий И.К.</i>	28
<i>Выбор сорбента для концентрирования сильнодействующих лекарственных веществ</i> <i>Безруков Д.Д, Алексеева С.А.</i>	29
<i>Модифицированная шамотная глина для очистки водных растворов от ионов свинца и кадмия</i> <i>Бектурганова У.Ж., Рахым А.Б., Сейлханова Г.А., Эбдіраш Ф.К.</i>	30
<i>Физико-химические свойства растворов ксантановой камеди</i> <i>Бородина А.М., Осовская И.И.</i>	31
<i>О параметрах синтеза, влияющих на получение оксида алюминия методом растворного горения</i> <i>Бубнова А.В., Павлова Е.А.</i>	33
<i>Модификация гуаровой камеди для получения препаратов с различными специфическими</i> <i>функциями</i>	

<i>Васильева А.П., Осовская И.И.</i>	35
<i>Биосенсоры глюкозы на основе CNC/Fe_3O_4</i>	
<i>Вдовиченко Е.А., Трэйси Ш., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф.</i>	37
<i>Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) типа core-shell: синтез, сорбция, кинетика</i>	
<i>Воднева А.М., Карасева Н.А.</i>	38
<i>Изучение прекурсоров Vi_2CuO_4, синтезированных методом растворного горения</i>	
<i>Воронов А.С.</i>	40
<i>Структура и морфология наночастиц феррита магния, полученного методом глицин-нитратного горения</i>	
<i>Гаврилова Д.А., Гаврилова М.А., Мартинсон К.Д.</i>	41
<i>Структура и морфология нанокристаллов $MnFe_2O_4$, синтезированных методом растворного горения</i>	
<i>Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Черепкова И.А.</i>	42
<i>Получение и высоковольтная поляризация микрофльтрационных мембран из поливинилиденфторида</i>	
<i>Герасимов Д.И., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К.</i>	43
<i>Complex Thermal Analysis of Crystal-Solvate of Water Soluble Derivative of Light Fullerene - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$</i>	
<i>Gerasimova L.V., Kanbar Ayat, Keskinov V.A., Charykov N.A., Shaimardanov Z.K., Shaimardanova B.K., Kulenova N.A.</i>	44
<i>Влияние пленкообразующих полимеров на активность иммобилизованной липазы</i>	
<i>Главатских Л.А., Смит Р.А., Парфенова А.В.</i>	46
<i>Solubility Phase Equilibrium in Ternary Systems with Water Soluble Derivatives of Light Fullerene and Rare Earth Metals Salts: $LuCl_3-C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-H_2O$ and $PmCl_3-C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-H_2O$ at $25^{\circ}C$</i>	
<i>Glusnev G.A., Kanbar Ayat, Keskinov V.A., Charykov N.A., Shaimardanov Z.K., Shaimardanova B.K., Kulenova N.A.</i>	47
<i>Получение фуллереновой сажи электродуговым методом</i>	
<i>Година Е.П., Субботин Д.И.</i>	49
<i>Метод создания нового гибридного органо-неорганического материала</i>	
<i>Горбачев С.А., Осовская И.И.</i>	51
<i>Сравнение способов получения наночастиц $Co_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$</i>	
<i>Грушко О.И., Проскурина О.В.</i>	53
<i>Исследование формирования оксида кобальта в процессе разложения солей-предшественников</i>	
<i>Джевага Е.В., Дорофеева Е.А.</i>	54
<i>Экстракционное разделение пары Nd/Pr в нестационарных условиях методом циклического изменения температуры в реакторе</i>	
<i>Дорожко В.А., Афонин М.А.</i>	55
<i>Синтез и исследование твердых растворов $La_{1-x}Y_xPO_4$, полученных гидротермально-микроволновой обработкой</i>	
<i>Еникеева М.О.</i>	57
<i>Изучение влияния структурирования матрицы полидиметилсилоксанового каучука СКТ на совместимость с ней фотоинициаторов отверждения</i>	
<i>Еремеев К.Н.</i>	58
<i>Вязкостные характеристики модифицированного таллового масла из различных пород древесины</i>	

<i>Жевненко М.Ю., Демьянцева Е.Ю.</i>	59
<i>Холекальциферол сыворотки крови спортсменов северо-западного региона</i>	
<i>Зырянова И.В.</i>	60
<i>Производство бензилбензоата мощностью 30 т/квартал. Стадии получения технического и фармакопейного бензилбензоата</i>	
<i>Иванова Д.А., Дударев В.Г.</i>	62
<i>Синтез и исследование сорбента на основе алюмосиликата со структурой галлуазита для использования в медицинских и экологических целях</i>	
<i>Калашикова Т.А., Аликина Ю.А., Голубева О.Ю.</i>	63
<i>Modified plant-based sorbents for the removal of toxic metal ions</i>	
<i>Kenessova A.K., Seilkhanova G.A., Rakhym A.B., Zhagiparova A.D.</i>	64
<i>Способы переработки золы</i>	
<i>Кириллова А.А., Субботин Д.И.</i>	65
<i>Влияние гранулометрического состава оксида алюминия на спекание изоляционной керамики в электровакуумной технике</i>	
<i>Крашакова М.А., Богданов В.А.</i>	67
<i>Композитные материалы на основе природного цеолита и шамотной глины для создания геохимических барьеров</i>	
<i>Курманбаева Т.С., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б., Баранчиева З.Е.</i>	68
<i>Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов кобальта и меди</i>	
<i>Латыпов Р.С.</i>	69
<i>Сокращение выбросов производства серной кислоты</i>	
<i>Лобанова М.В.</i>	71
<i>Влияние условий гидротермального синтеза на состав фазы пирохлора в системе $Vi_2O_3-Fe_2O_3-WO_3$</i>	
<i>Ломакин М.С., Проскурина О.В.</i>	73
<i>Проблема обращения с отходами в лакокрасочной промышленности</i>	
<i>Лопухина Л.Ю., Пименов А.Н., Петров С.К., Патрушева Т.Н.</i>	74
<i>Извлечение индивидуальных соединений тяжелой группы редкоземельных металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты</i>	
<i>Лукьянцева Е.С., Алферова Д.А., Федоров А.Т., Сергеев В.В.</i>	76
<i>Синтез нанокристаллического алюмината магния методом глицин-нитратного горения</i>	
<i>Мартьянов Д.Э., Зарифова А.Р., Изотова С.Г.</i>	77
<i>Проектирование установки по получению фенобарбитала</i>	
<i>Медведева Е.С., Крутиков В.И.</i>	79
<i>Анализ физико-химических свойств каротиноидов древесной зелени различных пород древесины</i>	
<i>Мельникова Д.А., Демьянцева Е.Ю.</i>	80
<i>Электродвижущая сила в клетках сердечно-сосудистой системы: исследования и перспективы</i>	
<i>Михайлов А.Д.</i>	82
<i>О факторах, влияющих на фазообразование при получении оксида алюминия методом растворного горения</i>	
<i>Михайлова А.А., Павлова Е.А.</i>	83

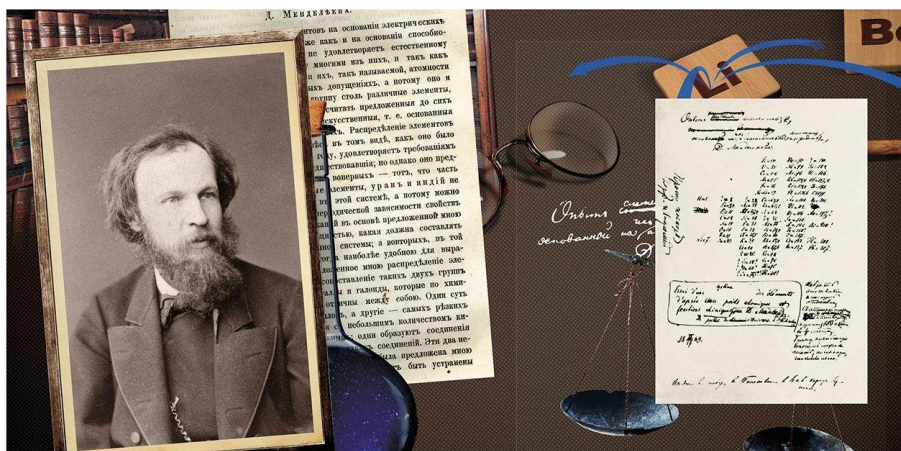
<i>Синтез никелевого катализатора на основе наноразмерного оксида алюминия</i>	
<i>Набатова А.С.</i>	85
<i>Кинетика окисления халькозина кислородом в щелочном растворе глицина</i>	
<i>Нуртазина Н.Д., Сыздыкова Л.И.</i>	87
<i>Изучение состава полимерметаллического комплекса на основе медь(II) – поливиниловый спирт</i>	
<i>Омирзакова А.Т., Амангелди А.М., Калих Д.Т., Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н.</i>	89
<i>Квантовохимическое моделирование реакций бензимидазол-2-тионов с хлорацетиленфосфонатом</i>	
<i>Оскорбин А.А.</i>	90
<i>Исследование физико-химических характеристик экстрактов шрота расторопши как энтеросорбента природного происхождения</i>	
<i>Петрова В.А., Соколова Е.Д.</i>	91
<i>Физико-химические свойства растворов каротинов выделенных из древесной зелени</i>	
<i>Петрова Е.А., Демьянцева Е.Ю.</i>	92
<i>Синтез купрата висмута методом глициннитратного синтеза</i>	
<i>Подобедова И.М.</i>	94
<i>Влияние продолжительности процесса отверждения композиции на механические свойства эпоксидных пен</i>	
<i>Полякова Ю.В.</i>	96
<i>Свойства микроалмазов, полученных при высоком давлении и температуре без металла-катализатора</i>	
<i>Прилежаев К.С., Шахов Ф.М.</i>	97
<i>Процессы самоорганизации органических веществ древесины в водно-щелочных растворах</i>	
<i>Прманова Ж.К., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А.</i>	98
<i>Современные проблемы выделения сульфатного мыла из отработанных щелоков</i>	
<i>Пугаев В.С., Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю.</i>	99
<i>Технология омоноличивания полигонного фильтрата полигона ТКО</i>	
<i>Рагузина Н.Н., Логинов С.В.</i>	100
<i>Исследование физико-химических свойств полимерметаллического комплекса хлорид медь(II) – полиэтиленгликоль</i>	
<i>Салхай А.К., Смагулова И.А., Омирзакова А.Т., Амангелди А.М., Калих Д.Т., Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н.</i>	101
<i>Особенности формирования нанокристаллов PrFeO₃ в условиях растворного горения</i>	
<i>Сероглазова А.С.</i>	102
<i>Каталитические свойства комплексов медь-поливинилпирролидон в реакциях окислительного P-O сочетания жёлтого фосфора с бутанолом</i>	
<i>Смагулова И.А., Салхай А.К., Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С.</i>	103
<i>Использование трубчатой печи в формировании наночастиц YFeO₃ и BiFeO₃</i>	
<i>Соколова А.Н.</i>	104
<i>Влияние парциального давления кислорода на глубину автоклавного окисления активированного угля в модельных смесях, имитирующих дважды упорный золотосульфидный концентрат</i>	
<i>Степанова А.Д.</i>	105
<i>Глицин-нитратный синтез нанокристаллов NdFe_{1-x}Co_xO₃</i>	
<i>Тимофеева А.С., Тугова Е.А.</i>	107

<i>Способы селективного синтеза (z-t) и (s-m) фаз BiVO_4</i>	
<i>Тимчук А.В.</i>	108
<i>Синтез, структура и фазовые превращения нанокристаллов YbFeO_3 с гексагональной и ромбической структурой</i>	
<i>Тиханова С.М.</i>	109
<i>Повышение прочностных характеристик природного ангидрита</i>	
<i>Усекеева Е.Р., Медведева И.Н.</i>	110
<i>Synthesis and Identification of Water Soluble Derivative of Light Fullerene - $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8$</i>	
<i>Fedchenko M.G., Kanbar Ayat, Keskinov V.A., Charykov N.A., Shaimardanov Z.K., Shaimardanova V.K., Kulenova N.A.</i>	112
<i>Разработка биосовместимых керамических материалов на основе диоксида циркония с регулируемой пористостью и физико-механическими характеристиками</i>	
<i>Франк В.М., Федоренко Н.Ю., Мякин С.В., Шилова О.А.</i>	114
<i>Влияние введения наночастиц графена на поверхностные свойства сегнетоэлектрического наполнителя и диэлектрические характеристики полимерно-неорганического композита на его основе</i>	
<i>Чекуряев А.Г., Мякин С.В., Голубева А.И., Сычев М.М.</i>	116
<i>Синтез суспензий наноалмаза с поверхностью, модифицированной гадолинием</i>	
<i>Чижикова А.С., Юдина Е.Б., Швидченко А.В.</i>	117
<i>Получение чистого карбоната кадмия при очистке электродного никеля</i>	
<i>Чукреев К.Г., Логинов С.В.</i>	118
<i>Новые керамические материалы на основе системы $\text{NdCoO}_3\text{-NdFeO}_3$</i>	
<i>Шестакова В.С., Карпов О.Н.</i>	120
<i>Разработка способов утилизации углеродсодержащих отходов</i>	
<i>Шишлова Ю.Ю., Логинов С.В.</i>	121
<i>Литий-ионные аккумуляторы</i>	
<i>Широкова А.В., Курилович М.А.</i>	123
<i>Физико-химические методы анализа энтеросорбентов различной природы</i>	
<i>Якубова А.А., Арончик Е.Д.</i>	125

150 лет Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева

На первый взгляд система химических элементов, опубликованная Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 году, имеет мало сходства с современной периодической таблицей. Но расположив элементы в столбцах и выровняв столбцы для размещения элементов, имеющих сходные свойства, в одной строке, он заложил основы знакового расположения элементов, которые мы знаем сегодня.

Признавая особо значимым 150-летие достижения Д.И. Менделеева, Организация Объединенных Наций объявила, что 2019 год будет Международным годом Периодической таблицы химических элементов. Научный мир присоединяется к празднованию этого года с особым вниманием, пожалуй, к самой известной и распространенной таблице в науке [1-3].

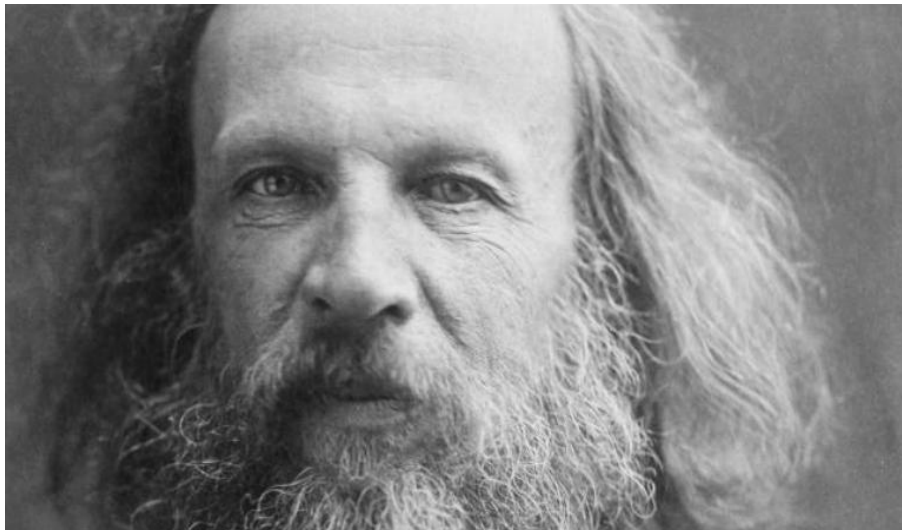


Хотя Д.И. Менделеев имеет признание имени, он не был первым, кто попытался организовать элементы в осмысленную диаграмму с рисунком, который повторяется на основе сходных физических или химических характеристик. В 1862 году французский геолог Александр-Эмиль Бегьер-де-Шанкуртуа первым обнаружил периодичность в элементах, и нанес их атомные веса по винтовой схеме вокруг внешней стороны цилиндра. Другие, в том числе английский химик Джон Ньюландс и немецкий химик Юлиус Лотар Мейер, также опубликовали версии таблиц химических элементов ранее своего русского коллеги. Однако система Менделеева привлекла к себе всеобщее внимание научного сообщества, когда открытия галлия, скандия и германия заполнили пробелы в его первоначальной таблице, подтвердив ее силу в качестве инструмента прогнозирования и доказав, что таблица Менделеева является намного большим, чем просто каталог химических веществ.

Сегодня существует 118 подтвержденных элементов, аккуратно упорядоченных по атомному номеру – числу протонов, находящихся в ядре каждого элемента. Периодичность свойств элементов и, следовательно, фундаментальная форма таблицы проистекают из того, как электроны заполняют дискретные энергетические уровни в атомах любого данного элемента. Учитывая, что пройдет много лет, прежде чем будут открыты электроны и протоны и структура атома будет раскрыта, достижения Менделеева кажутся еще более впечатляющими.

Периодическая таблица не только содержит все атомные строительные блоки Вселенной, найденные до сих пор, но также обеспечивает основу для будущих находок. Когда в 2016 году были официально признаны четыре последних дополнения к таблице (синтетические элементы: нионий, московий, теннессин и оганессон), оставшиеся пробелы в нижнем ряду были окончательно заполнены. Это может создать впечатление, что

шедевр Менделеева наконец-то завершен, но поиск элемента 119, который станет первым в совершенно новом ряду, уже ведется в некоторых лабораториях, в том числе в Центре ускорительной науки RIKEN Nishina в Сайтаме, Япония. Его директор Hideto En'yo предсказал в 2017 году, что элементы 119 и 120 будут найдены в течение пяти лет. Посмотрим...



Использованные источники:

[1] Anniversary celebrations are due for Mendeleev's periodic table (Editorial) // Nature 565, Iss.7741, P. 535 (2019) doi: 10.1038/d41586-019-00281-z

[2] Ball P. Extreme chemistry: experiments at the edge of the periodic table // Nature 565, Iss.7741, P. 552-555 (2019) doi: 10.1038/d41586-019-00285-9

[3] Tiggelen B.V., Lykknes A. Celebrate the women behind the periodic table // Nature 565, Iss.7741, P. 559-561(2019) doi: 10.1038/d41586-019-00287-7

Доцент кафедры физической химии СПбГТИ(ТУ),

к.х.н. О.В.Проскурина

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Квантово-химический расчёт КР спектров аддуктов лёгкого фуллерена C₆₀ и лизина

Аббас Р.^{1,2}, Изотова С.Г.¹

¹ СПбГТИ(ТУ), Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

² Университет Аль-Баас, Сирийская Арабская Республика, 77, г. Хомс

эл. почта: rashad88abbas@gmail.com

Изучение водорастворимых производных лёгких фуллеренов представляет несомненный интерес в связи с перспективностью их широкого практического применения[1,2]. Экспериментальные исследования показывают, что выяснение характера взаимодействия аминокислот с фуллеренами может привести к интересным выводам о природе биологических и молекулярно-специфических взаимодействий[3].

Одним из наиболее информативных структурных методов исследования является КР спектроскопия[4]. С целью определения особенностей проявления в КР спектре различных вариантов связывания фуллерена и лизина в данной работе нами предпринята попытка расчёта КР спектров лёгкого фуллерена C₆₀, лизина и их аддуктов с различными вариантами связывания через α -NH₂, ϵ -NH₂ и COOH-группы.

Квантово-химические расчёты геометрической оптимизации модельных структур, представленных на рисунке 1, и расчёт КР спектров выполнены в программном пакете Gaussian 09 методом функционала плотности в приближении B3LYP/6-31G(d,p). Расчётные КР спектры показаны на рисунке 2. Отнесение характеристических колебаний сведено в таблицу 1.

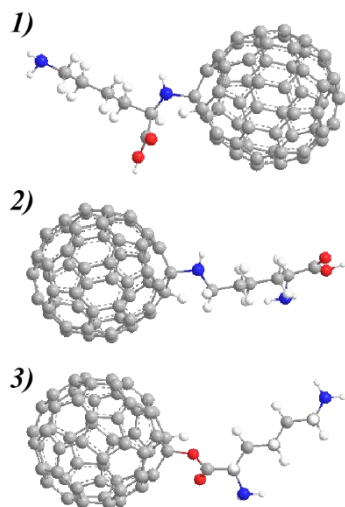


Рисунок 1. Оптимизированные структуры аддукта. Образование связи через α -NH₂ (1), ϵ -NH₂ (2), COOH (3) - группы

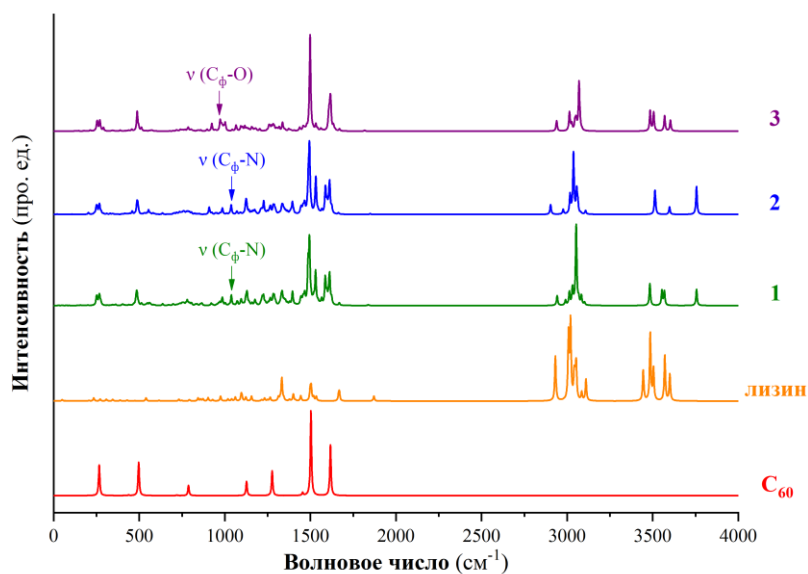


Рисунок 2. Расчётные КР-спектры C₆₀, лизина и моделей аддукта, связанных через α -NH₂ (1), ϵ -NH₂ (2) и COOH (3)-группы

Рассчитанный КР спектр фуллерена включает в себя 10 колебаний разной интенсивности, из них два A_g – и восемь H_g – типа, количество и волновые числа которых близки к имеющимся в литературе [5] данным (табл. 1).

Анализ КР спектров показывает низкую интенсивность колебаний C=O группы в лизине и модельных аддуктах по сравнению с ИК спектрами.

Следует отметить, что в КР спектре обнаружены сильные интенсивные пики колебаний между водородом и углеродом фуллеренового кора (ν (C_φ-H)), что представляет несомненный интерес в плане экспериментального подтверждения факта образования связи в аддукте. В ИК спектре интенсивность этих колебаний незначительна.

Таблица 1. Характеристичные колебания КР спектров C₆₀, лизина и аддукта C₆₀-лизин

C ₆₀			Лизин		1-я модель аддукта (через α-NH ₂)		2-я модель аддукта (через ε-NH ₂)		3-я модель аддукта (через COOH)	
$\tilde{\nu}_{\text{расч.}}$ (см ⁻¹)	$\tilde{\nu}_{\text{эксп.}}$ (см ⁻¹) [5]	Отнесени e	$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	Отнесени e	$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	Отнесени e	$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	Отнесение	$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	Отнесени e
266 m	272	H _g (1)	3599 s	v _{as} (α-NH ₂)	3755 s	v (OH)	3755 s	v (OH)	3602 s	v _{as} (α-NH ₂)
439 w	433	H _g (2)	3569 s	v _{as} (ε-NH ₂)	3567 s	v _{as} (ε-NH ₂)	3597 s	v _{as} (α-NH ₂)	3568 s	v _{as} (ε-NH ₂)
496 s	496	A _g (1)	3503 s	v _s (α-NH ₂)	3552 s	v (α-NH)	3513 s	v (ε-NH)	3504 s	v _s (α-NH ₂)
721 w	709	H _g (3)	3484 s	v _s (ε-NH ₂)	3482 s	v _s (ε-NH ₂)	3511 s	v _s (α-NH ₂)	3484 s	v _s (ε-NH ₂)
788 w	772	H _g (4)	3443 s	v (OH)	3051 s	v (C _φ -H)	3036 s	v (C _φ -H)	3068 s	v (C _φ -H)
1127 m	1099	H _g (5)	1668 w	δ (ε-NH ₂)	1667 w	δ (ε-NH ₂)	2902 m	v (CH) около (α-NH ₂)	1669 w	δ (ε-NH ₂)
1277 m	1252	H _g (6)	1663 w	δ (α-NH ₂)	1585 s	C ₆₀ ?	1531 s	δ (ε-NH)	1643 w	δ (α-NH ₂)
1454 w	1425	H _g (7)	1331 m	τ (CH ₂)	1529 s	δ (α-NH)	1493 s	C ₆₀ ?	1618 s	C ₆₀ ?
1503 s	1470	A _g (2)	1154 w	τ (ε-NH ₂)	1493 s	C ₆₀ ?	1121 m	(C _φ -N-C)	1497 s	C ₆₀ ?
1617 s	1575	H _g (8)	1099 w	τ (α-NH ₂)	1129 m	v (C _φ -N)	1036 m	v (C _φ -N)	971 m	δ (C _φ -O)

s: сильная интенсивность, m: средняя интенсивность, w: слабая интенсивность

Следует отметить, что полоса колебаний ОН группы, наблюдающаяся для лизина при 3443 см⁻¹, смещается в сторону больших волновых чисел до 3755 см⁻¹ при варианте связывания лизина с фуллереном через амино-группу (вне зависимости от типа амино-группы). Отличительным моментом для идентификации типа координации через COOH является отсутствие этого валентного колебания ОН связи в ИК и КР спектрах в области высоких значений волновых чисел.

В КР спектре модельных аддуктов обнаружены хорошо разрешенные пики валентных колебаний аминогрупп в области спектра выше 3400 см⁻¹, по количеству и положению которых можно идентифицировать вариант координации лизина к фуллерену. Не смотря на то, что в область деформационных колебаний NH₂-групп попадают колебания фуллеренового кора, тем не менее, в КР спектре следует отметить относительно высокую интенсивность колебаний N-H координирующейся аминогруппы (1529 см⁻¹ при связывании через α-NH₂, 1531 см⁻¹ – через ε-NH₂) и отсутствие этого колебания при варианте связывания через COOH-группу, что также представляет интерес для экспериментального подтверждения характера координации.

Анализ квантово-химических расчётов КР спектров позволил определить положение пиков, интенсивность которых, к сожалению, невелика, соответствующих колебаниям связи в аддукте между фуллереном и лизином: 1129 см⁻¹ (C-N) при координации через α-NH₂, 1036 см⁻¹ (C-N) – через ε-NH₂ и 971 см⁻¹ (C-O) – через COOH-группы.

Литература

- [1] Lelet, M. I. Thermodynamic and thermal properties of the C₆₀-L-lysine derivative / M. I. Lelet [и др.] – *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 115, 2017. – с. 7–11.
- [2] Semenov, K. N. Physico-chemical properties of the C₆₀-L-lysine water solutions / K. N. Semenov [и др.] – *Journal of Molecular Liquids*, 225, 2017. – с. 767–777
- [3] Leon, A. de. Fullerene-amino acid interactions. A theoretical study / A. de Leon, A. F. Jalbout, V. A. Basiuk. – *Chemical Physics Letters*, 452(4-6), 2008. – с. 306–314.
- [4] Freire, P. T. C. Raman Spectroscopy of Amino Acid Crystals / P. T. C. Freire [и др.] – *Raman Spectroscopy and Applications*, 2017. – с. 201–223.
- [5] Menéndez, J. Vibrational spectroscopy of C₆₀ / J. Menéndez, J. B. Page – *Light Scattering in Solids VIII. Topics in Applied Physics*, 76, 2000. – с. 27–95.

Практическое применение сверхвысокочастотного и ультравысокочастотного излучения в клинической и диагностической практике

Адрианов М.А.

СПбГПМУ, 194100, Санкт-Петербург, ул. Литовская, 2

эл. почта: metu-adr@mail.ru

В настоящее время сверхвысокочастотное и ультравысокочастотное излучение широко применяется в медицинской сфере. По-видимому, это связано с основным эффектом такого рода излучения – тепловым. Важно отметить также популярность использования указанных методов воздействия на ткани с целью не только прогрева фокусного участка, но и с целью воздействия непосредственно на молекулы, входящие в состав клеток той или иной тканевой структуры.

Материалы и методы

В ходе изучения вопроса использования СВЧ и УВЧ-излучений в медицине применялся ретроспективный анализ доступной литературы за последние 15 лет. Изучалась проблематика статей, посвященных данной теме, основные аспекты перспективных исследований, составлялся общий обзор литературных источников, на основании которого делались выводы.

Цели и задачи

Основной целью настоящей работы стояло изучение новых и новейших данных, полученных в ходе применения СВЧ и УВЧ-излучения в лечебной практике, отражающих механизмы воздействия этих видов излучения на биологические системы, такие, как органы в целом, а также тканевые структуры. Необходимо было обратить внимание также на физико-химический аспект действия СВЧ и УВЧ-излучения.

Задача состояла в ретроспективном анализе доступной литературы за последние два десятилетия, содержащей указанные данные в качестве результатов практических исследований, касающихся применения СВЧ и УВЧ излучения в медицине.

Результаты

В ходе литературного анализа подтверждено широкое использование СВЧ и УВЧ-излучения в качестве нагревателя тканей при проведении различных манипуляций.

Изучены механизмы действия СВЧ и УВЧ-излучения на тканевые структуры, которые для указанных видов излучения характеризуются не только тепловым действием, опирающимся на закон Бугера, который описывает поглощение тканью электромагнитного излучения, но и другими видами активности, к примеру, способностью поляризовать и изменять направление и конформацию молекул.

Показана возможность использования СВЧ и УВЧ излучения не только в качестве нагревателя тканевых структур, но и как поляризатора молекул, индуктора возникновения ионных токов, а также как метода молекулярной поляризации крупных белковых молекул.

Рассмотрена также нелинейная зависимость внутриклеточных процессов от интенсивности и типа излучения. Описана геномная активность воздействия подобных видов электромагнитных волн.

Выводы

Сверхвысокочастотное и ультравысокочастотное излучения широко используются в лечебной и диагностической практике, причем их использование не ограничивается только лишь применением нагревательной функции на тканевых участках и органах в целом, но также в их способности вызывать внутриклеточные ионные токи, поляризовать молекулы, находящиеся в клетках.

Поляризация и позиционирование заряженных молекул в пространстве под действием излучения приводит к возникновению ионных токов.

Энергия, возникающая в результате колебаний заряженных молекул и изменения их положений в пространстве, к примеру, в диэлектрических тканях, приводят к переходу энергии такого рода движений и колебаний в тепло.

Возникающие под действием описанных видов излучения ионные токи и поляризационная способность данных волн, вероятно, могут быть использованы также для деполяризации клеточных мембран, например, в мышечных волокнах.

Кроме того, способность СВЧ и УВЧ-излучения к молекулярной поляризации отдельных участков высокомолекулярных белковых соединений может быть использована для управления функциями того или иного белка в данный момент под действием излучения.

Литература

[1] Волобуев А.Н., Биофизические особенности воздействия СВЧ-излучения на ткани организма. // Физика волновых процессов и радиотехнические системы – 2006 – Т.9 - №1.

[2] Волобуев А.Н., Сравнительные особенности воздействия высокочастотным и ультравысокочастотным электромагнитным полем на организм при индуктотермии и УВЧ-терапии. // Т.9 - №2 – 2006

[3] Березовский В.А., Колотилов Н.Н. Биофизические характеристики тканей организма, 1990, Киев.

[4] Костюков Н.С., Лукичев А.А., Муминов М.И. и др. Е и $\text{tg} \delta$ при облучении. – М.: Наука, 2002. – С. 7, 48

[5] Р. Додд, Эйлек Дж и др. Солитоны и нелинейные волновые уравнения, М.: Мир, 1988, стр. 545

[6] Волобуев А.Н., Неганов В.А., Электромагнитный солитон огибающей, распространяющийся в диэлектрике. // Письма в ЖТФ, - 2002 – Т.28 – В.3 – С. 15-20

Исследование ЭАП-актюаторов с PEDOT-электродами в различных средах

Айвазян В.М., Хмельницкий И.К.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, 5

эл. почта: vaghik007@mail.ru

Электроактивные полимеры (ЭАП) представляют собой новый класс материалов, способных к электромеханическим преобразованиям. Одним из видов ЭАП являются ионообменные полимеры. Синтетические композиты на основе пористого ионообменного полимера, насыщенного электролитом и покрытого с обеих сторон металлическими электродами, называют ионными полимер-металлическими композитами (ИПМК) [1]. Актюаторы на их основе могут применяться в медицинских целях, поскольку они изготовлены из биосовместимых материалов и способны работать в водной среде за счет содержания внутри них молекул воды. Кроме того, ИПМК-актюатор является физически легким и гибким, а также может приводиться в действие низким управляющим напряжением 1...2 В [2].

Несмотря на множество достоинств ИПМК-структур, для создания в них электродов необходимы дорогостоящие благородные металлы. Кроме того, при высокой плотности частицы металла контактируют и коагулируют друг с другом, делая электроды хрупкими. В результате многократного изгиба ИПМК-актюатора на его электродах появляются трещины, что приводит к потере проводимости с течением времени [3].

В качестве альтернативы металлическим электродам могут использоваться более гибкие и непроницаемые для электролитов материалы, например, проводящие полимеры [4-7]. Одним из хорошо известных и широко используемых проводящих полимеров является поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS). Сам поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT) нерастворим, но если он синтезируется в присутствии полистиролсульфоната (PSS), то получается водная дисперсия. PEDOT при допировании PSS приобретает проводимость *p*-типа и может использоваться в качестве электродов [8].

ЭАП-структуры, в которых металлические электроды заменены полимерными, называют ионными полимер-полимерными композитами (ИППК). Для создания ИППК-структур может быть использовано нанесение слоев PEDOT:PSS на мембрану методами центрифугирования, погружения или полива [4]. В связи с тем, что эти слои водорастворимы, для обеспечения возможности работы ИППК-актюаторов в условиях высокой влажности или в водной среде необходимо получить нерастворимое покрытие. Одним из таких покрытий являются слои PEDOT, которые могут быть получены путем окислительной полимеризации мономера на поверхности катионообменной мембраны [5-7].

В данной работе была использована *in situ* полимеризация EDOT на поверхности мембраны МФ-4СК, представляющей собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера, толщиной около 290 мкм. Было обнаружено, что PEDOT обладает высокой адгезией к содержащим группы SO_3^- фторуглеродным матрицам, придавая поверхности мембраны сине-черную окраску. Изготовленные образцы размерами $2 \times 0,5$ см пропитывали в деионизованной воде (H^+ -форма) и в 0,1 М-растворе сульфата меди (Cu^{2+} -форма), после чего исследовали их работоспособность в качестве ИППК-актюаторов в различных средах.

Принцип работы ИППК-актюатора заключается в перераспределении ионов в ионообменной мембране под действием электрического поля, вследствие чего мембрана деформируется. Движение ионов одного знака в мембране под действием электрического поля приводит к появлению электроосмотического потока жидкости от анода к катоду, вследствие чего у одного из электродов создается избыточное давление жидкости. Разность давлений на электродах приводит к деформации ИППК-актюатора [4].

При работе на воздухе ИППК-актюаторы в Cu^{2+} -форме отклонялись с амплитудами, превосходившими амплитуды отклонения ИППК-актюаторов в H^+ -форме. Для исследования

работоспособности ИППК-актюаторов в водной среде были приготовлены растворы с различной ионной силой: деионизованная вода, 0,01 М-раствор CuSO_4 и 0,1 М-раствор NaCl . При работе ИППК-актюаторов в жидкостях амплитуда отклонения оказалась выше, чем на воздухе, причем с увеличением ионной силы раствора амплитуда отклонения уменьшалась. Возрастание амплитуды отклонения в жидкостях по сравнению с воздухом может быть связано с влиянием электрохимических процессов окисления и восстановления в PEDOT-электродах, которые усиливаются в водной среде.

При сравнении амплитуд отклонения ИППК-актюаторов в H^+ - и Cu^{2+} -формах в 0,01 М-растворе CuSO_4 и 0,1 М-растворе NaCl наблюдалась та же тенденция, что и на воздухе. В случае деионизованной воды амплитуды отклонения ИППК-актюаторов в H^+ -форме превосходят амплитуды отклонения ИППК-актюаторов в Cu^{2+} -форме, что, по-видимому, связано с вымыванием ионов меди из мембраны в среде с низкой ионной силой, которое ускоряется электрокинетическими процессами внутри ИППК-актюатора в процессе его работы.

Выходные характеристики ИППК-актюаторов сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Выходные характеристики ИППК-актюаторов

Среда	Максимальная амплитуда отклонения (при 1 Гц), мм	
	H^+ -форма	Cu^{2+} -форма
Воздух	2,6	3,4
Деионизованная вода	8,4	6,4
0,01 М-раствор CuSO_4	5,0	5,4
0,1 М-раствор NaCl	2,4	4,3

Показано, что наибольшими амплитудами отклонения при работе на воздухе, в 0,01 М-растворе CuSO_4 и в 0,1 М-растворе NaCl характеризуются ИППК-актюаторы в Cu^{2+} -форме, тогда как в деионизованной воде – ИППК-актюаторы в H^+ -форме. При этом в большинстве случаев в жидкой среде ИППК-актюаторы отклоняются с большими амплитудами, чем на воздухе.

Литература

- [1] Khmel'nitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. 857 (1). 012018.
- [2] Guo S., Ge Y., Li L., Liu S. Underwater Swimming Micro Robot Using IPMC Actuator // *IEEE International Conference on Mechatronics and Automation*. 2006. P. 249–254.
- [3] Khmel'nitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. Improvement of Manufacture Technology and Investigation of IPMC Actuator Electrodes // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*. 2017. P. 892–895.
- [4] Khmel'nitskiy I. K., Luchinin V. V., Kalyonov V. E., Lagosh A. V., Broyko A. P. IP²C Electromechanical Actuators and Sensors // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*. 2018. P. 415–418.
- [5] Di Pasquale G., Graziani S., Messina F. G., Pollicino A., Puglisi R., Umana E. An investigation of the structure–property relationships in ionic polymer polymer composites (IP²Cs) manufactured by polymerization *in situ* of PEDOT/PSS on Nafion[®] 117 // *Smart Mater. Struct.* 2014. 23 (3). 035018.
- [6] Khmel'nitskiy I. K., Aivazyan V. M., Andryukhin K. A., Lagosh A. V., Kalyonov V. E. PEDOT and PANI Electrodes for IP²C Actuators // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*. 2019. P. 815–818.
- [7] Khmel'nitskiy I. K., Aivazyan V. M., Alekseev N. I., Broyko A. P., Golubkov V. A., Testov D. O., Lagosh A. V., Kalyonov V. E. Producing and investigation of PEDOT films as electrodes of ionic electroactive actuators // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. 1281 (1). 012033.
- [8] Kus M., Okur S. Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation // *Sens. Actuators B*. 2009. 143 (1). P. 177–181.

Исследование свойств древесных гранул различных производителей

Айкашева В.О., Антонова В.С., Осовская И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Российская Федерация, 198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

эл. почта: igaosov@mail.ru

Пеллеты представляют собой топливные гранулы, изготавливаемые из отходов древесины: опилок, стружки, древесной муки, обрезков. Популярными на Западе, пеллеты постепенно начинают завоевывать рынок топливных материалов и в нашей стране. Высокая эффективность и доступность, экологическая безопасность топливных гранул позволяет по праву считать их одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии, не требующих значительных затрат и способных полностью заменить каменный уголь и газ, которые, на сегодняшний день, выступают в роли основных видов топлива.

В условиях сокращения ресурсов древесины сосны и ее дороговизны, возникает проблема дефицита сырья для производства пеллет. Это вызывает необходимость проведения работ в расширении сырьевой базы для производства топливных пеллет за счет использования лиственных пород древесины, таких как береза, ольха, которые являются быстрорастущими деревьями, но в значительной части все еще не находят удовлетворительного практического применения. Исходя из данных о теплотворной способности этих пород древесины, можно говорить об их высокой энергетической ценности, что предопределяет необходимость их эффективного использования в производстве топливных пеллет [1].

Теплотворная способность пеллет зависит от их влажности, зольности, породного и фракционного состава исходного древесного сырья, механической прочности, истираемости, а также технологических факторов их получения.

Основным недостатком пеллет по сравнению с такими видами топлива как уголь, природный газ и нефтепродукты, является более низкая теплотворная способность. Вследствие этого актуальной задачей является получение топливных гранул с улучшенными физико-механическими характеристиками и повышенной теплотворной способностью, что позволит существенно расширить сферу применения пеллет.

Анализ литературы и патентный поиск (глубина поиска-20 лет) показали отсутствие в России единого сертификата качества на пеллеты. На отдельные показатели топлива существуют стандарты. В то же время некоторая часть характеристик не имеют общепринятых методик определения. Необходимость создания единых сертификатов качества разнообразных видов пеллет диктуется отсутствием общих понятий и правил, что усложняет продвижение на рынке этой востребованной продукции.

В связи с этим целью данного исследования является проведение сравнительных испытаний древесных гранул 3-х компаний-производителей пеллет, чтобы выделить достоинства и недостатки производимого ими биотоплива. Были проведены исследования и получены характеристики пеллет следующих производителей: ООО «Выборгская Лесопромышленная Корпорация» (1), ЗАО «Новоенисейский Лесохимический Комплекс» (ЛХК) (2), Лесопромышленный холдинг ООО «СТОД» (3).

Одним из важных показателей качества пеллет является их механическая прочность, поскольку при хранении и транспортировке образуется мелкая фракция, что приводит к снижению энергоэффективности. Плотность пеллет, малая истираемость, состав

древесного сырья в значительной степени влияют на прочность пеллет. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели качества пеллет разных компаний.

Производитель	Влажность, % ГОСТ Р 54186-2010	Зольность, % ГОСТ Р 54185-2010	Насыпная плотность, г/см ³ ГОСТ Р 54191-2010	Пылимость (мелкая фракция), % ГОСТ Р 54190-2010	Время фрагментации в воде, с	Сорбция паров воды, при P/P ₀ =0,975 (статический метод), %
1	7,7	1,33	0,59	3,5	90	16,09
2	5,9	1,42	0,65	1,2	210	15,78
3	5,6	1,11	0,49	4,0	43	16,36

Как видно из таблицы, пониженной пылимостью, повышенной плотностью, повышенным временем фрагментации в воде обладают гранулы образца №2, которые не разрушались при замачивании в воде в течение 210 с. Кроме того, эти качества имеют так же экономические преимущества. Время фрагментации пеллет коррелирует с механической прочностью, которая наряду с составом исходного сырья и технологических факторов их получения (Т и Р) влияет на их теплотворную способность.

Стабильность полученных гранул (образец №2), низкий процент потери веса до и после просеивания с вибрацией, пониженное водопоглощение при P/P₀= 0,975 соответствуют оптимальному содержанию лигнина и смол в этом образце (6,4 и 24,2 соответственно). Адгезионные свойства смол повышают клейкость мелких частей древесины, чему способствует одновременное воздействие высокой температуры 95-120°С и механического давления 5-15 МПа, активации и плавлению смолистых веществ. Высокие технологические параметры производства пеллет температуры и давления инициируют химические реакции, сопровождающиеся структурными изменениями материала с приобретением вязкопластичных свойств [2]. Пластификация составляющих компонентов древесного сырья способствует увеличению прочности пеллет и наряду с другими показателями повышают их качество.

Основные выводы:

1. Проведен сравнительный анализ пеллет разных производителей по основным показателям качества.
2. Показаны возможности для продвижения рынка пеллет в России.
3. Показано, что наилучшими показателями прочности обладают белые пеллеты.
4. Указаны перспективы дальнейших исследований пеллет различного сырья, различных пород древесины по улучшению прочности и теплотворной способности пеллет.

Литература

- [1] Renewable energy sources. Physical and technical bases: a tutorial/A. da Rosa; per. from English. edited by SP Malychenko, O. S. Popiel. – Dolgoprudny: Publishing house “Intelligence”; М: ME Publishing House, 2010.-704 p.
- [2] Э.Л.Аким, А.С.Смолин. Роль релаксационного состояния полимерных компонентов древесины при получении композиционных материалов упаковочного назначения // *Химические волокна*. 2018. №4. С.81-89.

Создание электродов биотопливных ячеек на основе модифицированных углеродных нанотрубок

Александрова Д.Д., Навроцкая А.Г., Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 191002, ул. Ломоносова, д.9

эл. почта: alexandrova@scamt-itmo.ru

В последние года наиболее актуальными являются исследования, связанные с созданием углеродных наноматериалов (УНМ) различной морфологии, а также поиски в области получения альтернативных источников энергии. Биотопливные ячейки (элементы) могут вырабатывать электричество путем электрохимического окисления биотоплива на аноде и восстановления кислорода на катоде. Их отличительной чертой является работа в биологической среде в живых организмах. В качестве электродов применяются углеродные нанотрубки (УНТ) с иммобилизованными ферментами, в данной работе используется процесс окисления глюкозы глюкозооксидазой (GOx) и восстановление кислорода под действием лакказы (Lac) [1-6]. Перспективным направлением является использование углеродных аэрогелей в качестве электродов.

Проблемами, стоящими на пути практического применения биотопливных элементов, являются их низкая стабильность, малое время работы и небольшая выработка энергии [1]. Модифицирование углеродных наноматериалов путем формирования необходимых функциональных групп на поверхности может преодолеть выделенные проблемы [7-9]. На Рис.1 представлены СЭМ-изображения модифицированных УНТ. Функционализированные УНТ демонстрируют превосходную пленкообразующую способность, хорошую адгезию, высокую механическую прочность, способность к химическим взаимодействиям, а также большую площадь поверхности. Важным следствием является повышение иммобилизации и стабильности фермента с использованием УНТ, интегрирование их в активный центр фермента для улучшения переноса электронов между окислительно-восстановительным центром фермента и электродами [10]. Также для определения активности фермента глюкозооксидазы используются пероксидазные свойства наноразмерного магнетита.

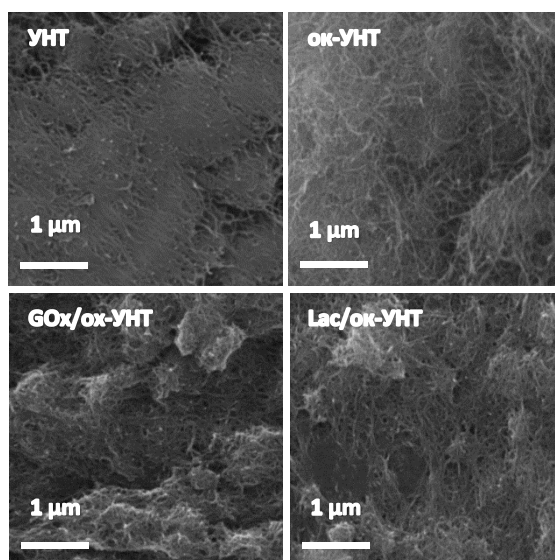


Рис.1. СЭМ-изображения модифицированной поверхности УНТ, окисленных УНТ, с иммобилизованной глюкозооксидазой (GOx) и лакказой (Lac).

Целью исследования является создание гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и ферментов с сохранением большой площади поверхности, реакционной способности для применения в качестве электродов биотопливных ячеек.

Задачи:

1. Функционализация поверхности УНТ.
2. Создание аэрогеля на основе УНТ.
3. Иммобилизация ферментов на поверхности УНТ.
4. Изучение активности нативных и иммобилизованных ферментов с использованием пероксидазных свойств магнетита.
5. Оценка перспектив использования аэрогеля в качестве электродов биотопливных ячеек.

Были отработаны методики по модификации поверхности УНТ, а также иммобилизации ферментов на поверхности многостенных УНТ, изучены пероксидазные свойства наноразмерного магнетита, исследована активность ферментов в нативной и иммобилизованной форме. Разрабатывается метод получения аэрогеля на основе УНТ и восстановленного оксида графена (rGO).

Разработанные электроды на основе УНТ и rGO могут иметь перспективы применения в носимой, гибкой или имплантируемой электронике в биологических средах. В результате будут сформированы гибридные электроды и биотопливные ячейки на их основе, а также проведена оценка эффективности выработки электрического тока.

Данная работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проект № 18-29-19053_mk).

Литература

- [1] Babadi A. A., Bagheri S., Hamid S. B. A. Progress on implantable biofuel cell: Nano-carbon functionalization for enzyme immobilization enhancement //Biosensors and Bioelectronics. – 2016. – Т. 79. – С. 850-860.
- [2] De Poulpiquet A., Ciaccafava A., Lojou E. New trends in enzyme immobilization at nanostructured interfaces for efficient electrocatalysis in biofuel cells //Electrochimica Acta. – 2014. – Т. 126. – С. 104-114.
- [3] Gamella M., Koushanpour A., Katz E. Biofuel cells—activation of micro-and macro-electronic devices //Bioelectrochemistry. – 2018. – Т. 119. – С. 33-42.
- [4] Rasmussen M., Abdellaoui S., Minteer S. D. Enzymatic biofuel cells: 30 years of critical advancements //Biosensors and Bioelectronics. – 2016. – Т. 76. – С. 91-102.
- [5] Miyake T. et al. Self-regulating enzyme–nanotube ensemble films and their application as flexible electrodes for biofuel cells //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Т. 133. – №. 13. – С. 5129-5134.
- [6] Kim B. C. et al. Fabrication of enzyme-based coatings on intact multi-walled carbon nanotubes as highly effective electrodes in biofuel cells //Scientific reports. – 2017. – Т. 7. – С. 40202.
- [7] Shul'pin G. New trends in oxidative functionalization of carbon–hydrogen bonds: A review //Catalysts. – 2016. – Т. 6. – №. 4. – С. 50.
- [8] Cha J. et al. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites //Materials & Design. – 2016. – Т. 95. – С. 1-8.
- [9] Lebron-Colon M., Meador M. A. Methods of functionalization of carbon nanotubes by photooxidation : пат. 9486772 США. – 2016.
- [10] Barsan M. M., Ghica M. E., Brett C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: a review //Analytica chimica acta. – 2015. – Т. 881. – С. 1-23.

Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированной полимерными отходами полиэтилентерефталата и поликарбоната

Алексеева К.Д.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: alekseeva_kseniya_95@mail.ru

Повсеместное использование полиэтилентерефталата (ПЭТ) и поликарбоната (ПК) привело к необходимости поиска различных способов их переработки и утилизации. Применение продуктов деструкции вторичных ПЭТ и ПК в качестве модификаторов конструкционных материалов перспективное направление исследования [1].

Целью данной работы является изучение кинетики отверждения эпоксидного связующего ЭД-20. В ходе исследования был проведен расчет энергий активации вязкого течения для эпоксидной композиции с полиаминным отвердителем (ПА) и отвердителями, полученными аминолизом вторичного ПЭТ (ПА-Т) и ПК (ПА-ПК).

Измерения проводились сериями при комнатной температуре и в диапазоне температур 50-100°С с шагом в 10°С; усредненные результаты представлены в таблице 1:

Таблица 1 – Время гелеобразования эпоксидных композиций с отвердителями

Отвердитель	Время гелеобразования t при температуре T (К), с						
	298,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15
ПА	12480,0	2896,7	1344,0	634,7	405,0	244,3	157,7
ПА-Т	18240,0	2902,3	1677,3	808,7	468,0	275,3	205,0
ПА-ПК	14100,0	2672,0	1646,3	852,0	527,3	316,0	230,3

Используя полученные данные, можно рассчитать энергию активации E_a :

$$E_a = \frac{R \cdot \log\left(\frac{t_1}{t_2}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

t_1, t_2 – экспериментальные значения времени гелеобразования, с;

T_1, T_2 – температуры, при которых определено время гелеобразования, К.

$$E_{a\text{ПА}} = \frac{8,314 \cdot \log\left(\frac{12480,0}{157,7}\right)}{\frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15}} = 23413,8 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{a\text{ПА-Т}} = \frac{8,314 \cdot \log\left(\frac{18240,0}{205,0}\right)}{\frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15}} = 24040,3 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{a\text{ПА-ПК}} = \frac{8,314 \cdot \log\left(\frac{14100,0}{230,3}\right)}{\frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15}} = 22037,3 \text{ Дж/моль}.$$

Установлено, что время гелеобразования и энергия активации, разработанных в ходе исследования продуктов, отличается от промышленно выпускаемых отвердителей незначительно.

Литература

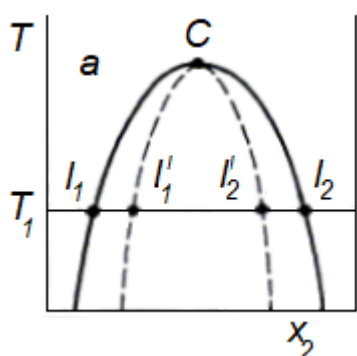
[1] Аликин М.Б., Литосов Г.Э. Использование вторичного полиэтилентерефталата в технологии конструкционных материалов // Инновационные материалы и технологии в дизайне. Тезисы докладов IV Всероссийская научно-практическая конференция с участие молодых ученых. – СПб.: СПбКиТ, 2018. – С. 10-11.

Устойчивость фаз в критической точке бинарных систем

Алиев Э.Ф., Асадов М.М.

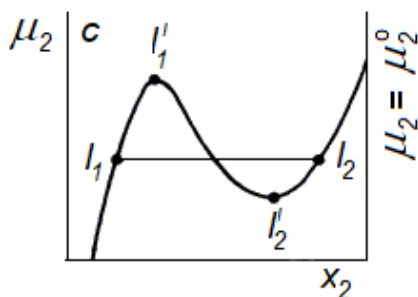
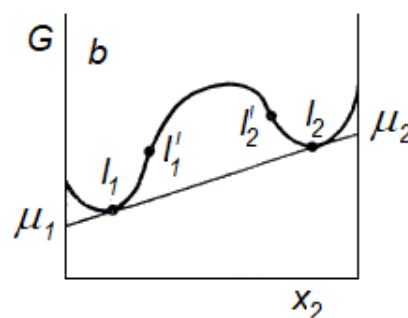
Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Az143,
пр-т Г.Джавида, 113
эл. почта: modeling6@mail.ru

Существенную роль в химической термодинамике и в теории фазовых равновесий играют условия устойчивости и стабильности фаз. Термодинамические уравнения с учетом энтропии и энергетических выражений позволяют описывать равновесное состояние системы. В частности, критерии устойчивости фаз относительно малых изменений состояния известны из химической термодинамики [1].



Рассмотрим диаграмму взаимной растворимости жидкостей с критической точкой (рис. 1а). Составы равновесных жидких слоев лежат на кривой бинодали. Штриховая кривая спинодаль, отделяет метастабильные состояния от лабильных. Т.е. это кривая, которая является границей устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Область внутри спинодали соответствует нереализуемым состояниям, иначе лабильным состояниям. Между спинодалью и бинодалью расположена область метастабильных состояний.

Исходя из условий равновесия и устойчивости концентрационная зависимость энергии Гиббса при заданной температуре характеризуется кривой, где в точках, сосуществуют стабильные фазы (рис. 1b). Касательная к кривой характеризует равенство химических потенциалов компонентов в равновесных фазах. Кривая вогнута к оси x в области устойчивых состояний.



Химический потенциал второго компонента возрастает при увеличении его мол. доли во всей области устойчивых фаз. Как видно из рис. 1с в на границах устойчивости химический потенциал проходит через экстремум.

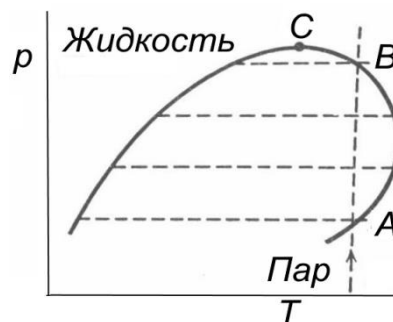
Условия устойчивости можно применить также для изучения критических фаз в бинарных системах. Вблизи критической точки бинарной смеси происходит

следующее. При изотермическом сжатии смеси можно достичь давления, при котором появляется жидкая фаза. Уменьшение и исчезновение жидкости происходит при дальнейшем сжатии при определенной температуре и составе (рис.2).

На рисунке, где имеется критическая точка СР вдоль линии А–В происходит сжатие. Конденсация происходит в точке А. Такое явление называют обратной конденсацией первого рода.

Литература

[1] Ernő Keszei. Chemical Thermodynamics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642>



Закономерности концентрирования тяжелой группы редкоземельных элементов в процессах экстракции и реэкстракции из фосфорнокислых растворов и растворов Д2ЭГФК

Алферова Д.А., Лукьянцева Е.С, Сергеев В.В., Черемисина О.В.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106, Васильевский остров, 21 линия д.2;

эл. почта: AlferovaDasha@yandex.ru

Фосфорные минеральные удобрения производятся из апатитового концентрата, в примесных количествах (около 1%) он содержит РЗЭ. В схеме кислотной переработки сырья, полупродуктом является экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), куда переходит часть редкоземельных элементов. Исследуемые производственные растворы содержат относительно высокий процент средней и тяжелой групп РЗЭ и нерадиоактивны. Разработка технологии извлечения и разделения элементов из растворов фосфорной кислоты позволила бы расширить сферу деятельности предприятий и ограничить зависимость от импорта.

Использование экстракционных методов извлечения РЗЭ обусловлено малым содержанием РЗЭ и сложностью разделения их смеси на индивидуальные компоненты. В основе этого метода лежит комплексообразование с органическими реагентами, различная устойчивость получаемых соединений в различных условиях позволяет разделять близкие по химическим свойствам элементы.

В качестве объектов исследования механизма экстракции редкоземельных металлов (РЗЭ) средней и тяжелой групп органическим экстрагентом ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) использованы растворы фосфорной кислоты, моделирующие состав ЭФК, содержащих 3,67 - 5,78 моль/кг H_3PO_4 , 0,23 моль/кг H_2SO_4 и 0,09-0,1% Ln, где Ln – сумма РЗЭ. Для реэкстракции использованы растворы серной кислоты, полученные путем разбавления концентрированной (94%) серной кислоты, а также растворы щавелевой кислоты, полученные растворением щавелевой кислоты марки ХЧ в соответствующем объеме воды.

В результате исследования были получены зависимости влияния концентрации экстрагента (Д2ЭГФК) на распределение, концентрирование и разделение Yb, Er, Y, Dy. Установлено, что с увеличением содержания Д2ЭГФК наблюдается повышение коэффициентов разделения для пар Yb/Er; Er/Y и уменьшение Y/Dy и найдены оптимальные концентрации экстрагента для их разделения.

Для этапа реэкстракции выявлено, что с увеличением концентрации серной кислоты повышается степень высаливания индивидуальная для каждого металла. Определены оптимальные условия разделения тяжелых РЗМ и их максимального концентрирования.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства» от 22.04.2019, поддержанного РНФ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Испытание работы двойнослойного симметричного суперконденсатора при повышенном рабочем напряжении

Архипов Д.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013

эл. почта: dantearhipov@gmail.com

В работе было экспериментально определено окно термодинамической устойчивости электролита тетрафторборат тетраэтиламмония в триметилфосфате (ТФБТЭА в ТМФ) путём снятия поляризационной кривой в трёхэлектродной ячейке при скорости развертки потенциала 3 мВ/с на графите относительно литиевого и графитового электродов сравнения. Электролит нестабилен при напряжениях, превышающих 3 В.

Собраны макеты симметричных двойнослойных суперконденсаторов (ДЭС СК) с электродами на основе технического углерода марок СП2 и СП5 с добавлением связующего полимера. Макеты тестировались методом хроновольтамперометрии при стационарной скорости развертки потенциала. С помощью полученных зависимостей были рассчитаны емкостные характеристики суперконденсаторов.

Проведены испытания макетов на стенде (цикляторе) при разных токовых нагрузках (рис.1). Определено, что при малых нагрузках наблюдается отклонение от характерной пилообразной формы зависимости при повышении потенциала. Это может быть связано с началом коррозии алюминиевой подложки. При высокой скорости заряда этого явления не наблюдалось, что можно объяснить быстрым достижением конечного значения потенциала, при этом зарядная ёмкость была меньше, чем при медленном заряде и коррозионные процессы на алюминии не протекали.

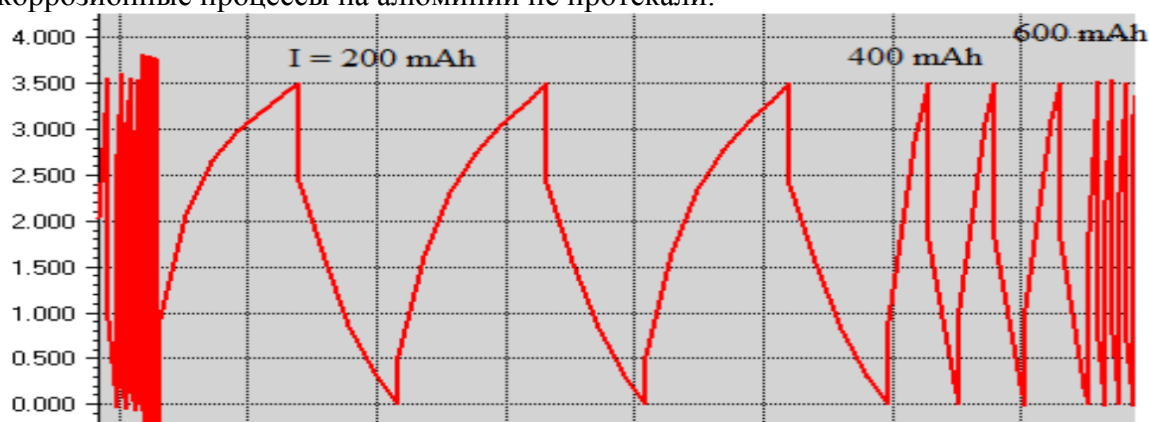


Рисунок 1 – график заряда-разряда макета ДЭС СК

Физико-химические свойства биоцидов в технологии защиты целлюлозных материалов от биоповреждений

Аширова М.С, Демьянцева Е.Ю.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных,4

эл.почта: mailaska1806@gmail.com

В настоящее время биоциды широко используются во многих отраслях промышленности. При правильном подборе биоциды имеют ряд достоинств, которые делают их незаменимыми в любой промышленности: устойчивость к термическому воздействию, отсутствие токсичности и как следствие безопасность для человека, дешевизна производства и применения, биоциды также не изменяют внутренний состав и не влияют на внешний вид продукции. Биоциды классифицируются по химическому составу:

1. Неорганические составы.
2. Нитросоединение, углеводород.
3. Фенол, спирт и производные от них соединений.
4. Кетон, органикислота.
5. Амин, соль аминов и аммониевые производные.
6. Соединения из органических элементов.
7. Гетероциклические составы [1].

Также у биоцидов существует обширная производственная классификация, которая зависит от области и цели использования:

- Фунгициды используются для борьбы с грибами;
- Зооциды борются с животными;
- Инсектициды применяются против насекомых и др.

Производство бумаги и картона – это еще одна отрасль промышленности, где применяются биоциды. Эти вещества применяются для защиты от биоповреждений древесины до начала производства бумаги и картона, то есть во время перевозки или на самом начальном этапе переработки дерева; для защиты уже готовых бумаги и картона. Для защиты древесины от различных повреждений применяют водорастворимые антисептики. Они представляют собой твердые сыпучие порошки, которые используют в виде водных растворов, суспензий и паст. Используемые антисептики должны:

- защищать древесину от разных видов грибов и сохранять ее не менее двух месяцев;
- быть устойчивыми к атмосферному влиянию и не окрашивать древесину;
- быть безопасными для рабочего персонала;
- не испаряться с выделением вредных веществ;
- хорошо растворяться в воде [2].

Обработка для защиты бумаги осуществляется путем пропитки готового материала. Биоциды для такого процесса должны иметь следующие свойства:

- растворяться в воде или образовывать стойкие водные эмульсии;
- не изменять свойств при температуре до +70°C и в интервале кислотности среды (рН 4-7);
- не сорбироваться на целлюлозных волокнах и не связываться с ними химически;
- обладать высокой избирательной токсичностью для микроорганизмов обрастающих бумаги;
- не обладать высокой токсичностью для окисляющей микрофлоры биоочистных сооружений [2].

Подбор биоцидов является сложной задачей. На данном этапе использования биоцидов для защиты бумаги и картона нет таких соединений, которые соответствовали бы всем критериям.

Несмотря на такой широкий спектр применения, биоциды до сих пор полностью не изучены и есть потребность их использования и в других отраслях, например в составе моющих композиций. Анализ литературы показал ограниченность сведений о механизме взаимодействия биоцидов с поверхностно - активными веществами, об их физико-химических свойствах, о более подробной характеристике, а также об особенностях процесса самоорганизации в технологических средах.

Литература

[1] ЛакПром [Электронный ресурс].- URL:<http://lkmprom.ru/analitika/obzor-rynka-biotsidov/> (дата обращения 21.10.2019).

[2] Е.Л.Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е.Заиков, С.А.Шевцова, Н.Е.Темикова. Биоповреждения и защита древесины и бумаги. *Журнал «Вестник Казанского технологического университета»*. 2012. N5 С. 192-198.

Получение и исследование ионных полимерных актюаторов с электродами на основе графена

Багрец В.С., Хмельницкий И.К.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197376, ул. Профессора Попова, 5

эл. почта: bagretsvlada@mail.ru

В современном промышленном мире возникает необходимость разработки новых улучшенных приводов движения. Актюаторы – это электромеханические устройства, которые приводятся в действие электрически и обеспечивают управляемые и ограниченные перемещения или позиционирование. Микромеханические исполнительные устройства характеризуются рядом преимуществ: более высокая производительность и более точное позиционирование, большая управляющая гибкость, повышенные энергоэффективность и надежность. В настоящее время актюаторы и сенсоры на основе полимеров широко разрабатываются в различных областях. В частности, в области мехатроники, робототехники и биомедицинской инженерии полимеры считаются перспективными материалами, поскольку, они могут обеспечить несколько преимуществ, таких как долговечность, прочность и биосовместимость. Одним из представителей полимерных материалов являются электроактивные полимеры (ЭАП), которые могут преобразовывать входную электрическую энергию в выходную механическую энергию для приведений в действие [1].

Ионные полимерные актюаторы с электродами на основе графена относятся к одной из главных новых категорий ионных ЭАП. Предпринимаются различные попытки эффективного внедрения графена в полимерную матрицу. Поскольку графен демонстрирует отличные электрические, термические и механические свойства, можно получить улучшенные характеристики в конечном композите на основе графена [2, 3].

Целями данной работы являются создание актюаторов с электродами на основе графена и исследование характеристик полученных преобразователей.

В ходе работы были изучены методики получения графена химическим восстановлением из водной дисперсии оксида графена на водяной и на масляной бане. Была разработана методика нанесения электродов на ионообменную полимерную мембрану методом полива. Были получены нанокомпозиты графен/серебро, графен/желатин, графен/ПАНИ/желатин, графен/фуллерен, а также нанокомпозиты на основе графена в полимерной матрице.

Показано, что наилучшей адгезией к мембране и наибольшей поверхностной проводимостью обладает графен, химически восстановленный из водной дисперсии оксида графена. Проведено микроскопическое исследование образца графеновой бумаги, в ходе которого выявлено, что поверхность графеновой бумаги получается однородной, но шероховатой. Толщина образца варьируется от 100 до 150 нм. Произведена оценка размера частиц графена и нанокомпозитов графен/серебро, графен/фуллерен. Были получены ионные полимерные актюаторы с электродами на основе графена. Исследованы характеристики ИПГК-актюатора, а именно: зависимость деформации изгиба образца от частоты при постоянном напряжении 5 В и зависимость деформации изгиба от напряжения при постоянной частоте 1 Гц. Экспериментально и теоретически определена частота собственного резонанса актюатора, которая составила 16 Гц. Максимальная изгибная деформация - 2 мм.

Литература

- [1] Khmel'nitskiy I. K., Vereshagina L. O., Kalyonov V. E., Broyko A. P., Lagosh A. V., Luchinin V. V., Testov D. O. Improvement of manufacture technology and research of actuators based on ionic polymer-metal composites // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. 857 (1). 012018.
- [2] Khmel'nitskiy I. K., Livshits A. O., Alekseyev N. I., Lagosh A. V., Dyachkova T. P. Soft Ionic Electroactive Polymer Actuators and Sensors with Graphene/Polyaniline Nanocomposite Electrodes // *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*. 2018. P. 419–422.
- [3] Khmel'nitskiy I. K., Alekseyev N. I., Vereshagina L. O., Broyko A. P., Lagosh A. V., Kaleyonov V. E., Bagrec V. S. Amino-functionalized graphene electrodes in ionic polymer actuators. // *AIP Conf. Proc.* 2018. 2041. 020011.

Выбор сорбента для концентрирования сильнодействующих лекарственных веществ

Безруков Д.Д., Алексеева С.А.

Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,
г.Санкт-Петербург, 194100, ул. Литовская, 2

эл. почта: danyla.bezrukov@gmail.com

В настоящее время значительно возросло количество отравлений сильнодействующими лекарственными средствами в результате их бесконтрольного употребления, а также немедицинского применения. Определение низких концентраций ксенобиотиков в многокомпонентных растворах, таких как биологические жидкости, является сложной задачей и в ряде случаев не решается с использованием современных инструментальных методов анализа без предварительной стадии пробоподготовки.

Предварительное разделение и концентрирование органических компонентов существенно улучшает метрологические характеристики инструментальных методов анализа и значительно расширяет круг решаемых задач. Применение сорбционного концентрирования на стадии пробоподготовки позволяет повысить специфичность процесса, обеспечивает высокое количественное извлечение исследуемого вещества, более глубокую очистку от эндогенного фона.

Для концентрирования лекарственных веществ используются немодифицированный и модифицированный силикагели, графитированная сажа, активные угли, а также ряд полимерных органических сорбентов [1,2].

Эффективность сорбционного извлечения растет с увеличением площади поверхности сорбента. Поэтому в последнее время получению сорбентов с высокоразвитой поверхностью уделяется особое внимание. Созданные сверхсшитые сорбенты на основе стирола с дивинилбензолом обладают высокой площадью поверхности (500 до 1200 м²/г) и высокой степенью чистоты. Помимо большой площади поверхности эти сорбенты имеют в своей структуре микропоры диаметром 1-3 нм, которые усиливают взаимодействия сорбат-сорбент, что приводит к увеличению коэффициентов распределения.

Установлено, что сорбенты серии Стиросорб характеризуются прекрасной гемосовместимостью и широким спектром связываемых молекул, преимущественно с высоким и средним молекулярным весом. Химия поверхности и полимодальная пористая структура указанных сорбентов подобраны таким образом, чтобы одновременно сорбировать бактериальные клетки, эндотоксины и широкий спектр противовоспалительных цитокинов, не оказывая негативного воздействия на клеточную формулу крови и состав жизненно важных белков и минеральных компонентов крови [3]. Поэтому сверхсшитые полистиролы более эффективны для концентрирования органических веществ, чем другие полимерные сорбенты.

Литература

- [1] Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. и др. Динамическое концентрирование органических веществ на неполярных сорбентах // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58. №5. С.454-479.
- [2] Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф. и др. Сорбционное концентрирование аминазина на неионогенных и ионогенных полимерах // Химико-фармацевтический журнал. 2009. Т.43. №9. С.50 – 52.
- [3] Анисимова Н.Ю., Даванков В.А., Будник М.И. и др. Новые перспективные сорбенты на основе полистирола, способные элиминировать микроорганизмы из крови // Российский биотерапевтический журнал. 2010. Т.9. №4. С.113-114.

Модифицированная шамотная глина для очистки водных растворов от ионов свинца и кадмия

Бектурганова У.Ж., Рахым А.Б., Сейлханова Г.А., Эбдіраш Ф.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71г.

эл. почта: uldana.bekturganova@mail.ru

В настоящее время деятельность человека приводит к загрязнению природной среды, в том числе воды. К наиболее опасным загрязнителям относятся ионы тяжелых металлов (ТМ). Высокая опасность ТМ обусловлена широким спектром их воздействия на организм человека, приводящим к серьезным отклонениям от нормальной жизнедеятельности. Наиболее распространенным методом для минимализации или предотвращения воздействия тяжелых металлов на водные объекты является сорбционный способ их извлечения.

Данная работа посвящена созданию композиционных материалов на основе техногенного отхода и изучению его сорбционных свойств по отношению к ионам Pb^{2+} , Cd^{2+} . При разработке сорбента было использовано вторичное сырье – шамотная глина, характеризующаяся доступностью, дешевизной. В качестве модификатора применен 1% раствор водорастворимого полимера – поливинилпирролидона (ПВП), который обладает способностью к образованию комплексов с различными ионами металлов.

В процессе работы были использованы следующие методы: БЭТ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), ИК спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия. На основе анализа полученных экспериментальных данных установлено, что применение модификатора ПВП позволило значительно увеличить удельную поверхность и удельный объем пор шамотной глины, в результате улучшить его сорбционные свойства.

Сорбция проводилась в статических условиях, при $T=298\text{ K}$ и $pH=6$. Концентрацию ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Степень извлечения из водных растворов ионов Pb^{2+} составила $(98\pm 2)\%$, а для ионов Cd^{2+} - $(70\pm 2)\%$ исходной шамотной глиной. Это, вероятно, обусловлено тем, что ионы свинца имеют большой ионный радиус ($0,112\text{ нм}$) по сравнению с ионами кадмия ($0,099\text{ нм}$). Установлено, что модифицированная шамотная глина извлекает ионы кадмия на $(87\pm 3)\%$. В работе также исследовано влияние различных факторов на сорбционные процессы: концентрация, pH раствора, температура.

Использование шамотной глины, как основы для разработки сорбентов, способствует снижению расходов на очистку водных объектов, а также позволяет решить проблему утилизации отходов.

Физико-химические свойства растворов ксантановой камеди

Бородина А.М., Осовская И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Российская Федерация, 198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

эл. почта: Anastasia_2998@mail.ru, iraosov@mail.ru

Целью данного исследования является получение физико-химических характеристик ксантановой камеди в широкой области pH и температур.

Ксантановая камедь – биоразлагаемый синтетический полимер, состоящий из маннозы, глюкуроновой и катализированной пировиноградной кислот, то есть главная цепь идентична целлюлозе и состоит из остатков β -D-глюкозы, соединенных между собой посредством 1,4-гликозидной связи. Ее получают ферментацией глюкозы, сахарозы или лактозы с использованием бактерий *Xanthomonas Campestris*. Камедь используется в качестве стабилизатора, загустителя, гелеобразователя в различных видах промышленности: пищевой, фармацевтической и других [1-3].

Измерение ИК-спектра ксантановой камеди показало ее чистоту. Полоса 1719 показывает наличие кислотной группы и эфира уксусной кислоты. Полоса 1603 – металлическую соль кислоты, что может быть связано с тем, что при выделении камеди добавляют щелочь. Полосы 1900-2400 соответствуют углекислому газу воздуха, который попадает во время получения камеди.

Исследование влияния pH на σ растворов ксантановой камеди показало отсутствие поверхностной активности камеди (рис. 1).

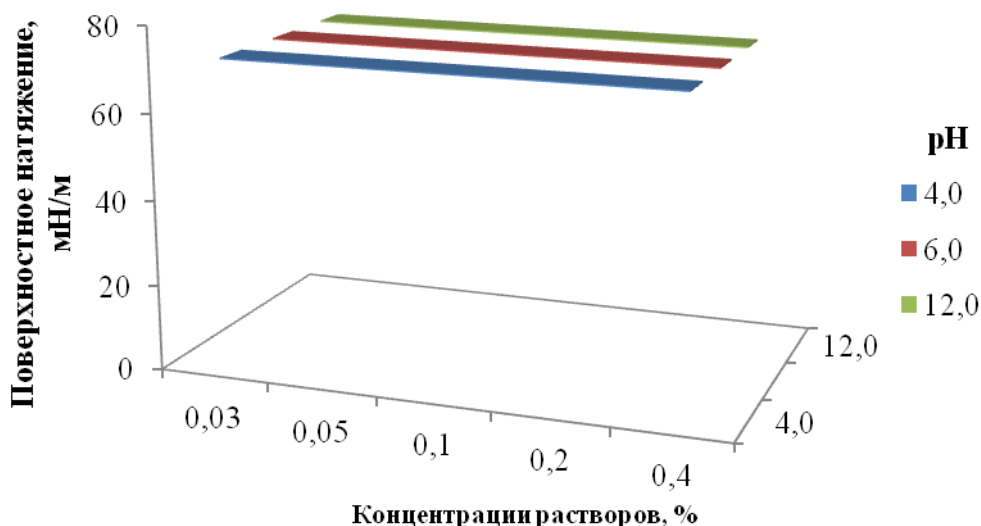


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ксантановой камеди и pH среды

В работе исследована скорость растворения камеди в широком интервале pH, которая понижается более чем в 2 раза в кислой среде (рис. 2). По-видимому, это связано с длительным набуханием полимера в кислой среде. В щелочной среде время растворения близко к нейтральной. На рисунке 2 показана зависимость времени растворения камеди от pH среды при $t = 50$ °С.

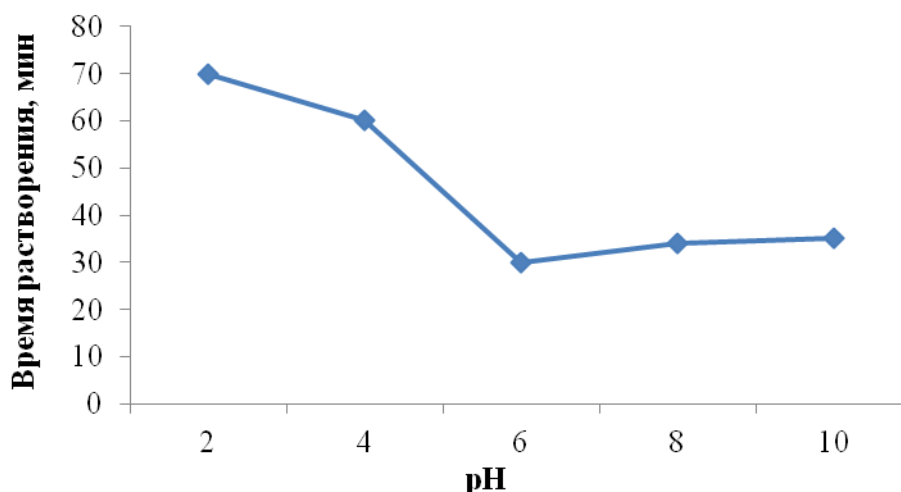


Рис. 2. Зависимость времени растворения камеди от рН среды при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

В работе изучено влияние концентрации и рН раствора на условную вязкость в широкой области рН по методике [4, 5], обнаруживающее снижение условной вязкости в кислой среде, в частности, в два раза у растворов с концентрацией 0,4 %.

Полученные результаты исследования расширяют область применения камеди. В частности, позволяют использовать ксантановую камедь в качестве связующего в композиции сырья для получения твердого древесного топлива [6, 7].

Литература

- [1] А.с. 2649834 Испания; Бюл. изобрет., 2018, 10.
- [2] А.с. 2012142237 Канада; Бюл. изобрет., 2014, 11.
- [3] А.с. 2586612 Российская Федерация; Бюл. изобрет., 2016, 16.
- [4] И.И. Осовская, В.С. Антонова, *Практическая вискозиметрия: учеб. пособие*, ВШТЭ СПбГУПТД, Санкт-Петербург, 2018, 78 с.
- [5] И.И. Осовская, А.М. Бородина, *Влияние полиэлектролита на условную вязкость нефтепродуктов: методические указания*, ВШТЭ СПбГУПТД, Санкт-Петербург, 2019, 10 с.
- [6] А.П. Васильева, А.М. Бородина, А.А. Новикова, И.И. Осовская. Модификация свойств поверхности ксантановой камеди в контексте её практических приложений // *Тез. докл. 21 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, 2019, т. 26, с. 115 (9-13 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург).
- [7] Осовская И.И., Демьянцева Е.Ю., Бородина А.М., Васильева А.П. Композиция для получения твердого древесного топлива // Патент РФ № 2019110536/04(020268), 2019.

О параметрах синтеза, влияющих на получение оксида алюминия методом растворного горения

Бубнова А.В., Павлова Е.А.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: bubnovaalena@yandex.ru

Сегодня перед учеными поставлены задачи получения материалов с новыми уникальными свойствами и разработка эффективных методов синтеза таких материалов с заданной структурой и размером частиц.

Наноразмерный оксид алюминия благодаря физическим и химическим характеристикам находит широкое применение во многих технологических процессах в роли адсорбента, осушителя, сорбента, инертного наполнителя, абразива, огнеупора и катализатора. Также из-за высокой твердости, огнеупорности и антифрикционных и изоляционных свойств он используется в керамической промышленности. Способ получения оксида алюминия во многом определяет его дальнейшие свойства, структуру и дисперсность и др., поэтому актуален поиск новых методов синтеза Al_2O_3 в наноразмерном состоянии [1,2].

Большое внимание исследователей привлекает синтез наноразмерных материалов методом растворного горения [4,5], который имеет ряд преимуществ с точки зрения экономичности и простоты управления процессом, большой производительности, скорости процесса при незначительных внешних энергетических затратах. Синтез наноматериалов с помощью метода растворного горения предполагает использование в качестве исходных ронекмоллов хорошо растворимых солей металла алюминия и различные виды топлива. Насыщенный раствор соли алюминия, который добавляется раствор восстановителя, выпаривают до возгорания и в результате окислительно-восстановительной реакции горения получают наноразмерный Al_2O_3 .

Особенности формирования оксида алюминия в наноразмерном состоянии обусловлены тем, что он имеет несколько основных модификаций кристаллической формы, различающихся и сферами применения. Установлены устойчивые α -, β - и γ -модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β - Al_2O_3 — группа алюминатов с высоким содержанием окиси алюминия. К низкотемпературным нестационарным модификациям оксида алюминия относятся η - θ -, δ -, и χ -. Разница между низкотемпературными модификациями оксида алюминия исчезающе мала. Необходимо отметить, что фазовые превращения в оксиде алюминия — это сложные структурные превращения, которые еще не полностью изучены.

Хорошо известно [4-6], что для получения материалов заданной структуры методом растворного горения, необходимо учитывать характер параметров синтеза; важнейшую роль при этом играет тепловой баланс в системе, геометрия и материал реактора, способ и характер нагрева, объем исходного раствора. Большое влияние на образования требуемой модификации оксида алюминия оказывает вид «топлива» и соотношение окислителя к восстановителю. Различия строения химических соединений, используемых в качестве «топлива» приводит к различным температурам в зоне реакции и характеру процесса горения, количества и вида выделяемых газов, а следовательно размера наночастиц. Необходимо отметить, что на размер частиц влияют и особенности формирования реакционных гелей при сушке растворов, т.е. условия синтеза сильно зависят от количества воды, которая остается в геле.

Стоит отметить, что для получения наноразмерного Al_2O_3 с заданной структурой и размером частиц необходимо установить характер влияния параметров синтеза на процессы формирования наночастиц уже на стадии анализа исходных параметров синтеза,

т.к. проявляется сложный и взаимосвязанный характер физико-химических процессов, протекающих в ходе горения.

Литература

- [1] Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. / А.Г. Мержанов Журнал Всесоюзного химического общества им. Менделеева XXIV том 3, 1979
- [2] Уильямс Л.,. Нанотехнологии без тайн. / Л. Уильямс, М.Адамс: McGraw-Hill (Перевод), 2010. - 365 с.
- [3] Drexler К.Е. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation / New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. 7. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. Мировые достижения / Под ред. П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2008 г. 8. W. F. Smith, J. Hashemi. Foundations of materials science and engineering / 5th Edition McGraw-Hill, 2010.
- [4] Sharma, A. Combustion Synthesis of Nanocrystalline Al₂O₃ Powder using Aluminium Nitrate and Urea as reactants—influence of reactant composition / A. Sharma, O. P. Modi, G. K Gupta // Advances in Applied Science Research. – Vol. 3. - №6. – 2012. – P. 3819-3824.
- [5] Sherikar, B. N. Synthesis of γ -alumina by Solution Combustion Method Using Mixed Fuel Approach (Urea+Glycine Feul) / B. N. Sherikar, A. M. Umarji // International Journal of Research in Engineering and Technology. – Vol. 25. – 2013. – P. 434-438.
- [6] Патент РФ № 2409519 20.01.2011. Способ получения нанопорошка альфа-оксида алюминия с узким распределением частиц по размерам. / Карагедов Г. Р., Ляхов Н. З.

Модификация гуаровой камеди для получения препаратов с различными специфическими функциями

Васильева А.П., Осовская И.И.

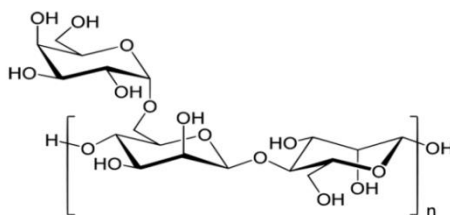
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Российская Федерация, 198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

эл. почта: anastasia.vasilieva1998@yandex.ru, iraosov@mail.ru

Камедь - это гидрофильный полимер. При взаимодействии с водой образует растворы, являющиеся чем-то средним между истинными и коллоидными растворами. Гуаровую камедь производят в виде порошка из семян растения - гуар. Методы приготовления заключаются в механическом измельчении и дальнейшем извлечении вещества из порошка. Получение гуаровой камеди описывают процессом экстракции, который заключается в использовании растворителей, которые с основной смесью не соединяются.

Применение гуаровой камеди обусловлено ее растительным происхождением, нетоксичностью и биоразлагаемостью. Патентный поиск и обзор литературы показали, что изучение свойств гуаровой камеди в основном носит фрагментарный характер и направлено на практическое использование биополимера, преимущественно в пищевой промышленности. Отсутствие фундаментальных знаний природного полимера ограничивает ее более широкое применение.

Химически камедь представляет собой полисахарид, состоящий из галактозы и маннозы. Основой является линейная цепочка β 1,4- связанных остатков маннозы, к которым присоединены остатки галактозы -1,6.



Целью данного исследования является получение модифицированной формы гуаровой камеди и ее спектров для научно обоснованного применения, в частности, для получения препаратов с различными специфическими функциями [1].

ИК-спектры получены методом ИК-Фурье-спектроскопия [2]. Измерение поверхностного натяжения осуществляли на приборе Дю-Нуи методом отрыва кольца и рассчитывали по известной формуле [3]. Исследования показали отсутствие поверхностной активности во всей области концентраций полимера.

На рис. 1 показано влияние модификации на поверхностное натяжение модифицированной камеди. На основании полученных экспериментальных данных были построены зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов.

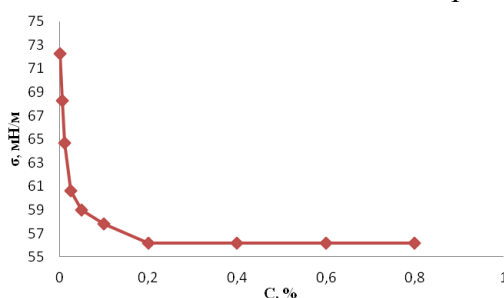


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения модифицированной гуаровой камеди от концентрации, pH=6.

Как видно из рис. 1 поверхностное натяжение уменьшается с ростом концентрации раствора и при определенной концентрации практически не изменяется. Для модифицированной камеди при pH=6 критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) равна 0,2 %. Расчет поверхностной активности проводили по формуле:

$$G = (\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}) / C_{\text{ККМ}},$$

где σ_0 -поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м;

$\sigma_{\text{ККМ}}$ -поверхностное натяжение растворов на границе с воздухом при ККМ, мН/м;

$C_{\text{ККМ}}$ -критическая концентрация мицеллообразования, г/л.

Поверхностная активность для модифицированной камеди при pH=6:

$$G = \frac{72.28 - 56.2}{2} = 7.89 \text{ мДж} \cdot \text{м} / \text{кг}$$

В работе ¹⁰ показано влияние модификации камеди на изменение растворимости, вязкости растворов в широком диапазоне pH и температур. В работе показана стабильность модифицированной и немодифицированной камеди при температуре не выше 50 °С и pH 6-9.

Эксперимент показал фазовое расслоение раствора при температуре 50°С, вероятно связанное с дегидратацией, приводящей к ухудшению растворимости полимера. Наблюдаемый эффект исчезает при его охлаждении и активном перемешивании: то есть происходит восстановление гидратной оболочки макромолекулы, снижение вязкости и увеличение растворимости [4].

Коллоидно-химические свойства гуаровой камеди свидетельствуют об увеличении поверхностной активности, изменении растворимости и вязкости растворов модифицированной формы камеди, что позволяет ее использовать для получения полимерных оболочек с различными специфическими функциями [2].

Литература

- [1] М. Н. Антипина, Полимерные мультислойные капсулы для обеспечения оптимального биоэффекта лекарственных препаратов и активных веществ: автореферат дис. Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, 2016.
- [2] А.П. Васильева, А.М. Бородина, А.А. Новикова, И.И. Осовская. Модификация свойств поверхности ксантановой камеди в контексте её практических приложений // *Тез. докл. 21 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, 2019, т. 26, с. 115 (9-13 сентября, 2019 г., г. Санкт-Петербург).
- [3] К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. Физическая и коллоидная химия, Высшая школа, Москва, 1990, 488 с.
- [4] А.П. Васильева, И.И. Осовская. Исследование поверхностных свойств гуаровой камеди для получения тонких и гибких пленок // *Дни науки - 2019: Сборник материалов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и преподавателей с международным участием*, 2019, с. 23. (18 апреля 2019 г., г. Санкт-Петербург).

Биосенсоры глюкозы на основе CNC/Fe₃O₄

Вдовиченко Е.А., Трэйси Ш., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф.

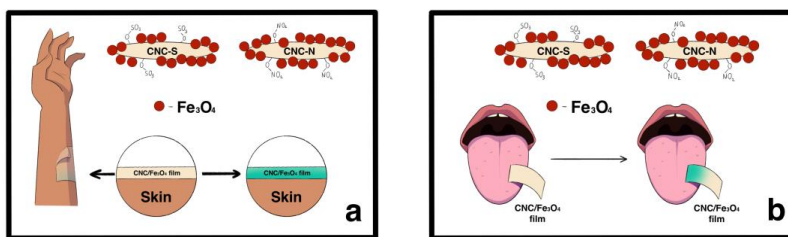
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Ломоносова, 9

эл. почта: vdovichenko@scamt-itmol.ru

По данным за 2014 год, 8,5% людей старше 18 лет больны диабетом или проявляют симптомы сахарного диабета, при этом в 2012 году около 1,6 миллионов людей погибли из-за этой болезни. Еще 2,2 миллиона смертельных случаев в том же году были связаны с высоким уровнем глюкозы в крови [1]. Подобная статистика может быть связана с тем, что люди уделяют недостаточное внимание своему здоровью и нерегулярно проверяют уровень сахара крови.

На сегодняшний день существует универсальный способ измерения сахара крови с помощью глюкометра, но подобные устройства стоят дорого и для анализа крови с их помощью необходимо прокалывать палец для забора крови, что может быть неудобно и негигиенично. Для преодоления этих ограничений разрабатываются современные биосенсоры, предназначенные для неинвазивного использования, без непосредственного контакта с кровью [2].

Подобные сенсоры создаются на основе наноматериалов, что позволяет повысить чувствительность и скорость работы устройства. Его суть заключается в изменении цвета при контакте с биологической жидкостью, содержащей глюкозу, например, слюной или потом. В качестве основного материала для подобных сенсоров мы предлагаем пленки из гибридов нанокристаллов целлюлозы с магнетитом (CNC/Fe₃O₄). Присущие нанокристаллической целлюлозе физико-химические свойства делают ее универсальным материалом для биосенсоров. Низкая токсичность, высокая прочность, биоразлагаемость и общая биосовместимость делают ее привлекательной для изготовления гибридных материалов, предназначенных для использования в организме или на теле. Другой компонент, наночастицы магнетита, являются биомиметическими, демонстрируя пероксидаза-подобную активность при контакте с глюкозой, что приводит к изменению цвета.



Пленки на основе гибридов CNC/Fe₃O₄, используемые на коже (a) и слюне (b)

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований №18-33-20230

Литература

[1] World Health Organisation. (2018, October 30). Diabetes. Retrieved from <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>

[2] Taguchi M., et.al. Nanomaterial-mediated Biosensors for Monitoring Glucose. // *Journal of Diabetes Science and Technology*. 2014. 8(2). P. 403-411.

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) типа core-shell: синтез, сорбция, кинетика

Воднева А.М.¹, Карасева Н.А.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект 26

² ЛГТУ, Липецк, 398600, Московская 30

эл.почта: anvodneva@gmail.com

Молекулярно-импринтированные полимеры характеризуются двумя наиболее важными особенностями, характерными для биологических рецепторов: способностью распознавать и связывать специфические молекулы-мишени. Среди преимуществ в использовании молекулярно-импринтированных полимеров можно выделить: физическая устойчивость, длительность хранения, возможность замены биологических соединений. Универсальная схема процесса молекулярного импринтига может быть представлена следующим образом:

- 1) Соединение шаблона (темплата) и функционального мономера в конкретной дисперсионной системе. В результате чего, за счет ковалентного или нековалентного взаимодействий функциональных групп, образуется предполимеризационный комплекс.
- 2) Добавление сшивающего агента (кросс-мономер) и инициатора полимеризации, формирование полимерного комплекса. На этом этапе образовавшиеся мономерные комплексы фиксируются в определенных позициях жесткой полимерной структуры молекулы.
- 3) Вымывание темплата из полимера в специально подобранных условиях. Удаление темплата из активного центра происходит в рамках переработки полимеров для коррекции формы и ориентации функциональных групп, чтобы позволить распознать данный темплат. Как правило, вымывание проводят методом экстракции в присутствии органических растворителей [1, 2].
- 4) Происходит химическое разрушение ковалентных, либо нековалентных взаимодействий, в результате чего в полимере образуются трехмерные молекулярные отпечатки, которые идентифицируют молекулу темплата по размеру, форме и расположению функциональных групп. В соответствии с «молекулярной памятью», заложенной в полимерной матрице, участки, комплементарные шаблону, имеют способность к повторному специфичному распознаванию этого шаблона или же его структурного аналога [3].

МИП типа core-shell имеют структуру, содержащую в себе ядро и оболочку. Благодаря своей высокой целостности, отличной стабильности, свойствам ядра и материала оболочки, эти частицы представляют большой интерес для целого ряда научных исследований, техники и биомедицинских дисциплин. За счет наличия ядра и оболочки в данных частицах возможно влиять на свойства и характеристики самих МИПов изменяя их структурные составляющие. Основные преимущества использования частиц core-shell заключаются в том, что слой покрытия у синтезированных МИП может быть очень тонким и однородным. Между тем, другие функции, такие как магнитные и флуоресцентные свойства, могут быть удобно перенесены в МИП и соответствовать

встроенной частице. Наноккомпозиты на основе ядра-оболочки могут быть разных размеров и различной формы, включая генерацию толщины самого ядра, а следовательно, и оболочки, с разной поверхностной морфологией [4].

В настоящей работе был проведен синтез и исследования трех типов частиц core-shell: 1)ядро на основе золотых нанозвезд 2)ядро на основе оксид кремния 3)ядро на основе магнитных наночастиц. Синтез первых двух типов частиц проводился методом прямой полимеризации в растворе. Синтез на основе магнитных наночастиц методом методом преципитации. В качестве темплата был использован миоглобин. Концентрация миоглобина в растворе до и после связывания с частицами МИП/НИП определялась методом УФ-спектрофотометрии при 410 нм для миоглобина. Диаметр частиц оценивали методом АСМ (атомно-сил. микроскопии), просвечивающей электронной микроскопией. Для исследования поверхности частиц применяли модели моно- и полислоной адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Для изучения кинетики адсорбции применялись модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Литература

- [1] Selvolini, G. MIP-Based Sensors: Promising New Tools for Cancer Biomarker Determination / G.Selvolini G.Marrazza // *Sensors*. – 2017. – V. 17. - P 718.
- [2] Xu, J. Core-shell molecularly imprinted polymer nanoparticles as synthetic antibodies in a sandwich fluoroimmunoassay for trypsin determination in human serum / J. Xu K. Haupt B. Tse Sum Bui // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – V. 9(29). – P 24476-24483.
- [3] Zhao, M. The Application of Molecularly Imprinted Polymers / M. Zhao G. Shen // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2015. – V. 3. - P 87-89.
- [4] Ramli, R.A. Core-shell polymers: a review / R.A. Ramli W.A. Laftah S. Hashim // *The Royal Society of Chemistry*. – 2013. – V. 3. - P 15543–15565.

Изучение прекурсоров Bi_2CuO_4 , синтезированных методом растворного горения

Воронов А.С.

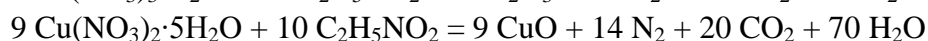
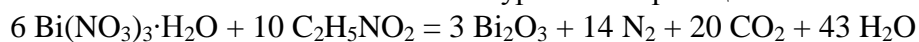
СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

Эл. почта: lvs-nauka@yandex.ru

Рассмотрена проблема синтеза оксидных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в растворах. Этот метод остается одним из перспективных и широко применяемых методов синтеза наночастиц, обладающих нужными магнитными свойствами и высокой электропроводимостью, в частности, нанопорошка Bi_2CuO_4 .

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в растворах основан на самоподдерживающейся экзотермической реакции взаимодействия компонентов, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде амины, кислоты и аминокислоты). В таких растворах реагенты смешаны на молекулярном уровне, а формирование нанопорошков облегчается благодаря выделению большого количества газов при взаимодействии реагентов в волне горения. Для проведения СВ-синтеза используют простое и малогабаритное оборудование. В результате саморазогрева при синтезе достигаются очень высокие температуры, поэтому скорость реакций СВС намного выше.

Метод СВС включает: растворение исходных компонентов, взятых в соответствии со стехиометрией нижеуказанных уравнений реакций, образования комплекса с глицином или золя, упаривание смеси и ее последующее самовоспламенение, в ходе которого образуются продукт реакции. Количество исходных веществ рассчитывалось исходя из теоретических окислительно-восстановительных уравнений реакций.



Сложность получения Bi_2CuO_4 связана с особенностями диаграммы состояния системы Bi_2O_3 – CuO . Применение различного «топлива» в синтезе методом растворного горения может приводить к изменению структурных свойств получаемого оксидного материала.

В настоящем исследовании проведён синтез нанопорошков оксида меди и висмута методом растворного горения с использованием различного вида топлива: глицина, мочевины, лимонной кислоты. Методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние вида «топлива» на формирование получаемого продукта.

Литература

[1] Астафьева К.И. Исследование транспортных свойств керамических композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3)$ со смешанной электронно-ионной проводимостью. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007.

[2] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова, С.Д. Кирик, Л.Г. Чумилина. Высокотемпературная теплоемкость Bi_2CuO_4 // Физика твердого тела, 2012, том 54, вып. 9. С.1820-1822.

[3] В.А. Новиков, И.А. Фирсова Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов // Самарский государственный технический университет. Современные материалы, техника и технологии, №6 (14), 2017.

Структура и морфология наночастиц феррита магния, полученного методом глицин-нитратного горения

Гаврилова Д.А.¹, Гаврилова М.А.¹, Мартинсон К.Д.^{1,2}

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 195251, Политехническая, 26

эл. почта: amonobel@yandex.ru

В настоящее время особое внимание во всем мире уделяется исследованию магнитных наночастиц в связи с большим количеством сфер их практического применения, например, в сферах магнитно-оптических материалов, фотокатализаторов, сенсоров, датчиков и т.д. Одними из наиболее широко распространенных материалов, используемых в описанных выше областях, являются ферриты-шпинели, в частности, феррит магния ($MgFe_2O_4$), обладающий высокой химической стабильностью, механической стойкостью, высокими значениями магнитной анизотропии и сравнительно высокой температурой Кюри.

Несмотря на обилие различных способов получения нанокристаллических ферритов-шпинелей, особую популярность в последние десятилетия набирает метод растворного горения, который благодаря скорости протекания реакции, возможности варьировать широкий спектр параметров синтеза и отсутствию требований к сложному оборудованию позволяет в короткий срок получать однофазные сложнооксидные нанопорошки с различной морфологией, размером кристаллитов и, как следствие, физико-химическими свойствами.

В рамках представленной работы метод глицин-нитратного горения был использован для получения наноструктурированного феррита магния при стехиометрическом соотношении глицина к азоту в нитратах ($G/N = 0.6$). В качестве исходных компонентов для синтеза были использованы нитраты железа и магния. В качестве хелатирующего агента выступал глицин. Подробно технология получения описана в работах [1].

Согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был успешно синтезирован стехиометрический $MgFe_2O_4$, в котором соотношение атомов магния к железу составило 33 к 67 ат. % в пределах погрешности выбранного метода определения. По данным порошковой рентгеновской дифракции, полученный образец является однофазным ферритом магния, что подтверждают результаты элементного анализа. Средний размер кристаллитов, посчитанный по формуле Шеррера составил 34 ± 3 нм. Морфология полученного порошка типична для ферритов-шпинелей, синтезированных методом глицин-нитратного горения, и представляет собой микронные агломераты с пористой микроструктурой [2].

Литература

- [1] K.D. Martinson, S.S. Kozyrtskaya, I.B. Pantelev, V.I. Popkov. Low coercivity microwave ceramics based on LiZnMn ferrite synthesized via glycine-nitrate combustion // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2019. 10 (3). P. 313-317.
- [2] К.Д. Мартинсон, Черепкова И.А., Соколов В.В. Формирование наночастиц феррита кобальта в условиях глицин-нитратного горения и их магнитные свойства // *Физика и химия стекла*. 2018. 44 (1). P. 32-38.

Структура и морфология нанокристаллов MnFe_2O_4 , синтезированных методом растворного горения

Гаврилова М.А.¹, Гаврилова Д.А.¹, Черепкова И.А.¹

¹СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: amonrud@yandex.ru

Наноструктурированные ферриты переходных металлов активно изучаются во всем мире в связи с их уникальными структурными, электрическими и магнитными характеристиками, благодаря которым материалы данного типа нашли широкое применение в различных областях современной науки и промышленности. Среди них особенно выделяется феррит марганца (MnFe_2O_4), относящийся к группе магнитомягких материалов с ярко выраженными ферримагнитными свойствами, характеризующимися высокими значениями магнитной проницаемости и низким числом магнитных потерь.

Хорошо известно, что электромагнитные параметры феррита марганца напрямую зависят от состава, наличия допирующих катионов M^{2+} ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$), морфологии и размера частиц. В свою очередь перечисленные выше характеристики могут сильно меняться в зависимости от выбранной методики синтеза. Одним из наиболее перспективных методик синтеза наночастиц ферритов-шпинелей является метод растворного горения, который уже зарекомендовал себя как эффективный способ получения нанокристаллических ферритов и ортоферритов различного состава [1].

В данной работе наноструктурированный феррит марганца был получен в условиях растворного горения при различных мольных соотношениях глицина к азоту в нитратах ($G/N = 0.2 - 1.2$) по методике, описанной в работе [2].

Согласно данным элементного анализа состав полученных образцов по основным компонентам – марганцу (Mn) и железу (Fe) – соответствует стехиометрическому ферриту марганца с учетом погрешности метода определения. По результатам рентгенофазового анализа во всех шести образцах наблюдается одна фаза феррита марганца. Морфология синтезированных порошков сильно меняется в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения. При соотношении $G/N = 0.4 - 0.8$ полученные образцы представляют собой микронные агломераты размером от 5 до 15 мкм с большим количеством пустот, образованных вследствие обильного газовыделения во время процесса горения, тогда как образцы, синтезированные при существенном избытке и недостатке глицина, являются аморфными образованиями без ярко выраженной структуры.

Литература

- [1] К.Д. Мартинсон, И.С. Кондрашкова, В.И. Попков. Получение нанокристаллов EuFeO_3 методом глицин-нитратного горения // *Журнал прикладной химии*. 2017. 90 (8). Р. 88-93.
- [2] K.D. Martinson, I.A. Cherepkova, I.B. Panteleev, V.I. Popkov. Single-step solution synthesis of magnetically soft NiFe_2O_4 nanopowders with controllable parameters // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019. 28 (4). Р. 266-270.

Получение и высоковольтная поляризация микрофильтрационных мембран из поливинилиденфторида

Герасимов Д.И.¹, Курындин И.С.², Ельяшевич Г.К.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ИВС РАН, Санкт-Петербург, 199004, Большой пр. В.О., 31

эл. почта: dmitrygerasimov1997@gmail.com

Целью работы было получение и исследование влияния условий высоковольтной поляризации на пьезоотклик микрофильтрационных мембран из поливинилиденфторида (ПВДФ). Использовали полимер коммерческой марки "Kupar-720". Мембраны получали в процессе, основанном на экструзии расплава полимера; степень ориентации расплава характеризовали кратностью фильерной вытяжки (λ). В данном процессе формирование пористой структуры происходит при одноосном растяжении экструдированных пленок, которое проводили в две стадии: первую - при комнатной, вторую - при повышенной (100 °С) температурах. Ориентирующие воздействия на этих стадиях приводят к раздвижению ламелей и образованию пустот между ними (пор). При увеличении размеров и/или числа пор происходит слияние изолированных пор и образование сквозных каналов по перколяционному механизму, в результате чего пленка становится микрофильтрационной мембраной, проницаемой для жидкости. Процесс получения является высокоэффективным и экологически безопасным, поскольку в нем не используются органические растворители и токсичные добавки.

ПВДФ – полиморфный полимер, образующий неполярную (α) и полярную (β) формы. Экструдированные пленки содержат только неполярные α -кристаллиты. При одноосном растяжении в них одновременно с процессом порообразования происходит инициируемый ориентационными воздействиями α - β полиморфный переход с формированием пьезоактивной β -фазы. Пьезоотклик полученных мембран характеризовали величиной пьезомодуля d_{31} .

Высоковольтную контактную поляризацию образцов проводили при повышенных температурах с использованием электродов из эвтектического сплава Ga (67%) - In (20.5 %) - Sn (12.5 %). Пьезомодуль d_{31} измеряли статическим методом приложения растягивающего усилия (5 Н) к поляризованным пленкам. Установлено, что напряжение пробоя (электрическая прочность) мембран снижается с увеличением температуры поляризации ($T_{\text{пол}}$) и с увеличением кратности фильерной вытяжки пленок.

Показано, что поляризация мембран эффективно реализуется при температурх выше 50 °С, причем в интервале 50-70 °С пьезомодуль d_{31} существенно возрастает с $T_{\text{пол}}$, а при дальнейшем ее повышении рост модуля замедляется. Установлено, что величина пьезомодуля повышается при увеличении напряжения поляризации. Свойства мембран приведены в таблице.

Таблица. Характеристики микрофильтрационных пьезоактивных мембран ПВДФ.

Кратность фильерной вытяжки	$\lambda=15$	$\lambda=55$	$\lambda=73$
Общая пористость, %	13	27	28
Проницаемость по этанолу, л/(м ² час атм)	Непрониц.	0,6	0,8
Содержание пьезоактивной β -фазы, %	60	40	30
Напряжение пробоя ($T_{\text{пол}} = 90$ °С), кВ/мм	100	92	90
Пьезомодуль d_{31} (поляризация при 90 °С, 50 кВ/мм), пКл/Н	11	9	7
Пьезомодуль d_{31} (поляризация при 90 °С, 0 кВ/мм), пКл/Н	15	13	11

Полученный пьезоактивный пористый материал перспективен для применения в различных системах накопления и преобразования энергии, а также в качестве микрофильтрационных мембран с пьезоэлектрической активацией очистки от загрязнений.

Complex Thermal Analysis of Crystal-Solvate of Water Soluble Derivative of Light Fullerene - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$

Gerasimova L.V.¹, Kanbar Ayat¹, Keskinov V.A.¹, Charykov N.A.^{1,2} Shaimardanov Z.K.³,
Shaimardanova B.K.³, Kulenova N.A.³

¹ S-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, 190013, Moskovsky prospect, 26

² S-Petersburg Electrotechnical University «LETI», St. Petersburg, 197376, ul. Professora Popova, 5

³ D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university, Ust-Kamenogorsk city, 070004, A.K. Protozanov Street, 69, The Republic of Kazakhstan

e-mail: liubov.g.v@gmail.com

This report continues the cycle of the articles devoted to the investigation of methods of the synthesis and identification of water soluble derivative of light fullerenes (see, for example, see some articles in 2019 [1-3]).

Crystal solvate of octo-adduct of fullerene C_{60} - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$ was synthesized according to standard methodic - by heterogeneous – catalyst synthesis of C_{60} dissolved in o-xylene amino-acid arginine - $C_6H_{14}N_4O_2$, dissolved in water, with interphase catalyst $[n-(C_4H_9)_4N]OH$ [4, 5]. Using C-H-N-O element analysis we determined the composition of crystal-hydrate - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15 H_2O$.

Using the device of complex thermal analysis (NETZSCH STA449F3) we investigated our sample with weight $m=15.2$ mg in temperature range $T= 25 \rightarrow 700^\circ C$ with temperature velocity $dT/dt = 5K/min$ in air atmosphere. The results of complex thermal analysis are represented in Fig1.

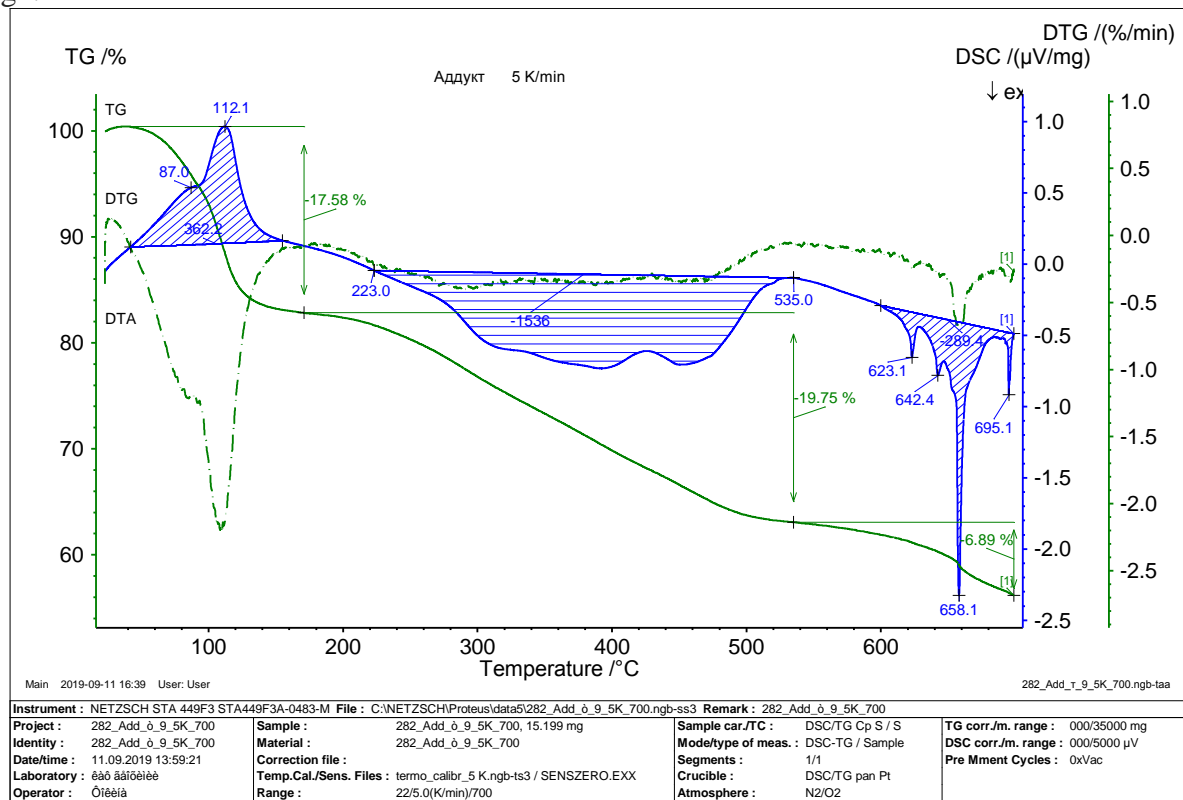


Fig.1. Complex thermal analysis of $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15 H_2O$.

One can see following thermal effects:

- Low temperature 2-stage serial external dehydration,
- Thermo-destruction of arginine group by 3-stage serial diazotation,
- Thermo-destruction of arginine group by 5-stage serial decarboxilation,
- Final internal dehydration with decarboxylation and partial oxidation of fullerene core.

Acknowledgements: This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (Projects Nos. 18-08-00143 A, 19-015-00469 A, and 19-016-00003 A). Research was performed using the equipment of the Resource Centers “GeoModel”, Center for Chemical Analysis and Materials Research of Research park of St. Petersburg State University.

Literature

- [1] Podolsky, Nikita; Lelet, Maxim; Ageev, Sergei; Novikov, Alexey; Petrov, Andrey; Mazur, Anton; Semenov, Konstantin; Charykov, Nikolay; Vasina, Lubov; Murin, Igor Manuscript ID: je-2018-010753.R1. Thermodynamic properties from calorimetry and density functional theory and the thermogravimetric analysis of the fullerene derivative C₆₀(OH)₄₀// Journal of Chemical & Engineering Data. 2019. 64(4). P. 1480-1487.
- [2] Evgeny B. Serebryakov, Dmitry N. Zakusilo, Konstantin N. Semenov, Nikolay A. Charykov, Aleksandr V. Akentiev, Boris A. Noskov, Andrey V. Petrov, Nikita E. Podolsky, Anton S. Mazur, Larisa V. Dul'neva, Igor V. Murin. Physico-chemical properties of C₇₀-l-threonine bisadduct (C₇₀(C₄H₉NO₂)₂) aqueous solutions // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V.279. P.687-699. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.013 .
- [3] Dmitrii N. Nikolaev , Nikita E. Podolsky , Maxim I. Lelet , Nailia R. Iamalova , Olga S. Shemchuk ,Sergei V. Ageev , Andrey V. Petrov , Konstantin N. Semenov , Nikolay A. Charykov,Levon B. Piotrovskiy, Igor V. Murin. Thermodynamic and quantum chemical investigation of the monocarboxylated fullerene C₆₀CHCOOH// *J. Chem. Thermodynamics*. V.140 (2020). 105898. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105898>.
- [4] G.O. Yur'ev, M.I. Lelet, E.A. Pochkayeva, A.V. Petrov, K.N. Semenov, N.A. Charykov, N.E. Podolskiy, L.L. Dulneva, V.V. Sharoyko, I.V. Murin, Thermodynamic and thermal properties of the C₆₀-L-Arg derivative// *J. Chem. Thermodynamics*. 2018. V.127. P.39.-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.007>.
- [5] Dmitriy S. Shevchenko, Olga V. Rakhimova, Nikolay A. Charykov, Konstantin N. Semenov, Victor A. Keskinov, Alexander L. Vorobiev, Natalie A. Kulenova, Zhanar S. Onalbaeva. Synthesis, identification and biotesting of water soluble octo-adduct of fullerene C₆₀ and C₆₀(C₆H₁₂NaN₄O₂)₈H₈// *Известия СПбГТИ(ТУ) №45* 2018. С.77-81.

Влияние пленкообразующих полимеров на активность иммобилизованной липазы

Главатских Л.А., Смит Р.А., Парфенова А.В.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4

эл. почта: glavatskih.lada1701@mail.ru

В настоящее время к разряду инновационных технологий для целлюлозно-бумажного производства относят процесс ферментативного регулирования содержания смолы в сульфатной целлюлозе и борьбе со смоляными затруднениями [1]. При ферментативной обработке липазой происходит гидролиз жиров – основного компонента смоляных отложений вредной смолы в сульфатной лиственной целлюлозе [2]. Применение липаз сдерживается сложностями в создании оптимальной реакционной системы, высокой ценой ферментов, низкой термостабильностью, и т.д. [3] Решения большинства вышеперечисленных проблем лежат на пути использования иммобилизованных ферментов [4,5]. Поэтому целью настоящей работы послужило изучение ферментативной активности и адсорбционных свойств на границе раздела вода-воздух систем на основе липазы и как природных, так и искусственных полимеров. Для достижения цели было необходимо изучить влияние полиэлектролитов альгината натрия и карбоксиметилцеллюлозы натриевой формы на активность препарата липазного препарата (АО Банмарк), а также провести сравнительный анализ изменения поверхностного натяжения препарата липазы в системах с водорастворимыми полимерами. Для исследования указанных систем применяли методы тензиометрии (метод отрыва кольца дю Нуи) и определения активности липазы по Ота-Ямада.

Экспериментальные данные, полученные при изучении активности индивидуального фермента и комплексов, липаза/альгинат натрия, липаза/Na-КМЦ, указывают на отсутствие диффузионных и стерических препятствий транспорту субстрата к молекулам фермента. Можно сделать вывод о полном сохранении активности и даже ее увеличении. Обнаружено, что каталитическая активность зависит от природы полимера и его содержания в смеси с ферментом. Установлено, что относительная активность липазы в смеси с полимерами альгинатом натрия и Na-КМЦ увеличивается в десятки раз. Показано, что липаза в комплексе с альгинатом натрия проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с Na-КМЦ.

Опытным путем была определена оптимальная рецептура состава пленкообразующих масс для созданий микрокапсул и приготовления геля для включения в его сетку фермента.

Обнаруженное снижение ККА на 15%, вероятно, указывает на совместную агрегацию компонентов.

Литература

- [1] Демьянцева Е.Ю., Копнина Р.А. Ферментативный катализ в ЦБП: учебно - методическое пособие / СПбГУПТД. СПб., – 2014. – 47 с.
- [2] Емельянова М.В, Чухчин Д.Г, Новожилов Е.В. Перспективы использования липазы в целлюлозно-бумажном производстве. // Лесной журнал. – 2007. – № 1. – С. 111-118.
- [3] Цыперович А.С. Ферменты (основы химии и технологии). К.: Техніка, –1971. – 361 с.
- [4] V. Gunasekaran and D. Das, “Lipase fermentation: Progress and prospects”, Indian J. Biotechnol., – vol. 4. – pp. 437-445. – 2005
- [5] Иммобилизованные клетки и ферменты. Методы / Под ред. Дж. Вудворта. М.: Мир – 1988. – 215 с.

Solubility Phase Equilibrium in Ternary Systems with Water Soluble Derivatives of Light Fullerene and Rare Earth Metals Salts: $\text{LuCl}_3\text{-C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{PmCl}_3\text{-C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\text{-H}_2\text{O}$ at 25⁰C

Glusnev G.A.¹, Kanbar Ayat¹, Keskinov V.A.¹, Charykov N.A.^{1,2}, Shaimardanov Z.K.³,
Shaimardanova B.K.³, Kulenova N.A.³

¹ S-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, 190013, Moskovsky prospect, 26

² S-Petersburg Electrotechnical University «LETI», St. Petersburg, 197376, ul. Professora Popova, 5

³ D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university, Ust-Kamenogorsk city, 070004, A.K. Protozanov Street, 69, The Republic of Kazakhstan

e-mail: keskinov@mail.ru

This report continues the cycle of the articles devoted to the investigation of the solubility diagrams in the systems, consists of water soluble derivatives of light fullerenes and salts of rare earth metals [1-4].

In presented investigation we used rare earth chlorides: LuCl_3 and PmCl_3 , synthesized from the “chemical pure” oxides: Lu_2O_3 and Pm_2O_3 by treatment of “pure for the analysis” HCl with following vacuum drying. Octo-adduct of fullerene $\text{C}_{60} - \text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8$ was synthesized by heterogeneous – catalyst synthesis of C_{60} dissolved in *o*-xylene amino-acid arginine - $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$, dissolved in water, with interphase catalyst $[\text{n}-(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{OH}$, conducted by stirring for 7 days with following *o*-xylene-water phase separation, octo-adduct - $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8$ precipitation by methanol- CH_3OH , octo-adduct purification by triple water/methanol recrystallization and final octo-adduct washing in Soxhlet-extractor with methanol+HCl liquid phase [5-7]. So, LuCl_3 , PmCl_3 and $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8$ with purity $\approx 98.5\text{-}99.0$ mass. % were synthesized.

Solubility diagrams were investigated by the method of saturation in ampules at $25\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ for 4 hours. The concentration of LuCl_3 and PmCl_3 were determined by complexometric titration with trilon-B, the concentration of $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8$ was determined with the help of absorption electronic spectroscopy according to optical density at wavelength $\lambda=330$ nm – D_{330} , density of the solutions were determined with the help of quartz picnometers with operating volume $V\approx 5$ cm³. Errors in the determination of LuCl_3 and PmCl_3 concentration was $\delta = 3$ relative % , $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8$ $\delta = 5$ relative % , density $\delta = 0.1$ relative %.

Both diagrams of solubility in ternary systems $\text{LuCl}_3\text{-C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{PmCl}_3\text{-C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\text{-H}_2\text{O}$ at 25⁰C occurs to be simple eutonics [8, 9], consist of two branches corresponds to crystallization of crystal-hydrates: $\text{LuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, and $\text{PmCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, correspondingly. Both diagrams contain one non-variant point each – eutonics [8, 9], which corresponds to saturation with pairs of crystal-solvates simultaneously. Both diagrams contain very short branch of $\text{LuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{PmCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallization, correspondingly, and long branches of $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_8(\text{H})_8\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, where the effect of octo-adduct salt-out is observed distinctly.

Acknowledgements: This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (Projects Nos. 18-08-00143 A, 19-015-00469 A, and 19-016-00003 A). Research was performed using the equipment of the Resource Centers “GeoModel”, Center for Chemical Analysis and Materials Research of Research park of St. Petersburg State University.

Literature

- [1] А. А. Петров, В. А. Кескинов, К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, Д. Г. Летенко, В. А. Никитин. Образование нового аддукта на основе самариевой соли трис-малоната фуллерепа C_{60} - $C_{60}(=C(COO)_2)_3Sm_2$ //Журн.физ. Хим. 2017. Т.91. N3. 507–512.
- [2] В. А. Кескинов, К. Н. Семенов, Т. С. Гольцов, Н. А. Чарыков, Н. Е. Подольский, А. В. Куриленко, Ж. К. Шаймарданов, Б. К. Шаймарданова, Н. А. Куленова. Фазовые равновесия в системе фуллеренол-d-LaCl₃-H₂O И фуллеренол-d-GdCl₃-H₂O при 25°C// Журн.Физ.Хим. 2019. Т. 93. № 12. С. 1–3. DOI: 10.1134/S0044453719120124.
- [3] Г. О. Юрьев, В. А. Кескинов, К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков. Фазовые равновесия в тройной системе фуллеренол-d($C_{60}(OH)_{22-24}$)-SmCl₃-H₂O при 25°C. Журн.Физ.Хим. 2017. том 91. № 5. С. 751–753.
- [4] K.N.Semenov, N.A.Charykov, V.N.Postnov, V.V.Sharoyko, I.V.Vorotyntsev, M.M.Galagudza, I.V.Murin. Fullerenols: Physicochemical properties and applications// Progress in Solid State Chemistry 2016. V. 44. N2. P. 59-74.
- [5] G.O. Yur'ev, M.I. Lelet, E.A. Pochkayeva, A.V. Petrov, K.N. Semenov, N.A. Charykov, N.E. Podolskiy, L.L. Dulneva, V.V. Sharoyko, I.V. Murin, Thermodynamic and thermal properties of the C₆₀-L-Arg derivative// J. Chem. Thermodynamics. 2018. V.127. P.39.-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.07.007>.
- [6] Dmitriy S. Shevchenko, Olga V. Rakhimova, Nikolay A. Charykov, Konstantin N. Semenov, Victor A. Keskinov, Alexander L. Vorobiev, Natalie A. Kulenova, Zhanar S. Onalbaeva. Synthesis, identification and biotesting of water soluble octo-adduct of fullerene C_{60} and $C_{60}(C_6H_{12}NaN_4O_2)_8H_8$ // Известия СПбГТИ(ТУ) №45 2018. С.77-81.
- [7] Dmitriy S. Shevchenko, Olga V. Rakhimova, Nikita E. Podolsky, Nikolay A. Charykov, Konstantin N. Semenov, Victor A. Keskinov, Zhasulan K. Shaimardanov, Batagoz K. Shaimardanova, Natalie A. Kulenova, Zhanar S. Onalbaeva. Toxicity of water soluble octo-adduct of fullerene C_{60} and $C_{60}(C_6H_{12}NaN_4O_2)_8H_8$ // Известия СПбГТИ(ТУ). №49. N.75. 2019. P.96-101.
- [8] Nikolay A. Charykov, Marina V. Charykova, Konstantin N. Semenov, Victor A. Keskinov, Alexey V. Kurilenko, Zhasulan K. Shaimardanov, Botagoz K. Shaimardanova. Multiphase Open Phase Processes Differential Equations // Processes. 2019. V.7.N.3. P.148-167.; doi:10.3390/pr7030148.
- [9] М.В.Чарыкова, Н.А.Чарыков. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации/ Монография. СПб: Наука. 2003. 262 С.

Получение фуллереновой сажи электродуговым методом

Година Е.П.^{1,2}, Субботин Д.И.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Санкт-Петербург, 191186, Дворцовая, 18
эл.почта: godina-ekaterina@mail.ru

Фуллерены — это довольно необычный класс молекул, представляющих собой одну из форм существования углерода (так называемых аллотропных модификаций). Самый простой из фуллеренов содержит 60 атомов углерода: его поверхность образована чередующимися пяти- и шестиугольниками поперечным размером около 1 нм. Физики и химики нашли фуллеренам множество применений: их используют при синтезе новых соединений в оптике и при производстве проводников. Так же обладают биологическими свойствами: токсичность и антиоксидантность. Ученые предлагали использовать их в лечении бронхиальной астмы.

Первые фуллерены были искусственно синтезированы в эксперименте с лазерным облучением и испарением (часто используется термин «лазерная абляция») мишени из графита в атмосфере гелия. Методы, основанные на плазменных технологиях, предоставляют широкие возможности и варианты практического осуществления этой идеи. Подобный подход в нанотехнологии называется «снизу-вверх», т. е. он предполагает создание материальных объектов большего размера из образующих их атомов, кластеров, молекул и т. п. меньшего размера. Сейчас он преобладает среди многообразия различных методов синтеза фуллеренов. Однако, следует отметить, что существуют уже методы синтеза фуллеренов, в которых используется традиционный технологический подход «сверху-вниз» («top-down») [1], но пока они были реализованы без использования плазмы.

Получение фуллеренов в дуговом разряде (дуговой синтез, arc synthesis) все также остается одним из самых популярных и широко используемых. Это обуславливается его высокой производительностью и относительной простотой. В результате исследования этого метода исследователи сделали вывод о предпочтительности бесконтактного метода получения дуги, т. е. когда электроды не плотно прижаты друг к другу, а располагаются

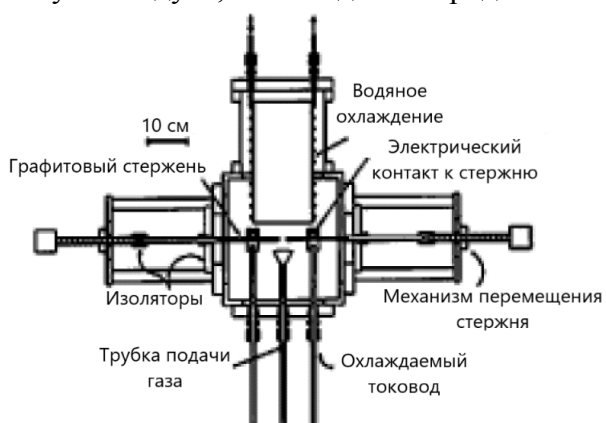


Рисунок 1 — Схема дуговой установки синтеза фуллеренов

на небольшом расстоянии, и дуга стабильно горит в зазоре между ними. При этом непосредственный контакт электродов необходим только на начальной стадии процесса с целью зажигания дуги. Затем электроды расходятся на установленное расстояние, которое для обеспечения стабильного горения дуги должно поддерживаться постоянным. В дуговых установках для этого имеется устройство перемещения одного из электродов. Конструктивное исполнение дуговых установок может быть разным — с горизонтальным или вертикальным расположением электродов, с применением двух и более электродов различных форм и

размеров, с обдувом или без обдува зоны дуги буферным газом, с различным набором устройств контроля и автоматизации процесса и пр. Пример типичной схемы дуговых установок для синтеза фуллеренов приведен на рисунке 1.

Синтез фуллеренов в плазменных струях обладает весьма ценной особенностью – возможностью значительно увеличить концентрацию углерода в плазме. Это легко реализуется с помощью инъекции мелкодисперсных частиц графита, сажи или жидких углеводородов в плазменную струю. Возгоняясь или испаряясь, эти частицы образуют углеродный пар, ионизирующий и обогащающий углеродом плазму, которая образовалась ранее в дуге, горящей между электродами из графита. Технические устройства для получения и практического использования плазмы в различных технологических процессах называют плазмотронами.

Значительно больший выход фуллеренов удалось получить на установке с трехфазным дуговым плазмотроном переменного тока. В данной установке, схема которой показана на рисунке 2, углеродная плазма образуется уже в дуге между тремя графитовыми электродами, а после этого она дополнительно обогащается углеродом путем подачи в нее смеси инертного газа с мелкодисперсным графитом. Дуговой разряд

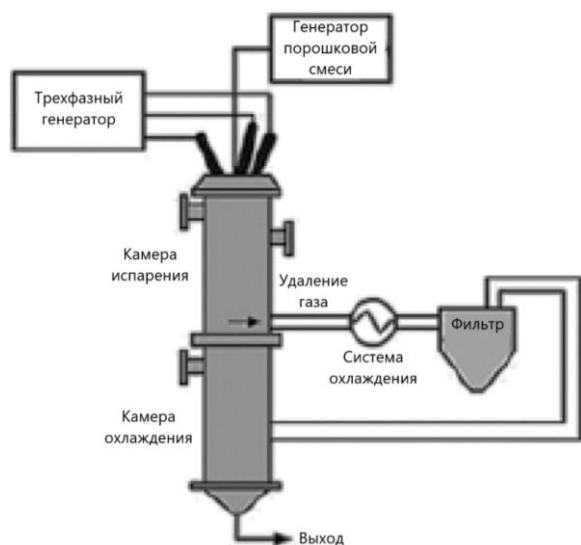


Рисунок 2 – Схема установки с трехфазным дуговым плазмотроном

в системе из трех графитовых электродов последовательно зажигается и гаснет между парой соседних электродов, поочередно пробегая все три пары электродов за половину периода питающего напряжения. Преимущества данной установки: способность длительное время непрерывно работать в замкнутом цикле, не выбрасывая какие-либо продукты производства в окружающую среду и возможность значительно увеличить концентрацию углерода в плазме.

Был проведен эксперимент по производству фуллереновой сажи при испарении графитовых электродов. Исследовалась новая трехфазная плазменная горелка переменного тока, работающая на метане и других газах, мощностью 10 кВт [2]. Аргон,

(защитный газ) подавался в приэлектродную зону, в количестве 3,5 г/с, а газ-носитель, пропан-бутановая смесь (0,1 г/с) – в зону дуги. В то же время облегчалось зажигание электрической дуги, а электродные изоляторы предотвращались от контакта с электропроводящей сажей. Источник питания плазменной горелки состоит из высоковольтного трансформатора, ограничителей тока, компенсаторов реактивной мощности и системы для измерения электрических параметров. Принцип действия такого плазмотрона описан в [3]. В завершении эксперимента полученную сажу собирали с поверхности водоохлаждаемого холодильника из нержавеющей стали. В результате на выходе были получены C_{60} , с $\omega=2,2\%$, и C_{70} , с $\omega=0,8\%$. Как видно, соотношение $C_{60}/C_{70}=3/1$ характерно для синтеза фуллеренов, что указывает на совпадение механизма их производства с другими методами.

Литература

- [1] Churilov, G. N. Synthesis of fullerenes and other nanomaterials in arc discharge / G. N. Churilov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – Vol. 16, №№5-6. – P. 395-403.
- [2] D I Subbotin, A V Surov, S D Popov, V E Popov, E O Serba, V V Lizander, N A Charykov, Gh V Nakonechny, J A Kuchina 2018 J.Phys. : Conf. Ser. 1115 032013
- [3] Rutberg Ph G, Surov A V, Serba E O, Popov S D, Pavlov A V, Nakonechny Gh V 2015 Journal of Physics D : Applied Physics 4824 245204.

Метод создания нового гибридного органо-неорганического материала

Горбачев С.А., Осовская И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики, Российская Федерация, 198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

эл. почта: stas89755@mail.ru, iraosov@mail.ru

Целью данной работы является исследование фотокаталитической активности гибрида микрокристаллическая целлюлоза – оксид титана. Введение в микрокристаллическую целлюлозу наночастиц оксида титана действует на фотокаталитическую деградацию красителя. Применение гибрида микрокристаллическая целлюлоза – оксид титана в качестве фотокаталитических материалов является перспективным направлением в сфере охраны окружающей среды. В работе использован комплекс физико-химических методов исследования:

- рентгенографический анализ;
- статический метод сорбции паров воды;
- метод измерения фотокаталитической;
- вискозиметрический метод измерения степени полимеризации;
- растворимость МКЦ в 10 % водном растворе NaOH.

Фотокаталитическая активность этих материалов проявляется в каталитическом разложении (окислении) органических соединений под действием ультрафиолетового излучения. [1]. Фотокатализаторы под таким воздействием способны результативно функционировать, что дает возможность использования солнечного излучения для осуществления разнообразных химических реакций. Установлено, что фотокаталитическая деградация способна разрушить практически любые органические соединения до неорганических веществ, что может быть достаточно эффективно использовано для очистки воды [2].

Объекты исследования: микрокристаллическая целлюлоза (Cotton linters, USA) и тетраизопропоксититан компании Aldrich. МКЦ имеет порошкообразный вид и состоит из частиц, которые являются агрегатами микрокристаллитов целлюлозы, деструктурированной до предельной степени полимеризации. В таблице 1 приведены результаты исследования физико-химических свойств используемой МКЦ.

Таблица 1. Свойства микрокристаллической целлюлозы

Влажность, %	Растворимость в 10 % растворе NaOH	Средняя степень полимеризации (растворитель ЖВНК), T=22°C	Степень кристаллическости, %	Адсорбция паров воды при P/P ₀ 0,975	Десорбция паров воды при P/P ₀ 0,975
4,1	0,4	250	94	0,24	0,28

Фотокаталитическая активность определялась спектрофотометрическим методом. В стакан заливали краситель, опускали гибрид МКЦ-оксид титана, в раствор погружали ртутную лампу с УФО, имитирующим дневной свет [3]. Под действием УФ облучения гибрид окисляет краситель, интенсивность его окраски снижается. Были отобраны 15 проб через каждые 5 мин., их помещали в кюветы и измеряли изменение концентрации красителя по оптической плотности. $D = C/C_0$, где D – оптическая плотность, C – концентрация пробы, C_0 – начальная концентрация красителя. Эксперимент показал, что полученный гибрид способен снизить концентрацию красителя за короткий промежуток времени. Полученные результаты представлены на рис.1. Снижение концентрации

красителя объясняется способностью гибрида к фотокаталитическому окислению под действием УФО.

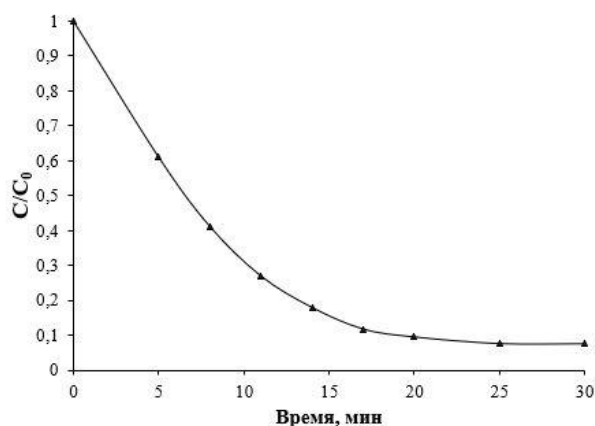


Рис. 1. Кинетика фотокаталитического окисления метиленового голубого под действием гибрида МКЦ – TiO₂

C_0 – исходная концентрация красителя,
 C – концентрация красителя при окислении.

Рентгенографический анализ проведен на дифрактометре рентгеновском Rigaku Corporation SmartLab 3. Методика измерений на этом приборе изложена в [4-5]. Рентгенограммы рассчитывались в программе OringiPro: степень кристалличности исходной МКЦ равна 94 %, а степень кристалличности гибрида – 86 %.

Основные выводы:

1. Была выявлена высокая фотокаталитическая активность гибрида МКЦ-оксид титана.
2. Выявлена зависимость C/C_0 (концентрация красителя) от времени (рис.1). Зависимость показывает, что высокая скорость фотоокисления позволяет сократить концентрацию красителя практически в 10 раз за 30 мин.
3. Показано снижение степени кристалличности синтезированного гибрида.

Перспективы дальнейших исследований мы видим в изучении структуры гибрида методами термоанализа, ИКС; распределение кристаллов оксида титана в целлюлозном порошке и определение размеров наночастиц выполнить методом электронной микроскопии. Практическая значимость работы в использовании отходов целлюлозно-бумажного производства для создания гибридного материала в качестве органо-неорганического сорбента.

Литература

- [1] Daghri R., Drogui P., Robert D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. V.52. №. 10. P. 3581-3599.
- [2] Zhu J., Zäch M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2009. V.14. P. 260–269.
- [3] Осовская И.И., Горбачев С.А., Листратенко М.А., Химич Н.Н. Синтез органо-неорганического гибрида микрокристаллическая целлюлоза - оксид титана // *Химические волокна*, 2018, №5. С. 30- 33.
- [4] Powder diffraction. Theory and practice / ed. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – RSC Publshing, 2008. 583 p.
- [5] Tsybula S.V., Cherepanova S.V., Kryukova G.N. Diffraction analysis of the microstructure of materials // *Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg*. 2004. P.93 -123.

Сравнение способов получения наночастиц $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Грушко О.И., Проскурина О.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: e-l-g.ru@mail.ru

В настоящее время ферриты кобальта и цинка находят самое широкое применение в различных областях промышленности. Благодаря разнообразию магнитных, магнитнооптических, каталитических и других физических свойств, твердые растворы оксидов цинка, кобальта, железа широко используются в магнитной записи, электронике и медицине, при изготовлении катализаторов, фотонных устройств [1-2].

Наиболее распространенным способом получения подобных систем является термообработка гидроксидов, полученных обратным соосаждением их солей. Это требует относительно малого выдерживания реакционной смеси при высоких температурах. При этом данный метод энергозатратен, а полученные наночастицы слишком крупные. Применение гидротермального метода открывает широкие возможности получения дисперсных фаз с заданными размерными, структурными, другими характеристиками, условиями синтеза. На рисунке 1 представлен рентгеновский спектр образцов, синтезированных методом высокотемпературного гидролиза и термосинтеза с использованием в качестве прекурсоров водных растворов нитрата железа (III), ацетата цинка и нитрата кобальта.

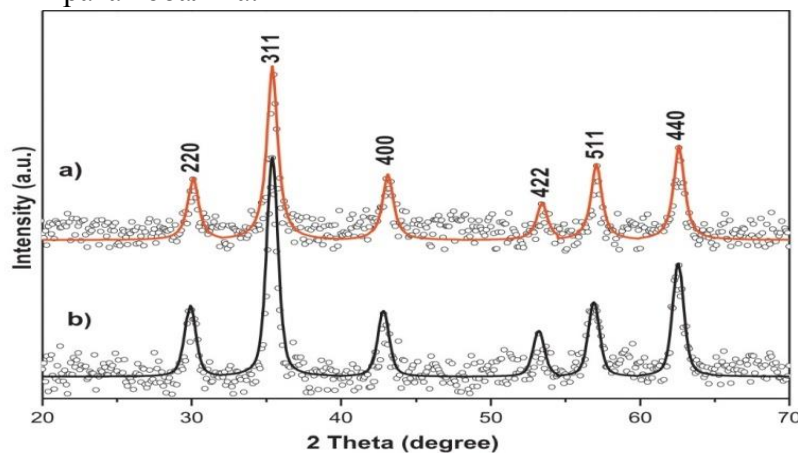


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Проведенные исследования позволяют определить влияние условий гидротермального синтеза на получение твердых растворов на основе ферритов кобальта и цинка, а именно, влияние pH раствора, температуры, продолжительности изотермической выдержки и других параметров синтеза. Получены образцы, чьи размерно-морфологические характеристики, физико-химические и каталитические свойства будут подвергнуты дальнейшему изучению.

Литература

- [1] R. Karthick, K. Ramachandran, R. Srinivasan. Study of Faraday effect on $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ // Department of Physics, PSNA College of Engineering and Technology, Dindigul-624622, India
- [2] C. Gómez-Polo, V. Recart. Tailoring the structural and magnetic properties of Co-Zn nanosferrites for hyperthermia applications // Departamento de Ciencias. Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona, Spain.

Исследование формирования оксида кобальта в процессе разложения солей-предшественников

Джевага Е.В., Дорофеева Е.А.

Санкт-Петербургский Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: dzhevaga.katya@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется катализаторам на основе Co_3O_4 , которые, в зависимости от способа и условий получения, проявляют высокую активность и стабильность [1].

Перспективным является способ получения оксида кобальта путем термического разложения соответствующих солей-предшественников, позволяющий определить состав продуктов разложения конкретной соли и спрогнозировать их влияние на формирование конечной формы и структуры оксида [2]. Кроме того, особый интерес представляет создание методики количественного определения Co^{2+} и Co^{3+} в составе каталитической системы.

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств оксида кобальта, синтезированного путем термического разложения солей $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при конечной температуре термообработки 300, 500 и 800°C, термообработка образцов производилась в течение 2 часов в атмосфере воздуха.

Согласно данным дифференциально-термического анализа был изучен характер протекания термического разложения солей-предшественников, оказывающий существенное влияние на дисперсность Co_3O_4 . По данным рентгенофазового анализа для всех образцов была рассчитана область когерентного рассеяния.

Для определения соотношения ионов Co^{2+} к Co^{3+} в полученных оксидах была разработана методика потенциометрического титрования оксида кобальта в комплексобразующей среде «царской водки», по данным которой была произведена количественная оценка содержания ионов Co^{2+} и Co^{3+} в продуктах термического разложения солей-предшественников.

Литература

- [1] Breejen, J.P., Radstake, P.B. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis / J.P. Breejen, P.B. Radstake // J. Am. Chem. Soc. - 2009. - 131. - P. 7197-720.
- [2] Пивоваров, Д. А. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co / Д. Аю Пивоваров, Ю. Ю. Голубчикова, А. А. Ильин // Изв. Томск. Политех. ун-та. - 2012. - Т. 321, № 3. - С. 11-16.

Экстракционное разделение пары Nd/Pr в нестационарных условиях методом циклического изменения температуры в реакторе

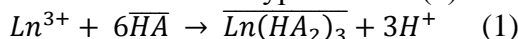
Дорожко В.А., Афонин М.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

эл.почта: dorozhko.ti@gmail.com

Ранее нами сделаны сообщения о возможности применения нестационарного режима экстракции для интенсификации процессов разделения редкоземельных элементов. В работе [1] представлена схема разработанной и построенной нами установки, позволяющей в режиме «реального времени» отслеживать влияние на экстракцию температуры.

При помощи установки были изучены условия выведения системы в нестационарное состояние, при котором в полной мере проявляется кинетический эффект конкурирующего ионного обмена Nd и Pr по уравнению (1).



где Ln^{3+} - катионы редкоземельного металла, $\overline{\text{HA}}$ – мономер P507.

Установлено, что реакция (1) эндотермична, поэтому температурное воздействие имеет положительный эффект – с ростом температуры коэффициент распределения (D) элементов возрастает.

На рисунке приведены временные профили концентрации металлов в водной и органической фазах, температуры в реакторе и мгновенного фактора разделения $\beta_{\text{Nd/Pr}}$.

Было выдвинуто предположение, что при снижении температуры, в пересыщенной системе, первую очередь, лучше экстрагируемый компонент (Nd,) способствует реэкстракции хуже экстрагируемого компонента и переходит в водную фазу с запаздыванием по отношению ко второму компоненту (Pr). Тогда при изменении температуры в реакторе с амплитудой, не допускающей реэкстракции хорошо экстрагируемого компонента, можно добиться разделения элементов в нестационарных условиях. Равновесная органическая фаза остается обогащенной по Nd – фактор разделения пары увеличивается. На графике на рисунке зарегистрировано увеличение $\beta_{\text{Nd/Pr}}$ от 1,6 до 2.5 единиц в условиях эксперимента.

Описанный выше режим экстракции был реализован в лабораторном термостатируемом реакторе, моделирующем экстрактор типа «смеситель-отстойник». 30%-ный экстрагент на основе P507 был приведен в контакт (О:В = 1:1) с исходным раствором 0,225 моль/дм³ дидима (отношение концентраций Nd:Pr = 1:1). После вывода системы на равновесие при 25 °С в течение 15 минут был применен ряд циклических изменений температуры в реакторе. Экспериментальные данные по трем опытам с одной и той же экстракционной системой сведены в Таблицу.

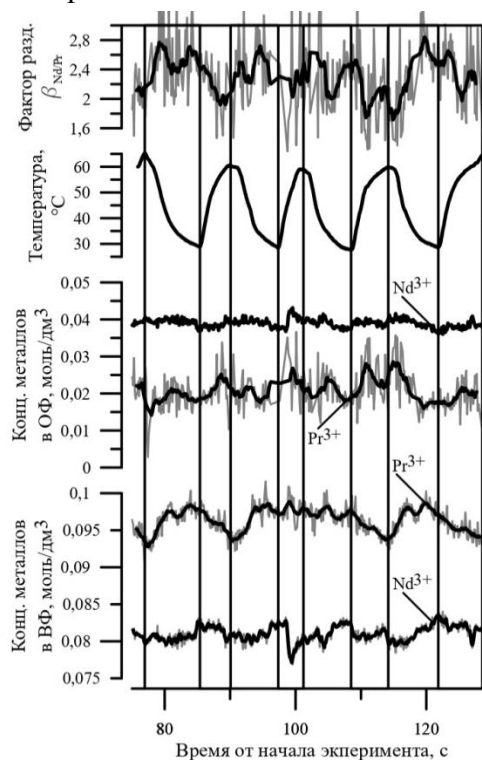


Рисунок – результаты эксперимента изучения влияния температурного воздействия на равновесную экстракционную систему

Таблица – Результаты эксперимента по изучению влияния циклического изменения температуры в реакторе на экстракционные равновесия пары Nd/Pr с экстрагентом P507

Температура (Т) °С	Конц. в ВФ (C _{Aq}) моль/дм ³		Конц. в ОФ (C _{Org}) моль/дм ³		Баланс %		D		$\beta_{Nd/Pr}$	рН
	Pr	Nd	Pr	Nd	Pr	Nd	Pr	Nd		
Опыт 1										
Исходный р-р	0,113	0,104	-	-	-	-	-	-	-	-
25	0,075	0,052	0,048	0,054	108,8	100,9	0,641	1,032	1,61	-
60	0,072	0,053	0,044	0,054	102,6	102,7	0,613	1,026	1,67	
60 после выдержки	0,072	0,053	0,036	0,053	96,0	102,3	0,505	0,997	1,97	
30	0,073	0,054	0,046	0,054	105,9	104,2	0,631	0,999	1,58	
Опыт 2										
25	0,074	0,060	0,044	0,056	105,1	111,0	0,596	0,928	1,56	-
60	0,074	0,057	0,041	0,054	101,5	105,7	0,551	0,944	1,71	
60 после выдержки	0,074	0,057	0,042	0,055	103,4	107,4	0,571	0,958	1,68	
30	0,077	0,063	0,046	0,058	108,9	116,2	0,604	0,921	1,52	
Опыт 3										
25	0,078	0,058	0,048	0,054	111,8	107,3	0,613	0,915	1,49	2,00
60	0,076	0,057	0,044	0,054	106,2	106,2	0,580	0,959	1,65	1,35
60 после выдержки	0,077	0,058	0,036	0,053	100,9	106,2	0,469	0,926	1,97	1,26
30	0,079	0,059	0,046	0,054	111,0	108,8	0,585	0,918	1,57	1,45

При разогреве экстракционной системы от 25 до 60 °С регистрируется увеличение фактора разделения пары Nd/Pr с 1,6 после вывода системы на равновесие до 2,0 после разделения фаз при достижении системой температуры 60 °С. В каждом опыте фактор разделения увеличен из-за реэкстракции празеодима, в то время как концентрация неодима остаётся постоянной. В соответствии с механизмом реакции, описанным выше, было предложено снизить обороты мешалки до минимально возможных, что в пересыщенной системе должно было бы способствовать преимущественной реэкстракции хуже экстрагируемого Pr. Однако, согласно экспериментальным данным в Таблице, последующее снижение температуры в реакторе приводит к насыщению экстрагента празеодимом. Это свидетельствует о том, что пересыщение экстрагента в условиях эксперимента не было достигнуто. Увеличение фактора разделения обусловлено различиями в равновесной концентрации металлов в фазах при заданной температуре. Для выведения системы в нестационарный режим необходим более тщательный контроль перемешивания – малые обороты мешалки не только на этапе охлаждения, но и при разогреве.

На основе описанного нами явления возможно увеличение КПД экстрактора типа «смеситель-отстойник» без существенных изменений в конструкции аппарата, однако, реализация нестационарного режима, как показано на рисунке, обладает еще большим потенциалом. Еще один способ выведения системы в нестационарный режим по реакции (1) – изменение рН в равновесной водной фазе является объектом наших настоящих экспериментов.

Литература:

[1] Дорожко, В.А. Афонин, М.А. Новый подход к изучению разделения пары Nd/Pr экстракцией с моно-2-этилгексилловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) в нестационарных условиях // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 1 - 4 октября 2019 г. / Сборник трудов – М: ИМЕТ РАН, 2019. – С. 343 – 346

Синтез и исследование твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$, полученных гидротермально-микроволновой обработкой

Еникеева М.О.^{1,2}

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² СПбГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26

эл. почта: odin2tri45678@gmail.com

Развитие современной химии твердого тела неразрывно связано с исследованием и разработкой новых неорганических материалов, обладающих уникальными физико-химическими, термомеханическими и другими свойствами. Материалы на основе ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) активно применяются в качестве лазерных сред, керамики, катализаторов, люминофоров [1-3]. Известно, что наноразмерные ортофосфаты РЗЭ способны увеличить изоморфную емкость по отношению к высокоактивным отходам. Одновременно с этим керамика на основе нанопорошков будет обладать высокой прочностью и термостабильностью.

Цель работы – гидротермально-микроволновой синтез нанопорошков состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ и исследование процессов их фазообразования.

В качестве исходных веществ для синтеза $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) использовались растворы 6-ти водных нитратов лантана и иттрия (хч), а также раствор монозамещенного фосфата аммония (хч). После их смешения полученная суспензия перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 минут, pH полученного раствора был равен 1. Далее суспензия подвергалась гидротермальной обработке в микроволновом реакторе Monowave 400 (Anton Paar) (коэффициент заполнения автоклава 0.4) при 180 и 210°C и временах изотермической выдержки 30 и 120 минут.

Отработана методика микроволнового синтеза наноразмерных ортофосфатов и их бинарных композиций в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ во всем диапазоне концентраций. Состав образцов и их морфология, параметры решетки, пикнометрическая плотность $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеновской дифракции (XRD), газовой пикнометрии.

Результаты показывают, что полученные после осаждения образцы образуют твердые растворы на основе гексагональной структуры при $x=0\text{-}0.85$, размеры кристаллитов в диапазоне концентраций $x=0\text{-}0.6$ составляют около 10 нм. После гидротермально-микроволнового синтеза образцы образуют твердые растворы на основе моноклинной структуры при $x=0\text{-}0.5$ и гексагональной структуры при $x=0\text{-}0.9$, средние размеры кристаллитов обеих фаз в диапазоне концентраций $x=0\text{-}0.6$ составляют около 23 нм. По данным SEM ортофосфаты РЗЭ представляют собой агрегаты из одномерных наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12119.

Литература

- [1] M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tyminiński, T. Grzyb, V. Lavin, St. Lis. Multifunctional Optical Sensors for Nanomanometry & Nanothermometry: High-Pressure and Temperature Upconversion Luminescence of Lanthanide Doped Phosphates - $\text{LaPO}_4/\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. 10. P.17269-17279.
- [2] T. Maslennikova, A. Osipov, L. Mezentseva, I. Drozdova, S. Kuchaeva, V. Ugolkov, V. Gusarov. Synthesis, mutual solubility, and thermal behavior of nanocrystals in the $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system. Glass Physics and Chemistry. 2010. 36. P.351-357.
- [3] P. Mogilevsky, E. Boakye, R. Hay. Solid solubility and thermal expansion in a $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ system. Journal of the American Ceramic Society. 2007. 90. P. 1899 - 1907.

Изучение влияния структурирования матрицы полидиметилсилоксанового каучука СКТ на совместимость с ней фотоинициаторов отверждения

Еремеев К.Н.

СПБГТИ(ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26

эл. почта: kirilleremeev@gmail.ru

Силоксановые полимеры и каучуки являются конструкционными материалами, обладающими высокой стойкостью к различного рода физическим и химическим воздействиям – высокими термо-, химической, электрической стойкостью, биологической инертностью. Они широко применяются для получения различных изделий в машиностроении, аэрокосмической, электротехнической, электронной, химической, медицинской и других отраслях промышленности. Среди них наиболее распространенными и используемыми являются высокомолекулярные полидиметилсилоксановые каучуки. Данные полимеры в исходном виде представляют собой вязко-текучие вещества и для практического применения требуют отверждения – превращения линейного полимера в сшитый. Отвержденный полимер приобретает определенную твердость, прочность, эластичность, перестает растворяться в органических растворителях.

В КемГУ ранее был разработан фотохимический метод отверждения полидиметилсилоксановых полимеров для получения в мягких условиях различных тонкослойных изделий – термостойких защитных и изолирующих покрытий и плёнок. Он заключается в фотохимическом сшивании данных полимеров под действием ультрафиолетового света в присутствии ароматических карбонилсодержащих фотоинициаторов – кетонов и хинонов. Однако данные соединения плохо совместимы с силоксановой полимерной матрицей, а поэтому при получении полимерных образцов большая часть инициатора выпадает в матрице в твердом виде. Поэтому необходимо определить температуру полной растворимости и кристаллизации антрахинона в полидиметилсилоксановой матрице.

Целью данной работы являлось изучение сшивания полидиметилсилоксанового каучука СКТ в присутствии одного из самых активных и доступных фотоинициаторов – антрахинона. Решались следующие **задачи**: 1. Определение температур полной растворимости и кристаллизации антрахинона в полидиметилсилоксановой матрице; 2. Изучение влияния сшивания каучука СКТ на совместимость инициатора с полимерной матрицей; 3. Исследование влияния формы и размеров кристаллов инициатора на кинетику фотохимического сшивания каучука СКТ.

Получены следующие результаты:

1. Показано, что система полидиметилсилоксановый каучук СКТ – антрахинон ведет себя аналогично обычной системе жидкость-твердое вещество – при нагревании наблюдается растворение вещества (антрахинона), при охлаждении – выпадение его в осадок. При этом при его кристаллизации образуются более мелкие кристаллы.

2. Найдено, что структурирование (сшивание) полимерной матрицы практически не влияет на совместимость антрахинона с ней.

3. Показано, что предварительная термообработка (нагрев и охлаждение) допированного антрахиноном полидиметилсилоксанового каучука СКТ не приводят к изменению скорости его фотохимического сшивания.

Литература

[1] Денисов, В.Я. Многослойные композиционные материалы нового поколения на основе кремнийорганических полимеров и сополимеров для широкой сферы применения / В.Я. Денисов и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 1. - С. 11-12.

Вязкостные характеристики модифицированного таллового масла из различных пород древесины

Жевненко М.Ю., Демьянцева Е.Ю.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4

эл.почта: macha.zhevnenko@mail.ru

На сегодняшний день основным направлением экономичного расходования лесных ресурсов является комплексная химическая переработка древесины с превращением ее основных компонентов в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью. Получаемые в процессе сульфатной делигнификации древесины сульфатное мыло и соответственно талловое масло имеют ограниченные направления их использования. Варианты переработки таллового масла и извлечение нейтральных веществ из мыла достаточно затратны и требуют инновационные решения в существующей технологии [1-3].

В работе был проведен процесс полимеризации таллового масла полученного после варки древесины лиственных и хвойных пород в более мягких технологических условиях, чем применяемые в настоящее время, с получением конечного продукта с обширной областью применения. Это позволит значительно расширить области использования таллового масла, как одного из побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности. Получение и применение таких продуктов выгодно с экономической точки зрения из-за низкой себестоимости исходного сырья (таллового масла). В работе исследованы вязкостные характеристики образцов, полученных в процессе модификации таллового масла, на основании которых был проведен сравнительный анализ полученных в процессе модификации продуктов, с целью выявления наиболее оптимальных условий проведения процесса.

Было установлено, что применение хлорида цинка в качестве катализатора, значительно ускоряет и удешевляет процесс полимеризации, а присутствие глицерина в реакционной смеси способствует понижению температуры процесса.

В результате выполненной работы был определен наиболее оптимальный режим и условия модификации таллового масла, отличающийся меньшей трудоемкостью, не требующий специального дорогостоящего оборудования, более низким температурным режимом по сравнению с предложенным ранее [1].

Сравнительный анализ показал, что талловое масло хвойных пород древесины обладает лучшими вязкостными характеристиками, чем лиственных.

Литература

- [1] Х.Ф.Чинь, Г.И.Царев, В.И. Рощин Модификация таллового масла лиственных пород // Лесной журнал. 2014. №2. С.123-129.
- [2] Aro, T., Fatehi, P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities// Separation and Purification Technology. 2016. 175. P. 469–480.
- [3] Goswinus de Kruijff, Thorsten Goschler, Lukasz Derwich, Nicole Beiser, Oliver Türk, and Siegfried R Waldvogel. A Bio-based Epoxy Resin by Electrochemical Modification of Tall Oil Fatty Acids // ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b01714 • Publication Date (Web): 23 May 2019.

Холекальциферол сыворотки крови спортсменов северо-западного региона

Зырянова И.В.

НГУ им. П.Ф. Лесгафта, Санкт-Петербург, 190121, Декабристов, 35

эл. почта: ziryarovai@mail.ru

Дефицит витамина D для организма человека является проблемой всемирного масштаба, осознание которой пришло в последнее десятилетие. В России тестирование на уровень витамина D в крови появилось в течение последних 3-5 лет в крупных городах с использованием импортной аппаратуры и реагентов.

Дефицит витамина D является крайне распространенным состоянием и может способствовать развитию слабости в мышцах проксимальных отделов конечностей, замедлению скорости ходьбы, трудности при вставании из положений сидя, а также при подъеме тяжелых предметов. Симптомы заболевания поддаются лечению препаратами витамина D [2]. Предметом нескольких исследований было влияние восполнения дефицита витамина D на состав мышечных волокон. В рандомизированном исследовании у пожилых пациентов было выявлено, что в течение 2х-летнего периода лечение витамином D увеличивало долю и средний диаметр мышечных волокон II типа [3]. Таким образом, исследования последнего десятилетия подтверждают значимость витамина D для нормального функционирования мышечной и костной ткани.

Целью данного исследования является изучение уровня витамина D в крови у высококвалифицированных спортсменов - гандболистов и биатлонистов в предсоревновательный и соревновательный периоды.

Исследование проводили в 2 группах спортсменов мужского пола в возрасте от 17 до 23 лет. Группа 1 состояла из 10 биатлонистов мужского пола. Группа 2 состояла из 10 гандболистов мужского пола. Исследование проводили в 2 этапа, первый - до начала соревновательного периода в покое и после выполнения тренировки у биатлонистов и тренировки у гандболистов (ноябрь 2018 г.). 2 этап проводили непосредственно перед соревнованиями после выполнения тренировочной нагрузки (февраль 2019 г.).

В результате первого этапа исследования в ноябре концентрация витамина D(OH) у всех 20 спортсменов были ниже нормального уровня. Из 20 человек в норме витамин D был у 4 спортсменов (все биатлонисты). У 7 спортсменов показатели были ниже нормы (от 20 до 30 нг/мл), дефицит витамина D на начальном этапе был у 9 спортсменов, показатели от 10 до 20 нг/мл. Средний уровень тестостерона у всех спортсменов был в пределах нормальных значений, у биатлонистов $30,6 \pm 1,7$ нмоль/л и у гандболистов $25,8 \pm 1,8$ нмоль/л. Была обнаружена тесная корреляция витамина D и тестостерона, $r = 0,487^*$ ($p < 0,05$).

Сравнивая условия тренировочного процесса 2 групп (тренировки на улице и тренировки в манеже), можно отметить, что показатели витамина D на начальном этапе отличались между группами. У биатлонистов средний показатель был выше и составил $28,3 \pm 2,1$ нг/мл, у гандболистов $16,4 \pm 0,4$ нг/мл.

На втором этапе исследования уровень витамина D снизился у всех 20 спортсменов. У биатлонистов показатель витамина D снизился на 13,4 нг/мл (на 46,6%) и составил $15,1 \pm 2,1$ нг/мл, у гандболистов снизился на 4,3 нг/мл (на 26,2%) и составил $12,1 \pm 1,1$ нг/мл. Наши данные и систематические обзоры подтверждают факт ассоциации дефицита витамина D с повышением риска остеопороза, падений, мышечной слабости, общей и сердечно-сосудистой смертности и низкой физической активностью, а также с наличием депрессии [1, 4, 5, 6].

Таким образом, у спортсменов, которые активно тренируются и не получают дополнительно витамин D во время соревновательного периода в зимние месяцы, уровень

витамина D снижается в среднем более чем на 39 %, причем у всех спортсменов. Исходный уровень витамина D у спортсменов, тренирующихся на воздухе был выше, чем у атлетов, которые тренируются в зале.

Литература

- [1] Белая Ж.Е., Белова К.Ю., Бордакова Е.В. и соавт. Профилактика, диагностика и лечение дефицита витамина D и кальция среди взрослого населения и у пациентов с остеопорозом. Научно-практическая ревматология. 2015. 53(4). С.403-408
- [2] Ceglia L. Vitamin D and its role in skeletal muscle. *Curr Opin Clin Nutr Metab Care*. 2009 Nov.12(6). P.628-33. doi: 10.1097/MCO.0b013e328331c707.
- [3] Sato, Y., Iwamoto, J., Kanoko, T., Satoh, K.. Low-dose vitamin D prevents muscular atrophy and reduces falls and hip fractures in women after stroke: a randomized controlled trial. *Cerebrovasc Dis*. 2005. Vol. 20(3). P.187-92. Epub 2005 Jul 27.
- [4] Бубнова Ю.С., Дорофейков В.В., Мазо Г.Э., Петрова Н.Н. К вопросу о механизмах развития депрессии при шизофрении. *Психиатрия и психофармакотерапия им. П.Б. Ганнушкина*. 2012. 14(4). С.21-26
- [5] Дорофейков В.В., Задорожная М.С., Петрова Н.Н. Депрессия и витамин D. *Психиатрия*. 2014. № 2 (62). С.84-90
- [6] Fazeli P.K., Mendes N., Russell M., Herzog D.B., Klibanski A., Misra M. Bone density characteristics and major depressive disorder in adolescents. *Psychosom. Med*. 2013. Vol. 75. № 2. P. 23.

Производство бензилбензоата мощностью 30 т/квартал. Стадии получения технического и фармакопейного бензилбензоата

Иванова Д.А.¹, Дударев В.Г.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Московский проспект, 28

² СПХФУ, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14

эл. почта: darianaa.iv@yandex.ru

Бензилбензоат является фармацевтической субстанцией одноименного препарата. Данный препарат является противочесоточным [1] и входит в перечень ЖНВЛП, поэтому проект является актуальным. Изготавливается в виде мазей и эмульсий.

Синтез осуществляется в две реакции, первая – получение бензоата натрия с участием бензойной кислоты и гидрокарбоната натрия, вторая – получение бензилбензоата с помощью бензоата натрия и хлористого бензила, триэтиламина для межфазного катализа и растворителя – толуола.

Технологический процесс осуществляется в несколько стадий:

- 1) Получение натрия бензоата.
- 2) Получение бензилбензоата.
- 3) Деление слоев.
- 4) Отгонка толуола.
- 5) Промывка технического бензилбензоата раствором бикарбоната натрия.
- 6) Вакуум разгонка бензилбензоата.

Для реализации проекта подобрано соответствующее оборудование [3], производство полностью автоматизировано. Например, реакторы содержат датчики температуры, давления, на мешалке установлены датчики скорости, вибрации. Сборники и мерники оснащены датчиками уровня [2].

Проект было решено разместить в особой экономической зоне «Нойдорф». Данная зона отличается выгодным географическим расположением и отлаженностью систем подачи электроэнергии и водоснабжения.

Компоновочные решения предприятия включают производственную и административно-бытовую части, разделенные противопожарной стеной. Здание одноэтажное на отметке 5000м.

Производственные помещения относятся к категориям А. Класс зоны В-1а.

Результаты выполненных расчетов [4] свидетельствуют, что инвестиционный проект является экономически целесообразным, поскольку за свой период реализации он не только позволяет окупить первоначальные инвестиционные затраты, но и обеспечивает получение дополнительного дохода.

Литература

- [1] Государственная фармакопея. XIV издание. Том 3./ ФС. 2.1.0063.18 «Бензилбензоат»
- [2] Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. - 7-ое издание. М., 1961 – 205 с.
- [3] Щенникова О.Б. Методическое пособие по курсу «Оборудование и основы проектирования ХФП» «Расчёт и выбор оборудования химико-фармацевтической промышленности. Ч. 1. Расчёт и выбор реакторов». СПб.: Изд. СПХФА, 2006. – 108 с.
- [4] Орлов А.С. Учебно-методическое пособие для выполнения экономической части ВКР / А.С. Орлов – СПб: Издательство СПХФУ, 2018 - 84 с.

Синтез и исследование сорбента на основе алюмосиликата со структурой галлуазита для использования в медицинских и экологических целях

Калашникова Т.А.¹, Аликина Ю.А.², Голубева О.Ю.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, 26

² ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, 2

эл. почта: tatyana.kalashnikova.1996@mail.ru

Галлуазит - глинистый слоистый алюмосиликатный минерал из группы каолина, отличающийся высоким содержанием воды. В природе большее распространение имеет трубчатая морфология. Не смотря на большой интерес и не малое количество исследований, природный нанотрубчатый галлуазит до сих пор не нашел своего практического применения и не был получен синтетическим путем. Хотя в литературных данных идет упоминание и о других модификациях данного минерала (сферической и пластинчатой), информации о них крайне мало, исследования в данном направлении отсутствуют.

Целью данной работы является получение универсального сорбента сферической морфологии, его исследование и проведение сравнительной характеристики с известными промышленными поглотителями.

Синтез, разработанный в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, проводился в гидротермальных условиях. Установлены оптимальные параметры: низкотемпературная ступенчатая обработка в диапазоне температур от 100 до 200°C, время синтеза составило 9 суток при давлении 700 ат.

Результаты получения сферического алюмосиликата со структурой галлуазита были подтверждены рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией.

Была исследована сорбционная емкость полученных образцов и природной формы галлуазита с помощью маркера метиленового голубого как катионного низкомолекулярного красителя ($c=0,1$ г/л). Для экологических целей проведено сравнение с активированным углем в водной среде. В средах, имитирующих желудок ($pH=2$) и кишечник ($pH=7,5$) сравнение пришлось на промышленный энтеросорбент «Полисорб». В результате более высокие показатели и, как результат, полное достижение сорбции, зафиксированы у синтезированного образца. Непосредственно природный галлуазит в водной среде показывает низкие значения сорбции (40,5 мг/г), однако, результаты в имитирующих средах достаточно высокие на уровне значений, характерных для синтетических образцов. Тем не менее, наличие примесей и его токсическое влияние при высоких концентрациях, ограничивают его использование в качестве сорбента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-03-00156).

Modified plant-based sorbents for the removal of toxic metal ions

Kenessova A.K.¹, Seilkhanova G.A.¹, Rakhym A.B.¹, Zhagiparova A.D.¹

¹ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040, Kazakhstan

e-mail: kenessova.aruzhan@gmail.com

The group of heavy metals (HM) is dangerous for the environment and humans since they tend to accumulate in the body and affect to the natural processes of metabolism. It should be noted that heavy metal ions do not have the ability to biodegrade, interact with each other and with biologically important non-metals. The treatment of wastewater from metal ions is one of the important environmental problems of our time. Sorption purification methods are one of the effective methods to this problem; therefore, the development of new effective and affordable sorbents is of relevance.

Natural materials such as fruit and vegetable peels are commonly occurs as a waste after intensive contribution. Hence, development low-cost and effective plant-based sorbents are the goal of this study. The peels were investigated to sorption activity towards Zn^{2+} and Cu^{2+} ions. Orange and pomegranate peels were taken as initial materials, which then were modified by polyethylene glycole (PEG) in order to increase their sorption activity.

Such methods as scanning electron microscope (SEM) and infrared (IR) spectroscopy were applied to the initial materials and obtained sorbents to study their physicochemical characteristics. To measure the concentrations of toxic metal ions atomic-absorption spectrometer (AAS) was used.

Results have shown that modification of the initial materials enhances their sorption ability. Micrographs obtained with a SEM show that modifying the initial orange peel (OP) leads to the development of a microporous structure, which ensures efficient extraction of HM ions from aqueous solutions, as compared to the initial. FTIR results show that in the original peels, the maximums of the wavelengths of 2925, 1742, 1632 cm^{-1} belong to the functional groups of cellulose, which are components of plant tissues.

The degree of removal of the modified orange peel to the ions of Zn^{2+} and Cu^{2+} is $(80\pm 4)\%$. In case of modified PP the removal degree of Zn^{2+} ions is $(80\pm 3)\%$ and of Cu^{2+} ions is $(70\pm 5)\%$. Based on study results the optimal concentration of PEG (0.1%) and optimal mass of sorbents (2 g for OP+PEG and 2.5 g for PP+PEG) were determined. For the description of process equilibrium Langmuir, Freundlich and BET model isotherms were used. The most applicable was Freundlich theory, at which the correlation coefficients were equal to $R^2=0.9936$ (OP-PEG-Zn), $R^2=0.9995$ (OP-PEG-Cu), $R^2=0.9976$ (PP-PEG-Zn) and $R^2=0.9904$ (PP-PEG-Cu). Consequently, sorption of TM ions by modified OP and PP occurs at heterogeneous system with uneven filling of active centers.

In order to utilize sorbents after sorption of HM ions they were applied as fertilizers to the plants. Two samples of parsley were grown on the same soil at the same conditions, such as room temperature, lighting and volume of added water. It can be concluded that the usage of modified sorbents after sorption of HM ions improves the growth of plants. In addition, PEG, containing in the sorbent, has property of retention of moisture, which also might influence to the growth.

It is necessary to take into account the fact that the raw materials used for the development of sorbents are plant wastes of food production. Therefore, it allows us to associate the problem of their disposal with the purification of water resources and, as a consequence, to create wasteless technology.

Способы переработки золы

Кириллова А.А., Субботин Д.И.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: feoctista-2016@yandex.ru

В настоящее время вопрос переработки золы, которая образуется в результате сжигания отходов является наиболее важным, в связи с тем, что их накопление и хранение занимает достаточно большие территории. А также повышает уровень загрязнения окружающей среды, что влечёт за собой негативное влияние на здоровье людей, ухудшает состояние почвы и степень чистоты водоемов.

В связи с вышесказанным поставлена цель изучить существующие способы переработки золы.

В работе Рябова Ю. В. описан способ комплексной переработки золы, образующейся в результате сжигания отходов деятельности электростанций. В данном способе отделяют крупную фракцию золы на грохоте для дальнейшего использования в производстве бетонных смесей. Более мелкие крупинки подвергают основной и перечистой флотации, а также фильтрации с последующей сушкой, получая в результате углеродный концентрат. Данные действия снижают уровень складирования золошлаковых отходов.[1]

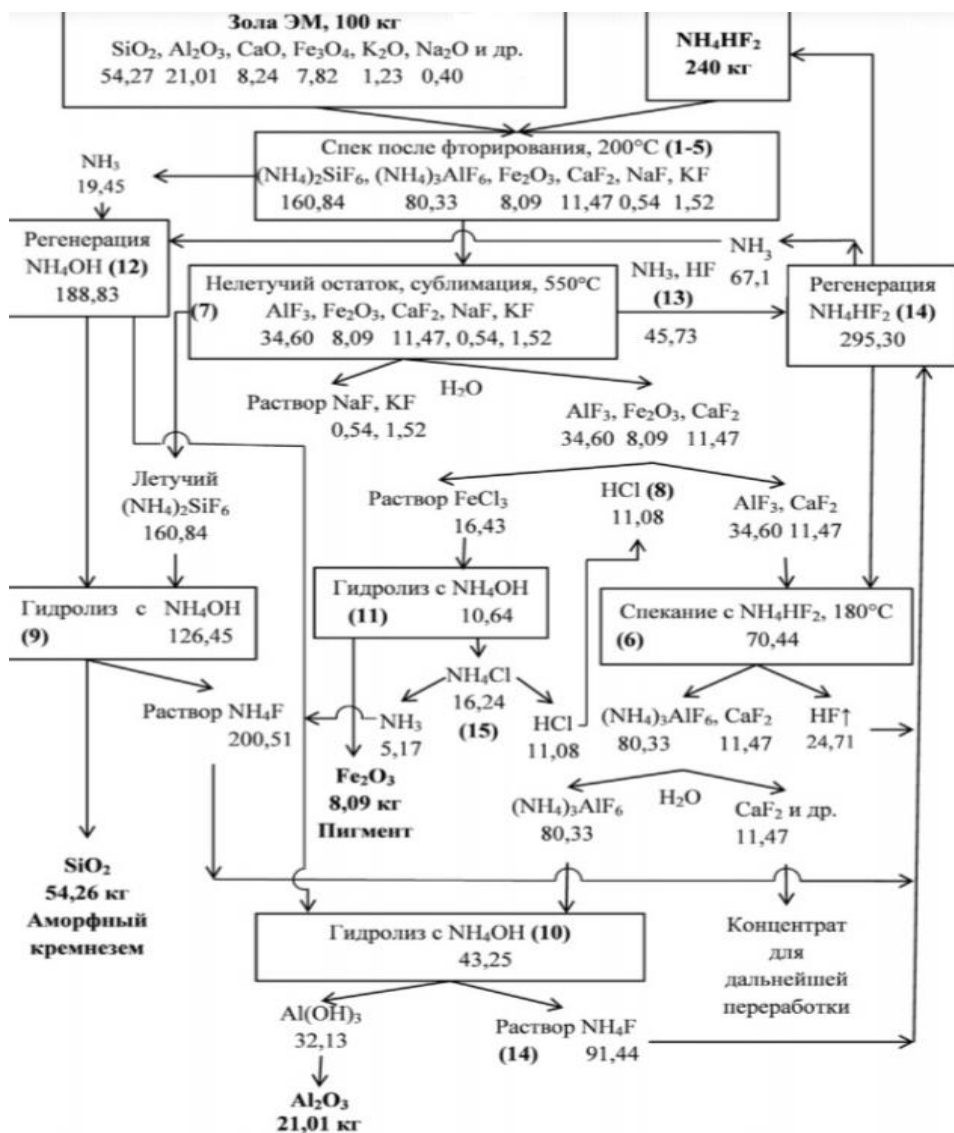
Изобретение RU 2097329 С1 представляет способ переработки алюминийсодержащих зол. В данном способе зола образуется в результате сжигания осадков сточных вод с добавлением компонентов в мас. %: гашеной известью - 3-5; измельченными древесными отходами - 10-15; золой -уноса ТЭЦ и/или измельченным шлаком котельных - 15-25; водорастворимым связующим - 1-1,5; обезвоженные осадки - остальное. Смесь перемешивают до однородной плотной тестообразной массы, с последующим брикетированием под давлением в 7-10 МПа на валковом прессе. Полученные брикеты могут быть использованы в качестве восстановителей плодородного слоя при рекультивации нарушенных земель.[2]

В изобретении RU 2588521 С1 предложен способ комплексной переработки золошлаковых отходов, которые подвергают дезинтеграции в скруббере Бутара. В результате крупная зольная фракция отделяется, а мелкая отправляется на магнитную двустадийную сепарацию. Данный способ характеризуется возможностью извлечения элементов с магнитными свойствами, которые в дальнейшем можно использовать в виде целевых концентратов как непосредственно тепловых электростанциях.[3]

Соловьянов А. А. применяет способ переработки золы мазутных теплоэлектростанций. Данный способ включает измельчение золы и добавление добавок содержащих кальций, с последующим обжигом смеси. В результате полученный огарок подвергается гидрометаллургической переработке с получением пятиокиси ванадия и концентрата, содержащего никель. Данный способ позволяет при переработке золы мазутных предприятий получать соединения ванадия и никеля, что снизит токсичность зольных отходов при складировании.[4]

В статье Римкевича В. С. Использует фторидный способ переработки золы. В представленном способе исходную зольную смесь разделяют на магнитную и немагнитную фракции путем магнитной сепарации. Для переработки используют электромагнитную фракцию (-0,25 мм) золы состава, мас. %: SiO₂ – 54,27; Al₂O₃ – 21,01; Fe₃O₄ – 7,82, в которую вводят в качестве добавки гидрофторид аммония (NH₄HF₂). В результате при фторидной переработке электромагнитной фракции угольной золы степень извлечения аморфного кремнезема составляет 96%, глинозема – 95,5%, красного железистого пигмента – 94,8%, регенерация гидрофторида аммония, аммиачной воды и соляной кислоты достигает 93%.

Схема переработки золы представлена на рисунке 1.



Данные проведённого литературного анализа свидетельствуют, что золы являются одним из перспективных видов сырья для различных отраслей (строительство, металлургия). А также о том, что переработка зольных отходов является технологически реализуемым, экономически выгодным и экологически оправданным направлением развития.

Рисунок 1 - Технологическая схема фторидной переработки электромагнитной фракции золы с извлечением компонентов.

Литература

- [1] Рябов, Ю.В. Флотационное извлечение углерода из золы угольных ТЭС с использованием смеси керосина и газойля / Ю.В. Рябов, Л.М. Делицын, Н.Н. Ежова // Обогащение руд. - 2016. - № 5. - С. 48 - 53.
- [2] Пат. РФ RU 2097329 С1 МПК C01F7/38. Способ переработки алюминийсодержащих зол от сжигания углей / Шаталов В.В., Лайнер Ю.А., Свиридов А.Н., Смирнова И.С., Ряховский С.М., Федоров В.Д., Русаков И.И., Каушанский В.Е., Якунина Э.Ю. - №96104435/25; заявл. 05.03.1996; опубл. 27.11.1997. - Б.и. -1997. - № 8.
- [3] Пат. РФ RU 2588521 С1 МПК B03B9/04 Способ комплексной переработки золошлаковых отходов / Прокопьев С.А., Болотин М.Л. - №2015117100/03; заявл. 05.05.2015; опубл. 27.06.2016. - Б.и. - 2016. - №18.
- [4] Соловьянов, А.А. Переработка нефтешламов с использованием химических и биологических методов //Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2012. - №. 5. - С. 30-39.

Влияние гранулометрического состава оксида алюминия на спекание изоляционной керамики в электровакуумной технике

Крашакова М.А., Богданов В.А.

СПбГТИ (ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

эл.почта: mkrashakova@bk.ru

Керамику, состоящую в основном из оксида алюминия, принято называть корундовой в соответствии с названием природного минерала корунда, представляющего собой чистый оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку искусственно изготовленная техническая корундовая керамика содержит не только Al_2O_3 , но и в ряде случаев – некоторые введенные добавки и сопутствующие сырью примеси, то условно принято называть корундовой керамикой такую, которая содержит 95% и более Al_2O_3 и основной кристаллической фазой которой является корунд.

Корундовая керамика благодаря уникальному сочетанию высокого электросопротивления и теплопроводности находит применение при изготовлении электроизоляционных материалов. Среднее значение удельного объемного сопротивления при нормальной температуре для корундовой керамики находится в пределах 1014-1016 Ом·см в зависимости от чистоты материала, свойств стекловидной составляющей и структуры. С повышением температуры до 1000°C удельное объемное сопротивление снижается до 106-107, а при 1500°C – до 104-103 Ом·см [1]. Преимущество электрокерамики перед другими электроизоляционными материалами состоит в том, что из нее можно изготавливать изоляторы сложной конфигурации.

Одной из проблем промышленного получения корундовой керамики является высокая температура спекания основного компонента – оксида алюминия, которая в свою очередь определяет температуру спекания керамической массы. Использование спекающих добавок позволяет существенно понизить температуру компактирования алюмооксидной керамики. Добавление в состав керамической массы к корунду (95 %) мела и глины позволило при изготовлении керамических изоляторов для рентгеновских трубок проводить термокомпактирование многокомпонентной керамической массы (МКМ) при температурах не превышающих 1050 °C.

Известно, что дисперсность порошков оказывает существенное влияние на температуру спекания керамических материалов. Специфика протекания твердофазных процессов спекания такова, что скорость реакции с участием твердых тел пропорциональна не их содержанию в системе, а прежде всего свободной поверхности зерен взаимодействующих веществ. Поверхность частиц имеет разорванные связи, обусловленные наличием электронов с неспаренными спинами, образовавшихся вследствие раскола твердого тел. Подобное отличие вызывает повышенную активность поверхностных узлов решетки по сравнению с внутренними и как следствие уменьшает количество энергии необходимой для взаимодействия частиц. Чем сильнее диспергирован твердый материал, тем больше суммарная поверхность всех зерен системы, тем доля разорванных связей в таком материале будет больше [2]. Однако, при достижении определенного размера при помолле начинается процесс агрегирования измельчаемой массы, поэтому важно в ходе диспергирования осуществлять контроль для определения оптимального гранулометрического состава измельчаемых компонентов керамической массы.

Литература:

[1] Поляков, А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов / А.А. Поляков. – М.: Радио и связь, 1989. – 200 с.

[2] Крупа А.А. Химическая технология керамических материалов: учеб. пособие / А.А. Крупа, В.С. Городов. – М.: Высшая школа, 1990. – 399 с.

Композитные материалы на основе природного цеолита и шамотной глины для создания геохимических барьеров

Курманбаева Т.С., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б., Баранчиева З.Е.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

эл. почта: kurmanbayeva.tolkyn@mail.ru

В настоящее время загрязнение сточных вод ионами тяжелых металлов и радиоактивными нуклидами является одной из самых серьезных экологических проблем. Так стронций-90 (^{90}Sr), обладая периодом полураспада ($t = 28$ лет), способен накапливаться в организме, может приводить к онкологическим заболеваниям и генетическим нарушениям. Такое действие связано с тем, что стронций является аналогом кальция, следовательно, он активно участвует в круговороте веществ. Ядерная энергетика и атомная промышленность – это основные источники наиболее опасных радиоактивных отходов для всего живого на планете. Также, результаты испытаний ядерного оружия приводят к глобальным радиоактивным выпадениям из атмосферы. Накопление в природе радионуклидов создает новую проблему для человечества - проблему их утилизации, захоронения и складирования, решение которой до сих пор остается актуальным направлением химии и химической технологии. Кроме того, и ионы тяжёлых металлов способны создавать различные экологические проблемы для живой природы. Наиболее опасными среди них считаются свинец и кадмий, так как их негативное воздействие на организм человека проявляется даже при очень низких концентрациях, например при 0,25 мг/л для Pb и 0,005 мг/л для Cd в крови.

В данной работе были получены 11 новых композитных материалов на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан) и техногенного сырья (шамотной глины) путем их модификации анионным ПАВ (лауретсульфатом натрия). Исследованы физико-химические и текстурные характеристики полученных композитов. В ходе работы были использованы следующие методы: БЭТ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), ИК спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что введение ПАВ в состав шамотной глины и цеолита значительно расширяет поры исходных материалов, увеличивая их удельную поверхность, что способствует повышению сорбционной активности.

В работе исследовано влияние различных факторов на процесс сорбции ионов металлов из водных растворов. Концентрацию ионов металлов контролировали атомно-абсорбционным методом. Установлено, что исходные объекты: цеолит, шамотная глина извлекают ионы Pb^{2+} на $(98 \pm 2)\%$, ионы Cd^{2+} - $(70 \pm 2)\%$, Sr^{2+} - $(40 \pm 3)\%$. Степень извлечения ионов исследуемых металлов модифицированными материалами (композитами) увеличивается для ионов Cd^{2+} до $(94 \pm 2)\%$, для ионов Sr^{2+} до $(97 \pm 2)\%$. Установлены оптимальные условия сорбции. На основе анализа изотерм сорбции сделан вывод, что исследуемые процессы описываются моделями Ленгмюра и БЭТ.

Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов кобальта и меди

Латыпов Р.С.

Белорусский государственный технологический университет, Минск, 220006, ул. Свердлова, 13а

эл. почта: korbon91@gmail.com

В то время как мировое энергопотребление с каждым годом возрастает, запасы основного энергоносителя (ископаемого углеводородного топлива) истощаются. В этих условиях необходимой становится разработка альтернативных источников энергии. В качестве таких источников выступают энергия солнца и атома, воды и ветра, биотоплива и др. Вместе с тем, огромным возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта и др. Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) является перспективной основой для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов, поскольку характеризуется одновременно высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, что обеспечивает высокие значения его функциональных характеристик (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности), и устойчив на воздухе в широком интервале температур. Термоэлектрические (функциональные) характеристики керамики на основе слоистого кобальтита кальция могут быть существенно улучшены различными способами, в том числе путем допирования $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ оксидами тяжелых и переходных металлов [1, 2].

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок оксидов переходных металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO) на спекаемость, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ синтезировали керамическим методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а.) при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига керамику измельчили и к порошку полученного кобальтита кальция добавили 8 мас. % Co_3O_4 (ч.д.а.), Co_2O_3 (ч.д.а.), Cu_2O (ч.д.а.) и CuO (ч.д.а.). После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч. Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Общую пористость ($P_{\text{общ}}$) керамики вычисляли по формуле $P_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$, где $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{рент}}$ – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца ($\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$ [3]). Открытую пористость определяли по водопоглощению образцов. Закрытую пористость определяли как разность между общей и открытой пористостью. Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями на торцах образцов формировали Ag-контакты.

Как видно из рисунка, введение в керамику оксида меди (I) приводит к росту удельной электропроводности образцов, что связано с более высокой плотностью материалов, которая, в свою очередь, приводит к уменьшению электросопротивления межзеренных контактов. Введение в керамику оксида меди (II) также приводит к росту плотности образцов (таблица), однако ожидаемого роста электропроводности не происходит, что связано, вероятно, с тем, что в образцах в заметном количестве присутствуют низкопроводящие фазы. Улучшение термоэлектрических характеристик наблюдается также и в случае введения в керамику оксида кобальта (III) (фактор мощности P_{1000} в 1,62 раза выше, чем у керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, не содержащей добавок), что связано со значительным ростом коэффициента Зеебека. Рост коэффициента термо-ЭДС

наблюдается также и при введении в керамику оксидов меди (таблица), но в случае оксида меди (II) рост коэффициента Зеебека компенсируется снижением электропроводности и улучшения фактора мощности не наблюдается, в то время как добавление в образцы 8 мас.% оксида меди (I) влечет за собой рост P в 1,56 раза по сравнению с фактором мощности базовой фазы при 1000 К.

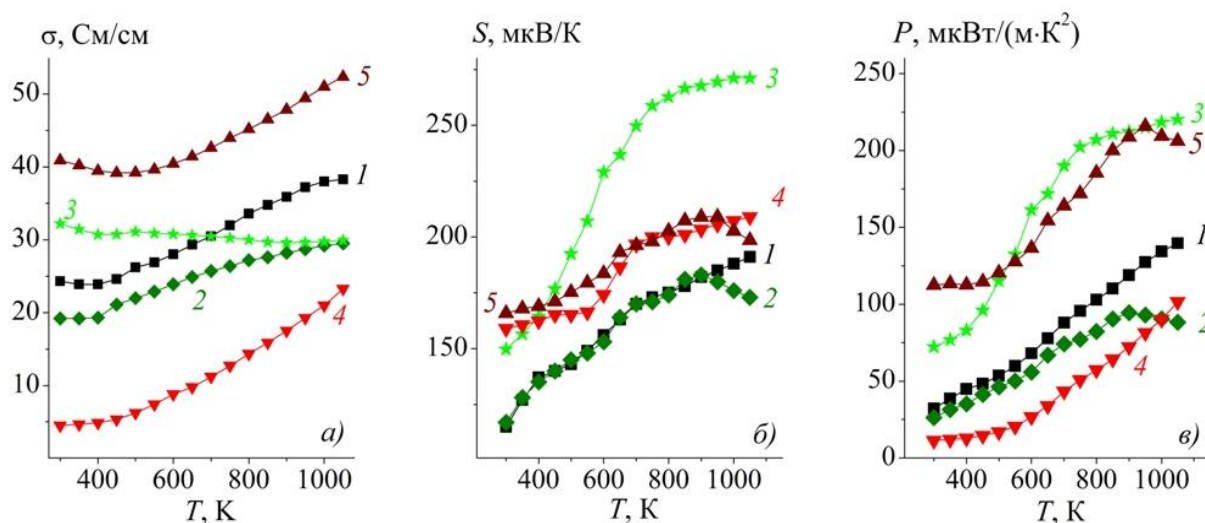


Рисунок – Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) спеченной керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ мас.% Me_xO_y : $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Co}_3\text{O}_4$ (2), Co_2O_3 (3), CuO (4), Cu_2O (5).

Таблица. Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$, г/см³), пористости (Π , %), электропроводности (σ_{1000} , См/см), коэффициента термо-ЭДС (S_{1000} , мкВ/К) и фактора мощности (P_{1000} , мкВт/(м·К²)) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ мас.% Me_xO_y .

Me_xO_y	$\rho_{\text{каж}}$	$\Pi_{\text{общ}}$	$\Pi_{\text{откр}}$	$\Pi_{\text{закр}}$	σ_{1000}	S_{1000}	P_{1000}
–	3,23	31	25	6	38,0	188	134,3
Co_3O_4	2,74	41	36	5	29,2	176	90,45
Co_2O_3	3,05	35	25	10	29,7	271	218,6
Cu_2O	3,93	16	15	1	51,0	202	209,4
CuO	4,08	13	10	3	21,0	207	90,13

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что введение в керамику на основе кобальтита кальция оксидов переходных металлов является перспективным методом улучшения термоэлектрических свойств.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов».

Литература

- [1] И.В. Мацукевич, А.И. Клындюк, Е.А. Тугова, М.В. Томкович, Н.С. Красуцкая, В.В. Гусаров. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута // *Журнал прикладной химии*. 2015. 88 (8). С. 1117–1123.
- [2] А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (M – Ti–Zn, Mo, W, Pb, Bi) // *Неорганические материалы*. 2015. 51 (9). С. 1025–1031.
- [3] M.A. Madre, F.M. Costa, N.M. Ferreira, A. Sotelo, M.A. Torres, G. Constantinescu, Sh. Rasekh, J.C. Diez. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. 33. P. 1747–1754.

Сокращение выбросов производства серной кислоты

Лобанова М.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, дом 26
эл. почта: Margarita05081995@gmail.com

Производство серной кислоты по короткой схеме методом двойного контактирования с промежуточной абсорбцией газов с помощью системы рекуперации тепла является одним из наиболее современных методов производства [3].

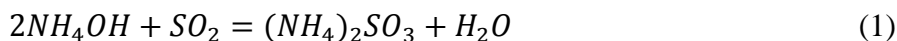
Я рассмотрела несколько производств, функционирующих по такой схеме. Все они принадлежат компании EuroChem Group. Сегодня на этих производствах остро обсуждается вопрос о необходимости замены газоотводящего ствола высотой 180 м.

Высокие дымовые трубы – один из самых эффективных методов улавливания диоксида серы [1]. Однако срок эксплуатации этих сооружений подходит к концу, а для их замены необходимы огромные затраты и время. Например, на производстве в городе Кингисепп (Ленинградская область) согласно техническому отчету 2018 года срок эксплуатации газоотводящего ствола высотой 180 метров истекает в 2023 году [4].

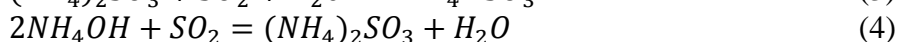
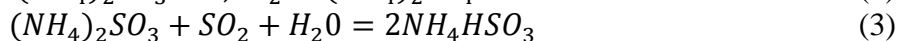
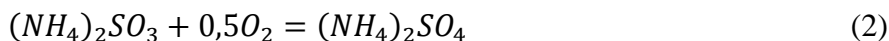
Во время замены ствола весь отходящий газ придется направить через ствол высотой 60 метров, который обычно используется только во время стабильной работы цеха [5]. При выпуске газа через этот ствол во время пусков и остановок приземная концентрация нормируемых веществ (диоксида серы) может превысить ПДВ, что приведет к увеличению платежей за выбросы [6].

Мое предложение – отказаться от эксплуатации газоотводящего ствола в 180 метров, а вместо него предусмотреть дополнительное газоочистное оборудование, функционирующее по методу десульфуризации. По этому методу очистка газа протекает в несколько стадий в противоточном скруббере (1-6) [2].

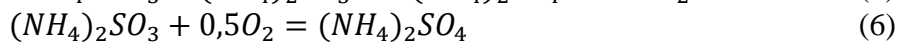
Первая стадия



Вторая стадия



Третья стадия



Капитальные затраты, необходимые для реализации таких проектов, высоки. Однако при установке газоочистного оборудования важно учитывать сокращение выбросов. Это особенно важно в условиях ужесточения природоохранного законодательства. Также стоит упомянуть о низких эксплуатационных расходах, приобретении аммиака по низким ценам и возможности использования продукта реакции. Более того, такая установка является инновационным решением проблемы высокой степени износа газоотводящего ствола и имеет резерв для дальнейшей модернизации производства. Все эти моменты указывают на необходимость решения проблемы путем установки газоочистного оборудования.

Литература

[1] Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики, Аналитический обзор, г. Новосибирск, Российская

академия наук. Сибирское отделение. Институт катализа имени К.Г. Борескова, 1996г. – 129с.

[2] Конспект лекций по учебной дисциплине вариативной части профессионального цикла «Технология очистки газовых выбросов», г. Донецк, государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный технический университет», 2004г. – 119с.

[3] Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот, г. Москва, Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, Информационно-технический справочник по НДТ, 2015г. – 909с. с Приложениями

[4] Технический отчет по результатам обследования строительных конструкций вытяжной башни с газоотводящим стволом Н=180м (инв. № 1200783) ПСК ООО «ПГ «Фосфорит», Кингисеппский район Ленинградской области, г. Новомосковск, ПАО «НОРЭ», 2018г. – 65с. с Приложениями

[5] Инструкция по рабочему месту оператора ДПУ производства серной кислоты № 08-1-12 от 24.05.2018г., г. Кингисепп, ООО «ПГ «Фосфорит», 2018 г. – 119с.

[6] Проект нормативов ПДВ загрязняющих веществ в атмосферу для ООО «ПГ «Фосфорит». Том 1. От 21.08.2018г., г. Кингисепп, ООО «ПГ «Фосфорит», 2018г. – 395с. с Приложениями

Влияние условий гидротермального синтеза на состав фазы пирохлора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

Ломакин М.С.^{1,2}, Проскурина О.В.^{1,2}

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, 26

эл. почта: lomakin1243@yandex.ru

Структура пирохлора – $(A_2)B_2O_6(O')$ – образуется во многих оксидных системах и широко известна рядом интересных электрофизических свойств. Соединения со структурой пирохлора могут являться сегнетоэлектриками, ферромагнетиками, антиферромагнетиками, мультиферроиками, диэлектриками, полупроводниками, ионными проводниками, металлическими проводниками [1]. Пирохлоры часто являются фазами переменного состава и имеют «гибкую» кристаллическую структуру, что позволяет не только варьировать соотношение катионов A и B в структуре, но и производить их изоморфное замещение другими элементами. Природа элементов, из которых образована структура пирохлора, так же как их относительное содержание и положение в структуре, определяют свойства соединения.

Идеальная структура пирохлора имеет пространственную группу $Fd3m$ (# 227) кубической сингонии и содержит две подрешётки. Одна из них – A_2O' – имеет структуру кристобалита и представляет из себя сетку тетраэдров, соединённых между собой через вершины, в которых находятся катионы металла A (позиция Вайкоффа (далее ПВ) 16d) с большим радиусом. Внутри тетраэдров располагается анион кислорода O' (ПВ 8b). Другая подрешётка – B_2O_6 – является сеткой из кислородных октаэдров, соединённых между собой вершинами через анион кислорода O (ПВ 48f). Внутри октаэдров находится катион металла B (ПВ 16c) с малым радиусом. Большой катион A находится в центре симметрии $3m$ и имеет координацию 8 – он находится внутри кольца, составленного из анионов кислорода с ПВ 48f, а над ним и под ним на одинаковом расстоянии располагаются два аниона кислорода с ПВ 8b.

Благодаря низкой температуре синтеза и способности образовывать устойчивые соединения с различными заместителями, широкое освещение в научной литературе получили висмутсодержащие структуры пирохлора, образующиеся в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{MO}_x = \text{MgO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{ZnO}, \text{CuO}, \text{Al}_2\text{O}_3$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Te}, \text{Ti}$) и других [2].

Целью работы было изучение влияния параметров гидротермального синтеза (далее ГТС) на состав структуры пирохлора в тройной системе оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. ГТС обладает рядом преимуществ, по сравнению с высокотемпературным синтезом. Основные из них, это проведение процесса при достаточно низких температурах, что затрудняет рост кристаллитов, и возможность использовать влияние химической предыстории осаждённых компонентов на структуру и состав образующихся при ГТС оксидных фаз. Из-за последней особенности, изменение, например, pH маточного раствора, сильно сказывается на качественном и количественном составе фаз, образующихся после гидротермальной обработки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-13-10252.

Литература

[1] B.P. Mandal, A.K. Tyagi, Pyrochlores: Potential multifunctional materials, Barc Newsletter 313 (2010) 6–13.

[2] M.W. Lufaso, T.A. Vanderah, I.M. Pazos, I. Levin, R.S. Rorh, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck, Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, J. Solid State Chem. 179 (2006) 3900–3910.

Проблема обращения с отходами в лакокрасочной промышленности

Лопухина Л.Ю., Пименов А.Н., Петров С.К., Патрушева Т.Н.

БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, 190005, ул. 1-я Красноармейская, 1

эл. почта: larisa.lopukhina@yandex.ru

Лакокрасочные материалы (ЛКМ) широко используются в производственных и бытовых сферах жизнедеятельности. Однако производство ЛКМ связано с отравлением и загрязнением окружающей среды. Отходы ЛКМ имеют многокомпонентный состав, содержащий растворители, в которые входят множество химических веществ, таких как: свинец, кадмий, хром, уайт-спирит, ксилол, двуокись цинка и т.д., часть из которых обладают токсическими свойствами, оказывающими негативное влияние на окружающую среду и на здоровье людей. Существуют критерии определяющие вредные и опасные воздействия лакокрасочных отходов: агрегатное состояние (80% отходов ЛКМ - жидкие), токсичность в неактивном состоянии и опасность, используемых технологий. По оценкам в год выброс растворителей составляет около 15-20 миллионов тонн.

В целом, отходы лакокрасочной промышленности относятся к числу технологичных, что позволяет направлять их большую часть в переработку для вторичного использования в основном производстве при приготовлении красок для разметки дорог, наружной окраски зданий и сооружений, а также включения в строительные материалы [1].

Особенностью утилизации ЛКМ является то, что каждая разновидность перерабатывается в соответствии со специальной технологией, при соблюдении определенных условий. Также выбор способа ликвидации должен осуществляться исходя из последствий, которые могут наступить в результате для природы и здоровья людей.

При использовании ЛКМ необходимо также применять большое количество органических растворителей для промывки каждого слоя краски перед нанесением следующего. Проблема регенерации растворителей может быть решена с последующим применением продуктов регенерации в составе ЛКМ или растворителей.

Сегодня большинство производств используют краски на водной основе по соображениям экологии и безопасности. Водные смеси, смешивающиеся с гликолевыми эфирами низкой молекулярной массой, спиртами, аминами и поверхностно-активными веществами (ПАВ) хорошо зарекомендовали себя в промышленности для промывки



Рисунок 1 – Разделение компонентов промывочных жидкостей для дальнейшего использования

промежуточных слоев и очистки окрасочных установок. После использования промывочная жидкость содержит соединения, первоначально добавленные в свежую промывочную жидкость, и дополнительно 20% лака на водной основе.

Целью переработки использованных промывочных жидкостей является их повторное использование в лакокрасочном цехе, например, автомобильного завода. Первой стадией переработки является отделение твердых взвешенных веществ посредством фильтрации. Нелетучие вещества, пигменты, наполнители и ПАВы выделяются в виде осадка на первом этапе термического разделения при относительно низкой температуре. Вода с летучими веществами,

органические растворители разделяются на две фракции (вода/органика) (Рис. 1).

Фракция органических растворителей удаляется для дальнейшего разделения и использования.

Восстановлению и повторному использованию для вторичной переработки подвергаются этиленгликоль-н-бутилетер, спирты между С2 и С4, амины, различные органические растворители. Все компоненты газовой фазы разделяют в зависимости от парциального давления компонента в смеси и от температуры.

Первоочередной задачей для повторного использования вторичного сырья является высокое качество продукта. Использование рециркулированной промывочной жидкости вместо дорогостоящих органических растворителей возможно при оптимизации состава жидкости до оптимальной производительности. При введении 20-30 % рециркулята было установлено [2], что полученные составы значительно лучше очищают, чем стандартные.

Кроме того, потребление первичной энергии и выбросы парниковых газов от вторичной переработки сравниваются с использованием свежей ополаскивающей жидкости и утилизацией путем сжигания после использования. Также выбросы парниковых газов будут снижены до величины от 10 до 20% при использовании свежей промывочной жидкости.

Проблема накопления, обезвреживания и утилизации отходов ЛКМ связана прежде всего с отсутствием разработанной и утверждённой технологией переработки ЛКМ и вынужденным захоронением на полигонах, что негативно влияет на природную среду и людей. Таким образом, отходы лакокрасочных материалов, а именно промывочные жидкости могут быть вторично использованы.

Не меньшее значение здесь имеют также такие общепризнанные рациональные решения, как: создание различных типов замкнутых технологических систем и водооборотных циклов, разработка и внедрение систем переработки отходов производства и потребления, создание и внедрение новых процессов получения традиционных видов продукции, создание территориально-промышленных комплексов (ТПК), имеющих замкнутую структуру материальных потоков сырья и отходов внутри ТПК. И хотя эти позиции носят нередко декларативный характер, их решение имеет стратегическое значение для решения проблемы, в целом.

Проблема отходов ЛКМ относится к категории актуальных и должна решаться на профессиональном уровне с использованием современной лабораторной базы. Внедрение новых материалов, исключение из рецептуры высокотоксичных веществ, переход на новые способы проведения окрасочных работ способствуют снижению количества и опасности для человека и окружающей среды образуемых отходов.

Литература

- [1] Кузнецова О.П. Экологическое развитие в лакокрасочной промышленности // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №14. С. 66-70
- [2] Walter Baumann • Udo Dinglreiter Method for reprocessing and recycling of aqueous rinsing liquids from car painting with water-based paints in automobile industry // Heat Mass Transfer. 2011. V.47. P.1043–1049/
- [3] А.М. Елисаветский, В.Н. Ратников. Лакокрасочные материалы и их применение. 19981, С. 20-22.

Извлечение индивидуальных соединений тяжелой группы редкоземельных металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты

Лукьянцева Е.С., Алферова Д.А., Федоров А.Т., Сергеев В.В.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106, 21 линия В.О., 2
эл. почта: lukuantseva_lena@inbox.ru

При разложении 1 тонны апатитового концентрата образуется около 1 м³ производственной экстракционной фосфорной кислоты, или ПЭФК, содержащей 26-28% Р₂О₅ и 1,3-1,4 кг/м³ редкоземельных металлов, или РЗМ. В обратном же процессе для разложения тонны концентрата необходимо не менее 2,5 м³ оборотной экстракционной кислоты, или ОЭФК, в которой содержится 19% Р₂О₅ и 0,9-1 кг/м³ РЗМ [1]. В процессе разложения особенно ценная тяжелая группа, включающая соединения иттербия, иттрия, диспрозия и эрбия, практически полностью переходит в фосфорнокислые растворы.

По ряду параметров наиболее подходящим экстрагентом для извлечения РЗМ из сильноокислых фосфорнокислых растворов является органический растворитель на базе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК). В качестве разбавителя был выбран керосин.

При изменении условий ведения экстракции становится возможным концентрирование и попутное разделение РЗМ. С малым содержанием Д2ЭГФК в органическом растворителе извлекаются исключительно тяжёлые РЗМ. Установлено, что, ввиду существенного уменьшения значений коэффициентов распределения металлов в органическую фазу, степень извлечения РЗМ при увеличении объёма водной фазы резко снижается. В совместном присутствии экстракционные показатели металлов уменьшаются, что объясняется конкурирующим влиянием.

Выявлено, что увеличение ступеней экстракции приводит к повышению содержания иттербия в органической фазе. Вместе с тем извлечение диспрозия стремится к нулю, и выделение его целесообразнее проводить при более высоких концентрациях Д2ЭГФК. Максимальное концентрирование органической фазы на несколько порядков больше его исходного содержания в растворах ЭФК и ограничивается ёмкостью экстрагента.

Оптимальное соотношение фаз для извлечения иттербия и иттрия: $V_{aq}/V_{org} = 10$. При этом для иттербия наиболее подходящая концентрация Д2ЭГФК составляет 0,3, а для иттрия — 0,7. Диспрозий экстрагируется хуже всего: чтобы достичь степени извлечения более 90% при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org} = 2$, потребуется 3 ступени экстракции, а при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org} = 5$ — 6.

В результате экстракции вместе с РЗМ в органическую фазу переходит титан. Установлено, что для очистки от примесей титана в процессе реэкстракции подходящим реэкстрагентом является шавелевая кислота концентрацией от 0,35 до 1 моль/л. Для наиболее полного извлечения титана, достигающего 90%, необходимо 10-12 ступеней при соотношении фаз V_{aq}/V_{org} от 0,5 до 2. РЗМ при этом полностью остаются в экстракте.

Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства» от 22.04.2019, поддержанный РНФ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Литература

[1] Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы. 2012. Т. 83. Вып. 11. С.75-79.

Синтез нанокристаллического алюмината магния методом глицин-нитратного горения

Мартьянов Д.Э., Зарифова А.Р., Изотова С.Г.

СПбГТИ(ТУ), Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

эл. почта: den211200@icloud.com

На сегодняшний день нанокompозиты представляют исключительный интерес, стимулированный особым набором физико-химических свойств полученных на основе наночастиц материалов, поведение которых зачастую отлично от макрокристаллических систем. Особый интерес вследствие перспективности практического применения представляет изучение условий синтеза и свойств нанокристаллического алюмината магния $MgAl_2O_4$. Несмотря на имеющиеся в литературе данные, информация по влиянию природы топлива, температуры и длительности последующей термообработки различается.

В данной работе выполнена попытка синтеза алюмината магния посредством нагревания водного раствора глицина и солей нитратов алюминия и магния в зависимости от мольных соотношений солей и топливо/нитрат. Элементный анализ образцов проведен на EDX-8000, рентгенодифрактограммы в зависимости от температуры с шагом $100^\circ C$ измерены для образца, синтезированного при соотношении солей, соответствующем формуле алюмината магния, а также при стехиометрическом содержании глицина с помощью Shimadzu, термический анализ этого же образца выполнен на DTG-60A, ИК спектры в таблетках с KBr в диапазоне $350-4000\text{ см}^{-1}$ исходного и образца после нагревания при $1000^\circ C$ получены с помощью Shimadzu, морфология образцов изучена методом СЭМ на TESCAN VEGA 3 SBH.

Результаты высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (рис. 1) свидетельствуют о формировании в ходе глицин-нитратного синтеза кристаллического Al_2O_3 ромбоэдрической модификации, о неизменности фазового состава вплоть до $700^\circ C$, при этой температуре на дифрактограммах наряду с рефлексами оксида алюминия появляются рефлексы, относящиеся к шпинели кубической сингонии $MgAl_2O_4$. По достижении $1000^\circ C$ наблюдалось почти полное присутствие алюмината магния. Полученные экспериментальные данные не противоречат результатам термического анализа.

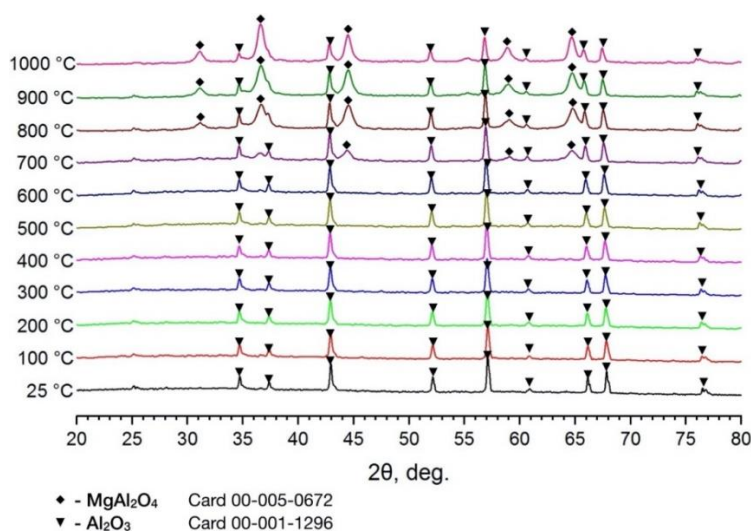


Рисунок 1- Изменение дифракционной картины синтезированного образца при соотношении Al/Mg=2/1 в зависимости от температуры

Усредненные размеры кристаллитов оценены по формуле Селякова-Шеррера и составляли 52,9 нм до $700^\circ C$. При температурах от 600 до $700^\circ C$ размеры кристаллитов

резко уменьшались и при более высоких температурах одновременно с появлением на дифрактограммах рефлексов алюмината магния составляли 32,2 нм.

Анализ ИК спектров до и после термообработки, представленных на рисунке 2, подтверждает описанные выше результаты: при 25 °С наблюдаются частоты 870,73 и 484,14 см⁻¹, соответствующие колебаниям связи Al-O в AlO₆ октаэдрических и AlO₄ тетраэдрических фрагментах структуры, подтверждающих присутствие корунда; при 1000 °С – частоты 694,39 и 529,47 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям Al-O-Mg в октаэдрах AlO₆, указывают на образование шпинели MgAl₂O₄. Интенсивность пиков, относящихся к валентным и деформационным колебаниям непрореагированных нитрат-групп и воды, после термообработки существенно снижается.

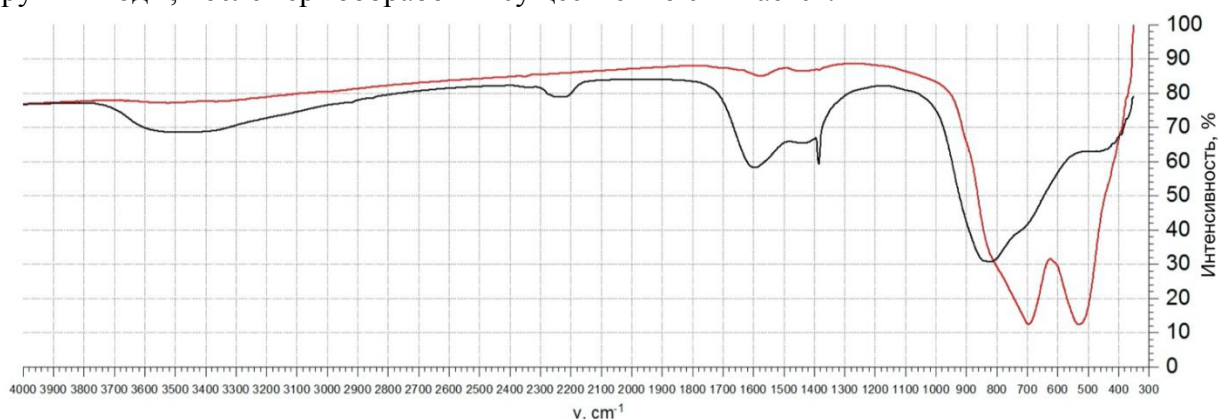


Рисунок 2- ИК-спектр синтезированного образца при соотношении Al/Mg=2/1 (черный спектр при 25 °С, красный – после термообработки при 1000 °С)

СЭМ анализ синтезированного образца (рисунок 3) подтверждает стехиометрическое соотношение Mg/Al = 1/2, после термообработки морфология частиц меняется незначительно.

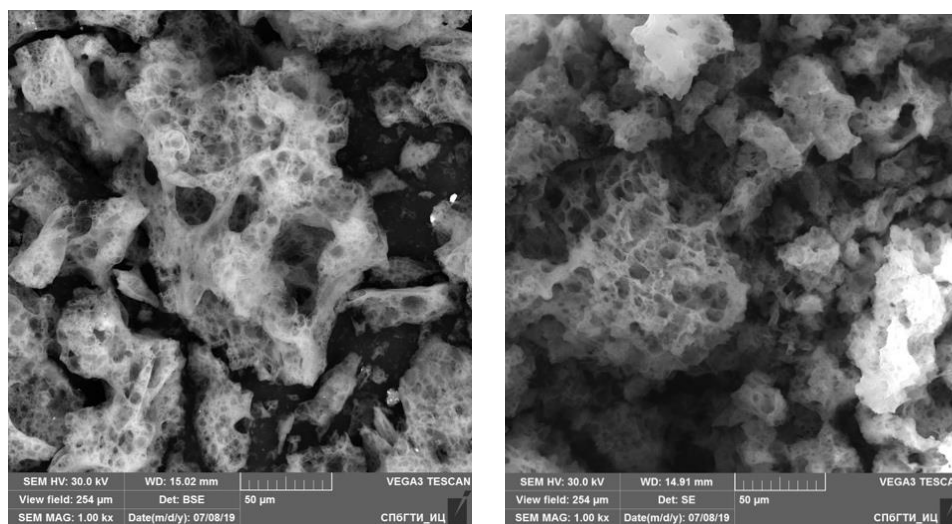


Рисунок 3- СЭМ синтезированных образцов без (слева) и после (справа) термообработки при 1000 °С

Таким образом, анализ полученных в данной работе экспериментальных данных свидетельствует от том, что нанокристаллический алюминат магния может быть получен методом растворного горения при условии дополнительной термообработки образцов при температурах выше 700 °С.

Проектирование установки по получению фенобарбитала

Медведева Е.С., Крутиков В.И.

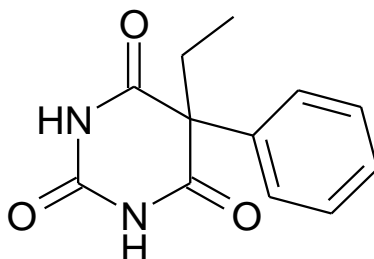
Санкт-Петербургский Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: zhenvrier@mail.ru

Барбитураты – производные барбитуровой кислоты представляют собой препараты, которые способны облегчить состояние пациентов, страдающих бессонницей, а также другими невротическими расстройствами.

К числу известных снотворных и седативных препаратов, производных барбитуровой кислоты относится фенобарбитал – 5-этил-5-фенилбарбитуровая кислота или 5-этил-фенилгексагидропиримидин-2,4,6-трион.

Его структурная формула



Барбитураты получают путем реакции конденсации между производным диэтилмалоната и мочевиной в присутствии сильного основания. При синтезе фенобарбитала также используется этот метод, однако существуют отличия в том, каким образом получают это производное малоната [1].

В связи с тем, что препарат до сих пор находит свое применение в фармацевтической промышленности, данная тема является актуальной.

В работе разработана принципиальная технологическая схема, рассчитаны материальный и тепловой балансы основной стадии получения фенобарбитала, а также проведена автоматизация процесса.

При выполнении данного проекта было рассчитано необходимое количество тепла, подводимого к аппарату, определён расход греющего теплоносителя, оценка требуемой поверхности теплообмена показала, что поверхность теплообмена является достаточной для проведения необходимых теплообменных процессов.

Предоставлена схема автоматизации установки получения фенобарбитала, что позволило минимизировать присутствие персонала на особо опасном участке производства, а значит и снизить влияние «человеческого фактора» на процесс. Обеспечен контроль, регулирование, стабилизация и сигнализация основных параметров процесса.

Для обеспечения контроля и регулирования был произведен выбор приборов и средств автоматизации. Автоматизация данного процесса приведет к улучшению основных показателей эффективности производства. Внедрение автоматических устройств обеспечивает высокое качество продукции, сокращение брака и отходов, уменьшение затрат сырья и энергии.

Литература

[1] Nelson W.L., Cretcher L. H. The Preparation of Ethyl Phenylmalonate and of 5-Phenyl-beta-hydroxyethylbarbituric acid // J. Am. Chem. Soc. 1928. V. 50. No 10. pp. 2758–2762. doi:10.1021/ja01397a029.

Анализ физико-химических свойств каротиноидов древесной зелени различных пород древесины

Мельникова Д.А., Демьянцева Е.Ю.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4

эл. почта: melnikowa.da2017@yandex.ru

Каротиноиды - наиболее многочисленная и широко распространенная группа природных пигментов. Они обнаружены у всех представителей растительного царства, как в фотосинтезирующих, так и в нефотосинтезирующих тканях, а также часто встречаются у микроорганизмов. Они полностью или частично обуславливают окраску многих животных, особенно птиц, рыб, насекомых, являются основой зрительных пигментов, ответственных за восприятие света и различение цветов. Они не растворимые в воде, но растворяются в органических растворителях.

Уже тот факт, что каротиноиды всегда присутствуют в хлоропластах, позволяет считать, что они принимают участие в процессе фотосинтеза. Однако не отмечено ни одного случая, когда в отсутствие хлорофилла этот процесс осуществляется. В настоящее время установлено, что каротиноиды, поглощая определенные участки солнечного спектра, передают энергию этих лучей на молекулы хлорофилла. Тем самым они способствуют использованию лучей, которые хлорофиллом не поглощаются. Физиологическая роль каротиноидов не ограничивается их участием в передаче энергии на молекулы хлорофилла. На свету происходит взаимопревращение ксантофиллов (виолаксантин превращается в зеаксантин), что сопровождается выделением кислорода. Спектр действия этой реакции совпадает со спектром поглощения хлорофилла, что позволило высказать предположение об ее участии в процессе разложения воды и выделения кислорода при фотосинтезе.

Среди каротиноидов самое важное значение имеют альфа-, бета-, гамма-каротины. Данные изомеры отличаются строением циклогексановых колец и биологической активностью. Все каротины не растворимы в воде и растворяются в органических растворителях – бензоле, хлороформе, эфире, жирах и маслах. Легко окисляются кислородом воздуха, нестойкие при нагревании в присутствии кислот и щелочей, разрушаются под действием света. Каротины синтезируются в растениях [1].

Каротиноиды широко распространены в растениях, особенно в листьях и плодах, они играют важную роль в обмене веществ в эпителиальных и других растительных клетках. Возможно, что каротиноиды выполняют роль светофильтра в механизме поглощения поверхностью листа лучистой энергии определенной длины волны, необходимой для фотосинтеза органического вещества, и защищают хлорофилл от фотоокисления. Изучение содержания каротиноидов в хвое показало наибольшее их количество в хвое сосны по сравнению с елью и пихтой [2].

Среди современных проблем человечества наиболее важной является проблема ухудшения состояния окружающей среды. Она носит глобальный характер и особенно остро стоит в крупных городах, краевых и областных центрах. Основным загрязнителем города и его окрестностей являются промышленные предприятия, в том числе ЦБК, ТЭЦ и др. Изучение состояния пигментной системы листьев информативно в целях установления степени вредности поллютантов, возможных путей адаптации к ним растений, а также нормирования и прогнозирования антропогенных нагрузок в условиях окружающей среды.

В работе [3] были исследованы содержание каротиноидов в хвое сосны обыкновенной г. Красноярска и его пригорода. Результаты исследования показывают негативное влияние воздушных масс города на содержание каротиноидов в хвое сосны обыкновенной, произрастающей в самом городе и непосредственной близости от него.

Одним из показателей реакции растений на изменение факторов внешней среды, степени их адаптации к новым экологическим условиям является содержание хлорофиллов и каротиноидов – главных фоторецепторов фотосинтезирующей клетки. Количественное определение каротиноидов возможно спектрофотометрическим методом по центрам поглощения при длине волны 440,5 нм [3]

В таблице представлены данные суммарного содержания каротиноидов в пересчете на сухую массу листьев и хвои.

Таблица [3] - Содержание каротиноидов, мг/г сухой массы

Время сбора проб	<i>Rhytidium rugosum</i> (Hedw.) Kindb	<i>Polypodium vulgare</i> L.	<i>Vaccinium vitis idaea</i> L.	<i>Picea obovata</i> Ledeb.	<i>Abies sibirica</i> Ledeb.	<i>Pinus sylvestris</i> L	<i>Pinus sibirica</i> Du Tour.
10.2010	0,16±0,004	0,22±0,002	0,31±0,02	0,24±0,004	0,22±0,0034	0,21±0,003	0,16±0,004
12.2010	0,08±0,0	0,20±0,001	0,26±0,01	0,29±0,02	0,29±0,019	0,31±0,01	0,25±0,0
03.2011	0,13±0,001	0,21±0,003	0,27±0,01	0,25±0,02	0,25±0,02	0,25±0,01	0,21±0,01
10.2011	0,11±0,001	0,33±0,01	0,56±0,06	0,33±0,03	0,33±0,03	0,35±0,01	0,29±0,01
12.2011	0,11±0,0	0,15±0,001	0,33±0,03	0,36±0,02	0,38±0,02	0,37±0,01	0,33±0,01
03.2012	0,10±0,0	0,15±0,01	0,32±0,02	0,34±0,01	0,34±0,01	0,36±0,01	0,32±0,02
06.2012	0,15±0,004	0,24±0,002	0,60±0,01	0,28±0,02	0,29±0,019	0,28±0,02	0,25±0,01

Как видно из таблицы, у растений, зимующих под снегом, с наступлением зимнего периода содержание каротиноидов снижается, а в осенне-весенний период увеличивается. Как следует из полученных результатов, наблюдается тенденция накопления хлорофиллов в теплые месяцы и их снижение в зимний период года. Содержание хлорофиллов в весеннее время несколько увеличивается, что связано с началом к подготовке к вегетативному периоду. Накопление хлорофиллов в летние и осенние месяцы объясняется тем, что в это время активно протекают процессы фотосинтеза, ростовые процессы в конце лета замедляются, и содержание хлорофиллов на единицу массы фотосинтезирующих органов увеличивается, этот период продолжается до появления отрицательных температур.

В данной работе [3] также было рассмотрено содержание каротиноидов по кроне. Каротина в хвое кедра, ели и пихты из верхней части кроны несколько больше, чем из средней и нижней. Эта разница составляет у кедровой сосны 9%, у ели 11,3 и у пихты 7,8%. Кроме того больше всего содержится каротина в хвое, находящейся на южной стороне кроны, меньше — на восточной и западной и еще меньше — на северной. Представленный аналитический обзор показывает помимо возможности использования хвои как источника биологически-активных веществ, так и перспективу использования количественного определения каротиноидов в древесной зелени в качестве анализатора загрязненности окружающей среды.

Литература

- [1] Н.В. Пахарькова, И.Г. Гетте, Е.Б. Андреева, И.В. Масенцова. Сезонные изменения пигментного состава растений разных систематических групп на территории заповедника «Столбы» // Вестник КрасГАУ. 2014. №8. С.139-143.
- [2] Каротиноиды и их значение в живой природе и для человека [Электронный ресурс].- URL :<http://provisor.com.ua/archive/1999/N6/karot.php> (дата обращения 01.10.19)
- [3] М.С.Титова. Сравнительный анализ накопления каротиноидов в хвое // Тихоокеанский медицинский журнал. 2014. № 2. С. 48-50.

Электродвижущая сила в клетках сердечно-сосудистой системы: исследования и перспективы

Михайлов А.Д.

СПбГПМУ, Санкт-Петербург, 194100, ул. Литовская, 2

эл. почта: marhall2000@mail.ru

Целью данной работы является проведение аналитического обзора литературы, связанной с рассмотрением наличия и возможности использования электродвижущей силы (ЭДС) в клетках сердечно-сосудистой системы. Воздействие электромагнитных полей (ЭМП) и ЭДС на микроциркуляцию крови уже долгое время является предметом изучения многих ученых.

Согласно части публикаций и экспериментов, под воздействием магнитного поля движение крови в сосудах замедляется, возрастает ее вязкость [2], другая часть говорит об уменьшении плотности и усилении кровотока [1], в третьей утверждается, что воздействия на движение крови не происходит [3].

В опытах над крысами при воздействии импульсного магнитного тока импульсами длительностью 1 мс, напряженностью 2500 кА/м, частотой 189 Гц наблюдалось увеличение вязкости крови до 51 %. А при постоянном магнитном поле 10 мТл у крыс наблюдали увеличение кровотока от 15 до 45 %, при 0,25 Тл у кроликов — от 10 до 40 %. Снижение кровотока также наблюдалось у человека при воздействии постоянным магнитным полем 400 мТл.

Однако для доказательства возможности различных гипотез необходимо в результате модельных и лабораторных исследований решить ряд задач:

1. Обнаружить возможность протекания тока по спиралевидным гладким мышечным волокнам.

2. Определить заряды частиц крови человека в средних кровеносных сосудах.

3. Вычислить значение индукции и самоиндукции и величину магнитного поля, возникающего в сосуде.

4. Доказать наличие вышеобозначенных электродвижущих сил.

В случае состоятельности данной гипотезы необходимо:

— разработать модель движения и движущих сил крови в кровеносных сосудах;

— провести вычислительные эксперименты;

— разработать способы искусственной стимуляции движения крови по сосудам при помощи электродвижущей силы (ЭДС).

При условии решения этих задач станет возможным создание приборов для стимуляции движения крови в организме человека и регуляции артериального давления.

Литература

[1] *Smith T., Wong-Gibbons D, Maulsby J.* Microcirculatory effects of pulsed electromagnetic fields // *Orthop. Res.* 2004. № 22. P. 80–84.

[2] *Ueno S., Lövsund P., Oberg P.* Effects of alternating magnetic fields and low frequency electric currents on human skin blood flow // *Med. Biol. Eng. Comput.* 1986. № 24. P. 57–61.

[3] *Extremely low frequency pulsed electromagnetic field designed for antinociception does not affect microvascular responsiveness to the vasodilator acetylcholine / C. J. McKay, M. Corbacio, K. Tyml et al.* // *Bioelectromagnetics.* 2009. № 16. P. 138–145.

О факторах, влияющих на фазообразование при получении оксида алюминия методом растворного горения

Михайлова А.А., Павлова Е.А.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: anasteysya585@yandex.ru

Нано оксид алюминия — перспективный материал для керамической промышленности и производства резинотехнических изделий, находит применение в производстве катализаторов, аналитических реагентов, служит компонентом при получении кристаллов, необходимых для работы лазеров и др.

Одним из перспективных методов его получения является синтез в реакциях горения, известный за рубежом как solution combustion synthesis (SCS). В водный раствор нитратов металлов добавляют водорастворимое органическое топливо и нагревают до образования ксерогеля, который при достижении определенной температуры самовозгорается.

Интенсивное газовыделение, сопровождающее метод растворного горения вследствие протекания при синтезе окислительно-восстановительной реакции, способствует быстрому получению твердофазных оксидных продуктов с высокой степенью пористости. Структура и свойства продуктов, полученных этим методом растворного горения, зависят от многих факторов, в том числе, от соотношения окислитель/восстановитель, от температуры синтеза, от природы топлива и др. Метод SCS позволяет быстро и эффективно получать наноразмерные высокоактивные прекурсоры для сложных оксидных соединений [1, 2].

На формирование наноразмерного оксида алюминия, полученного методом SCS, оказывает влияние большое количество факторов, определяющем из которых является механизм взаимодействия компонентов в процессе горения, количество выделяемых газов и, следовательно, тип топлива и его молярное соотношение к нитрат ионами.

В проведенном исследовании синтез наноразмерного оксида алюминия проводили методом глицин-нитратного синтеза (ГНС). Расчет исходных прекурсоров ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$) проводили согласно окислительно-восстановительной реакции. Были получены образцы с соотношением окислителя к восстановителю (Т/Н): 1; 0,8; 0,6; 1,2, т.е. при стехиометрическом соотношении, а также при избытке и недостатке топлива. Элементный анализ, проведенный на EDX-8000, производство «Шимадзу» (Япония) показал, что в условиях недостатка топлива содержание оксида алюминия в образе $\text{T/N} = 0,6$ составило 92,37%; при стехиометрическом соотношении — 94,3%, а $\text{T/N} = 1,2$ — 96,5%. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что окислительно-восстановительная реакция происходит в режиме «тлеющего горения» и на количество продукта оказывает влияние температура в зоне реакции. В области избытка окислителя горение связано с неполным разложением нитрата алюминия, а в области избытка восстановителя — с неполным окислением глицина, что должно приводить к формированию N_2 (согласно реакции), но и других продуктов: CO , NO , N_2O [3].

Анализ дифрактограмм показал, что при соотношении восстановителя к окислителю 0,8; 1; 1,2 на всех рентгенограммах было идентифицирована только одна кристаллическая фаза — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ромбоэдрической кристаллической решеткой, если же соотношение $\text{T/N} = 0,6$, то образец имеет аморфную структуру.

В литературе [4] имеются сведения о влиянии условий формирования геля на скорость горения, поэтому было интересно оценить влияние времени формирования гелей на характеристики процесса горения. Приготовление гелей проходило при одинаковых условиях: для приготовления 4 грамм продукта проводили расчет навесок, которые растворяли в 30 мл дистиллированной воды, выпариванию гелей и проведению реакции

приступали через 0, 2, 18 часов. Было установлено, что при температуре 25⁰С время выстаивания геля не оказывает существенного влияния. Данный вывод был подтвержден методом РФА.

Таким образом, в результате исследования было подтверждено, что на характер фазообразования, структуру и несомненно размер частиц, будет оказывать влияние характер горения, а, следовательно, соотношение окислителя к восстановителю, а также отсутствием влияния времени на формирование гелей (25⁰С).

Литература

- [1] Мешанов, А. Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А. Г. Мешанов // Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
- [2] Мясоедов, Б. Ф. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез завоевывает мир / Б. Ф. Мясоедов, А. Э. Григорян // ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. – 2008 – Том 78. – № 6. – С. 549-558
- [3] Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Учеб. Пособие. / Под научной редакцией В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение. – 2007. – 471 с.
- [4] Вихарев Александр Александрович. Получение и модифицирование состава и свойств наноразмерного анодного оксида алюминия: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01: Барнаул, 2005 127 с.

Синтез никелевого катализатора на основе наноразмерного оксида алюминия

Набатова А.С.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: anastasia.nabatova@yandex.ru

Анализ современных тенденций в материаловедении показывает, что особый интерес вызывают работы по созданию наноструктур. Синтез нанопорошков с высокой удельной поверхностью представляет интерес с позиции их каталитической активности. Одним из современных методов получения высокоэффективных катализаторов низкотемпературного окисления CO, не содержащих в своем составе металлов платиновой группы, являются самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в том числе растворный СВС [1,2]. В основе процесса – самоподдерживающаяся экзотермическая (то есть с выделением тепла, горение) реакция взаимодействия компонентов на основе систем, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты).

Метод растворного горения позволяет направленно формировать оптимальные параметры материалов (Al_2O_3) в том числе: размерные, текстурные (удельная поверхность, распределение пор), структурные и морфологические (форма и ориентация кристаллов), химические (содержание примесей, сила поверхностных центров). Благодаря этому синтез нанопорошков оксида алюминия этим методом и условия формирования с заданными характеристиками наноразмерного оксида алюминия имеет большую перспективу в области получения Al_2O_3 как носителя катализатора [3,4].

Ранее было установлено [5], что синтез наноразмерного оксида алюминия методом горения растворов при использовании в качестве горючего глицина приводит к формированию наноразмерных порошков с различной структурой и размером частиц в зависимости от соотношения окислитель/восстановитель (G/N) [5].

В работе методом глициннитратного синтеза (ГНС) был синтезирован наноразмерный оксид алюминия при соотношении G/N = 0,6. Именно в этом случае рентгенофазовый анализ показал отсутствие кристаллических фаз в синтезируемом продукте. В то же время с помощью рентгенфлуоресцентного анализа было установлено, что содержание оксида алюминия - 96,3%, т.е. продукт находится в аморфном состоянии. Полученный при таких условиях рентгеноаморфный, наноразмерный Al_2O_3 за счет малого диаметра частиц/волокна, высокой удельной поверхности и активности, связанной с дефектностью и специфической структурой наночастиц (объем и величина пор, степень кристалличности, фазовый состав, структура и состав поверхности) целесообразно использовать в качестве носителя катализатора.

Гранулометрический анализ носителя, полученного методом ГНС и алюмоникелевого катализатора определяли методом лазерной дифракции. Был проведен гранулометрический анализ образцов носителя. Результаты представлены на рисунке 1. Хорошо заметно, что носитель имеет достаточно узкое распределение по размерам, причем преобладают частицы от 7-50 мкм (максимум – 20 мкм).

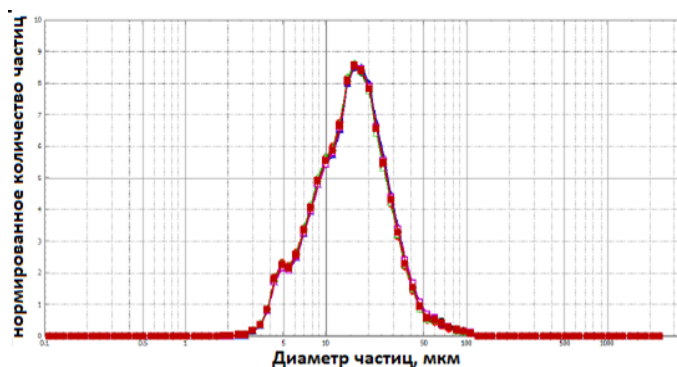


Рисунок 1- Результаты гранулометрического анализа

В настоящем исследовании была предпринята попытка получения никелевого катализатора на основе оксида алюминия методом смешения [6]. Синтезированный методом горения растворов аморфный оксид алюминия смешан с раствором никеля азотнокислого 6-водного ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), таким образом, чтобы в готовом катализаторе содержалось 7% оксида никеля, сформован в досках, провялен на воздухе 24 часа и прокален при температуре 350°C в муфельной печи в течение 4 часов. В результате был изготовлен алюмоникелевый катализатор. Элементный анализ, проведенный на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-8000 позволил установить, что содержание оксида алюминия – 91,7%, а NiO – 7,9%. Фазовый анализ полученного катализатора показал наличие следов оксида никеля, а Al_2O_3 присутствует в аморфном состоянии (рисунок 2).

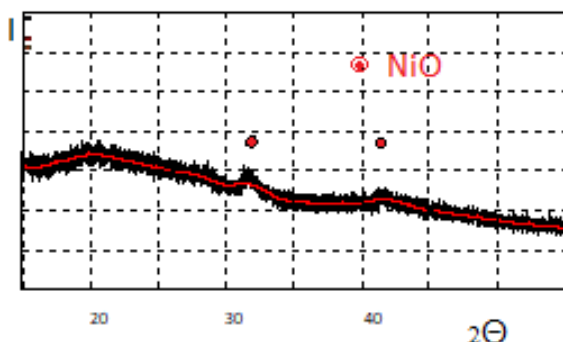


Рисунок 2 – Дифрактограмма катализатора Al_2O_3 -NiO

Был определен объем пор катализатора (по методике титрования водой), который равен $1,25 \text{ см}^3/\text{г}$.

Данные, полученные при исследовании структурных характеристик катализатора на основе наноразмерного оксида алюминия, синтезированного методом растворного горения и оксида никеля дают основания предположить хорошие каталитические свойства и возможность его использования в реакциях окисления водорода.

Литература

- [1] А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Монография. Черноголовка: ИСМАН, 1989, 91 с
- [2] А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, Твердопламенное горение, Москва: Торус Пресс, 2007, 336 с.
- [3] Sharma, A. Effect of fuel to oxidizer ration on synthesis of Alumina powder using Solution Combustion Technique-Aluminium Nitrate & Glycine combustion / A. Sharma, O. P. Modi, G. K. Gupta // Adv. Appl. Sci. Res. – Vol. 3. - №4. – 2012. – P. 2151-2158.
- [4] Azad, Abdul-Majeed. Fabrication of transparent alumina (Al_2O_3) nanofibers by electrospinning // Materials Science and Engineering: A 435 (2006): 468-473.
- [5] В.В.Азарцова, Е.А.Павлова, Д.И.Субботин. Влияние вида топлива на состав и свойства продуктов растворного горения при синтезе наноразмерного оксида алюминия. Сб. материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. Отв. ред. С.В. Макаренко, Е.И. Исаева, Р.И. Байчурин. Санкт-Петербург, 2019.
- [6] Дерюжкина, В.И. Получение катализаторов методами смешения исходных составляющих и нанесения их на пористую подложку: Метод. указания/В.И. Дерюжкина, Е.А. Власов, М.Б. Селиверстова – Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, 1988 – 32с.

Кинетика окисления халькозина кислородом в щелочном растворе глицина

Нуртазина Н.Д., Сыздыкова Л.И.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Республика Казахстан, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

эл. почта: vip_nargez_nurtazina@mail.ru

Совершенствование гидрохимических способов переработки минерального сырья, в частности низкосортных сульфидных руд, предполагает выбор эффективных, экологически безопасных реагентов для извлечения ценных компонентов из твердой фазы в раствор.

В качестве таковых реагентов для извлечения ионов меди из минералов в последнее время интерес представляют органические соединения, в частности глицин, одна из самых простых аминокислот [1]. Глицин является нетоксичным, нелетучим и по сравнению с другими аминокислотами относительно недорогим реагентом.

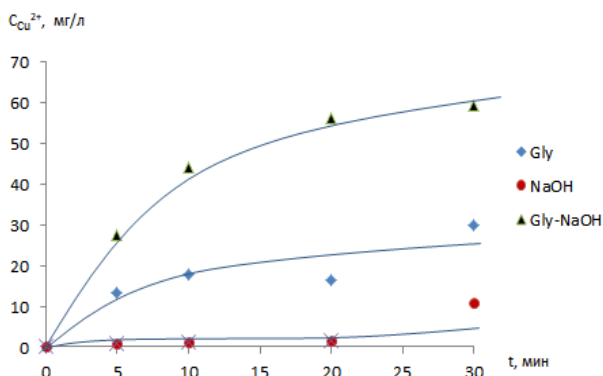
Целью настоящего исследования является изучение процесса окисления сульфидного минерала - халькозина (Cu_2S) под действием щелочной глицин-кислородной (Gly-NaOH-O_2) среды. Известно, что в щелочных условиях ($\text{pH} > 10$) глицин существует в виде глицинат-аниона ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COO}^-$), который образует стабильный комплекс с ионами Cu^{2+} [2]. Учитывая данный факт, было предположено, что реакция комплексообразования ионов Cu^{2+} с глицином способствует извлечению меди из фазы минерала в раствор.

Процесс растворения халькозина был проведен в следующих условиях: $m(\text{Cu}_2\text{S})=100$ мг, $T=298$ К, $\omega=150$ об/мин, $t=5, 10, 20, 30$ мин. В качестве растворителей были исследованы три системы: растворы NaOH , Gly , Gly-NaOH . Концентрация ионов Cu^{2+} в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре марки Shimadzu-6200.

Различными инструментальными методами, такими как элементный анализ (ЭА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгенофазовый анализ (РФА) были проанализированы образцы исходного халькозина и образцы халькозина после процесса растворения.

На рисунке представлены кинетические кривые процесса извлечения ионов Cu^{2+} из халькозина в различных растворителях. Из графика видно, что при увеличении времени процесса растворения минерала концентрация ионов Cu^{2+} в растворе увеличивается. Также можно заметить, что наиболее эффективным растворителем является Gly-NaOH по сравнению с самостоятельными растворами Gly и NaOH .

Степень извлечения ионов меди из минерала определяли как отношение извлеченной меди в раствор к исходному количеству. Данная величина была рассчитана при максимальном времени процесса ($t=30$ мин) в растворах NaOH , Gly и Gly-NaOH , которая равна 1,9%, 5,2% и 10,3 %, соответственно.



Полученные в рамках исследования данные, позволяют говорить о возможности применения щелочных растворов глицина (Gly-NaOH) в качестве реагента для извлечения ионов меди из халькозина в раствор.

Рисунок – Зависимость концентрации ионов меди в растворе от времени процесса растворения халькозина в щелочной среде в присутствии атмосферного кислорода.

Литература

- [1] Doyun Shin, Junmo Ahn, Jaeheon Lee. Kinetic study of copper leaching from chalcopyrite concentrate in alkaline glycine solution // *Hydrometallurgy*. – 2019. - № 183. – P. 71-78.
- [2] Wu H., Feng Y., Huang W., Li H., Liao S. The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold // *Hydrometallurgy*. – 2019. - № 185. – P. 111-116.
- [2] Проскурина О.В., Томкович М.В., Бачина А.К., Соколов В.В., Данилович Д.П., Панчук В.В., Семенов В.Г., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллического BiFeO_3 в гидротермальных условиях // *ЖОХ*. 2017. Т.87. №11. С.1761-1770.

Изучение состава полимерметаллического комплекса на основе медь(II) – поливиниловый спирт

Омирзакова А.Т., Амангелди А.М., Калих Д.Т., Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

эл. почта: *omirzakova.arnur@gmail.com*

Поливиниловый спирт является нетоксичным, водорастворимым, физиологически совместимым, стабильным к изменениям рН, неионным, устойчивым к деградации и высокой температуре полимером. Полимерметаллические комплексы приобретают все большее значение, поскольку имеют улучшенную термическую стабильность, твердость, каталитические свойства [1, 2]. Это привело к созданию высокоэффективных катализаторов, биомедицинских препаратов на основе органических полимеров (поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП)), которые в свою очередь могут играть роль лигандов в координационных соединениях за счет донорных атомов кислорода и азота.

Катализируемое медью окисление органических соединений привлекает значительное внимание в последние годы из-за высокой потребности в мягких и эффективных катализаторах окисления [3]. С промышленной точки зрения недорогие медные катализаторы, которые могут активировать молекулярный кислород или перекись водорода, и обладающие высокой каталитической активностью и селективностью, являются альтернативой обычным стехиометрическим методам окисления.

Нами получены результаты по изучению процесса комплексообразования в водных растворах хлорида, бромиды и ацетата меди(II) с ПВС рядом физико-химических методов (кондуктометрия, потенциометрия). Потенциометрическим и кондуктометрическим методами было изучено взаимодействие ПВС с ионами Cu^{2+} , что позволило установить составы, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов. Для систем ПВС- CuCl_2 , ПВС- CuBr_2 , ПВС- $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ оптимальным мольным соотношением компонентов является $k = 0.30-0.35; 0,25; 0,50$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава $M:L = 1:2, 1:4, 1:2$, в которых один ион металла-комплексообразователя связывается с двумя или четырьмя монозвеньями полимерного лиганда соответственно. Состав комплекса полимер- Me^{2+} подтвержден на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных реагентов. Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллического комплекса меди использован модифицированный метод Бьеррума. Были рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. Исследование поверхности синтезированных полимерметаллических комплексов меди было проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Сравнение полученных снимков свидетельствует о формировании полимерных плёнок с пористой неоднородной аморфной структурой. На основании результатов, проведённых исследований с учётом литературных данных, предложена схема образования комплекса на основе хлорида меди(II) с ПВП. Полученный комплекс был протестирован в качестве катализатора окисления желтого фосфора (P_4) в водно-органических средах.

Литература

- [1] Yu.S. Zimin, I.M. Borisov, N.S. Borisova, A.G. Mustafin. Oxidation and destruction of polyvinyl alcohol in the aqueous phase // *Int. J. Chem. Kinet.* 2013. 45. P. 821–831.
- [2] Y. Lu, Q.-M. Kong, R. Jing, X. Hu, P.-X. Zhu. Solid state oxidation of polyvinyl alcohol by hydrogen peroxide-Cu(II) // *Polymer Degradation and Stability.* 2013. 98. P. 1103-1109.
- [3] T. Punniyamurthy, L. Rout, Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds // *Coord. Chem. Rev.* 2008. 252[1-2]. P. 134–154.

Квантовохимическое моделирование реакций бензимидазол-2-тионов с хлорацетиленфосфонатом

Оскорбин А.А.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, пр. Московский, 26

эл. почта: oskorbin-a@mail.ru

Реакции бензимидазол-2-тионов с хлорацетиленфосфонатом были исследованы с помощью методов квантовой химии на примере бензимидазол-2-тиона (БИТ), 1-метилбензимидазол-2-тион (МБИТ) и 5-нитробензимидазол-2-тиона (НБИТ). Реакция модельно была разбита на два этапа. Первый этап – сближение реагентов с образованием промежуточного состояния. Второй этап – промежуточное состояние как продукт первого этапа «сворачивается» - происходит циклизация – или вступает в реакцию со второй молекулой бензимидазола и, в таком случае, происходит двойное присоединение.

Расчеты производились на теоретическом уровне B3LYP/aug-cc-pVTZ с дальнейшей оптимизацией интересующих структур на уровне MP2/aug-cc-pVTZ. Шаг сближения в каждом из этапов составлял 0,005 Å. Растворитель – ацетонитрил – учитывался в качестве континуума. Электронная структура получаемых молекулярных структур исследовалась при помощи методов естественных связывающих орбиталей (NBO) и атомов в молекуле (AIM).

Результаты расчетов представлены на рисунке и в таблице. Исходя из полученных результатов теоретически предлагается возможный механизм реакции, который в дальнейшем требует экспериментального подтверждения.

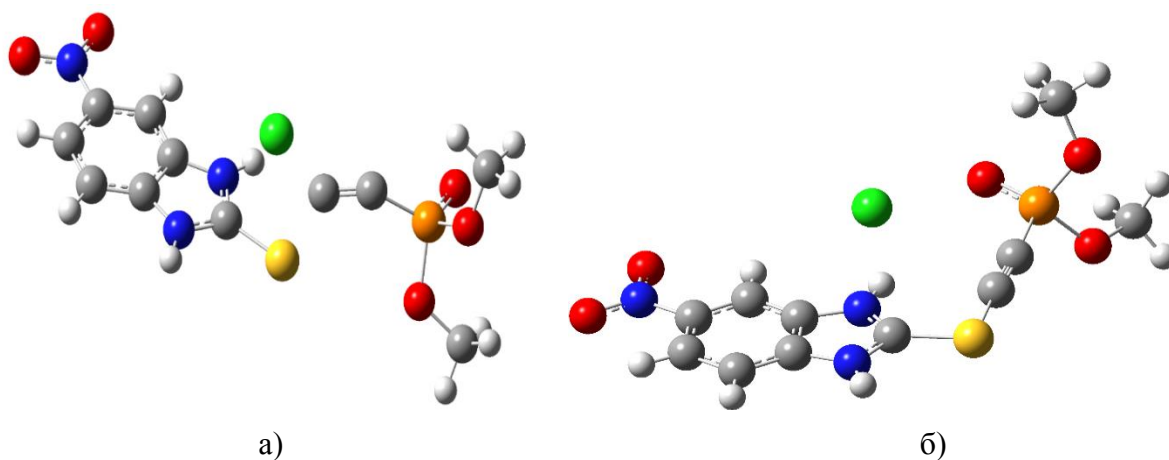


Рисунок – переходная структура (а) и продукт (б) первого этапа реакции

Таблица – значения энергий активаций по результатам расчетов

Параметр	БИТ	МБИТ	НБИТ
E_{a1} , кДж/моль	59	50	75
$E_{a2-ц}$, кДж/моль	310	200	150
$E_{a2-п}$, кДж/моль	216	265	186
$\min \sum E$, кДж/моль	275	250	225

Исследование физико-химических характеристик экстрактов шрота расторопши как энтеросорбента природного происхождения

Петрова В.А., Соколова Е.Д.

Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, 197376, профессора Попова, 14

эл.почта: petrova_valeriya_1998@mail.ru

Расторопша является одним из важнейших растительных источников флавоноидов, широко используемых в ряде фармацевтических препаратов [1], например, препарате карсил. При обработке семян расторопши для последующего производства лекарственных препаратов остается раздробленная часть, которая в дальнейшем может при определенной подготовке быть использована в качестве биологически активной добавки (БАД) [2]. Таким образом, ряд фармацевтических предприятий освоило производство шрота расторопши из местного сырья. Возможно, место произрастания исходного продукта значительным образом влияет на ряд характеристик полученного шрота; данное положение было положено в основу исследования. Оценивалось состояние водного экстракта шрота различного происхождения по следующим параметрам – электропроводность, рН раствора, поверхностное натяжение в зависимости от времени экстрагирования, массы навески и состояния фильтрата, а также адсорбционные характеристики шрота по отношению к кислотам и тяжелым металлам.

Показано, что исследованные характеристики экстрактов (в сравнении с аналогичными для дистиллированной воды) изменялись в зависимости от образцов и выбранных параметров наблюдения. Так, рН экстрактов сначала превышало рН воды, затем спадало во времени и снова повышалось после фильтрации. При этом удельная электропроводность неизменно возрастала во времени и с ростом навески шрота, практически не меняясь в фильтрате. В свою очередь поверхностное натяжение как характеристика наличия ПАВ, было значительно ниже по отношению к воде, но несколько возрастало в процессе наблюдения.

Исследования адсорбции кислоты показали не снижение, а даже некоторое возрастание концентрации, что свидетельствует не только об отсутствии адсорбции (не характерное для большинства энтеросорбентов), но и на возможное выделение некоторого количества ряда кислот из исследованного образца в течение времени контакта. Аналогичные эксперименты по адсорбции солей меди не дали результатов – концентрация растворов до и после адсорбции не изменялась.

Выводы: 1. Физико-химические характеристики образцов шрота различного происхождения отличаются; по-видимому, зависят от партии и сроков сбора, однако величина изученных параметров может служить мерой извлечения веществ различной природы, воздействующих на организм в качестве компонентов пищевой добавки.

2. Возможно использование шрота и как источника клетчатки, но для рекомендации в качестве классического энтеросорбента требуется более глубокое изучение данного БАВ.

Литература

[1] Благоразумная Н.В. Разработка методик анализа таблеток с сухими экстрактами Расторопши, Бессмертника и биомассой гриба *Fusarium Sambucinum*, покрытых пленочной оболочкой / Благоразумная Н.В., Шевченко А.М., Науменко А.Г. // научный журнал «Фундаментальные исследования». Выпуск журнала № 2 (часть 21) за 2015 год.

[2] Лечебные свойства, характеристика и правила применения шрота расторопши [Электронный ресурс] / lifegid База Знаний <https://lifegid.com/bok/2421-lechebnye-svoystva-harakteristika-i-pravila-primeneniya-shrota-rastoropshi.html>

Физико-химические свойства растворов каротинов выделенных из древесной зелени

Петрова Е.А., Демьянцева Е.Ю.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных,4

эл.почта: kateri.petrova2018@yandex.ru

Одним из актуальных направлений в химии является использование физико-химических методов исследования выделенных из древесины биологически - активных веществ. Например, каротина из древесной зелени. По химической природе каротиноиды относятся к огромному классу терпеноидов. Их углеводородная структура состоит из цепи двух или более изопренов (C₅-углеводородов). Каротиноиды относятся к тетратерпенам; они состоят из длинных ветвящихся углеводородных цепей, содержащих несколько сопряженных двойных связей, заканчивающихся на одном (g-каротин) или обоих концах (b-каротин) кольцевой циклической структурой — иононовым кольцом. В зависимости от степени поглощения каротиноиды разделяются на 2 группы: каротины и ксантофилы. Все незамещенные каротиноиды — каротины.

К общим свойствам каротиноидов можно отнести их нерастворимость в воде и хорошую растворимость во многих органических растворителях. Гидроксилсодержащие каротиноиды лучше растворяются в спиртах (метанол, этанол).

Растворы каротиноидов в органических растворителях при спектрофотометрических исследованиях дают характеристические полосы поглощения в основном в видимой области спектра, а стереоизомеры показывают их также и в ультрафиолетовой области. Это один из наиболее точных показателей, используемых при идентификации этих веществ. Характерной является также особенность каротиноидов избирательно абсорбироваться на минеральных и некоторых органических абсорбентах, что позволяет разделять их при помощи методов хроматографирования [2].

Существует несколько методов выделения каротина:

1. Экстракция - традиционный метод выделения каротиноидов из каротиноидсодержащих природных источников. Сначала сырье измельчают, затем фракцию, содержащую каротиноиды, осаждают.

2. Отделение каротина от пигментов растительного материала методом адсорбционной хроматографии.

Каротин извлекают из растительного материала 96% этиловым спиртом, затем их переводят в бензин или петролейный эфир. Фракцию пропускают через колонку с оксидом алюминия или карбонатом магния для разделения каротина (a, b, g - формы) и каротиноидных пигментов. В основе разделения пигментов лежит различная их сорбционная способность [1].

Помимо того, что выделение каротина является актуальной проблемой, так же встает вопрос о дальнейшем более эффективном использовании каротинов, которое возможно путем регулирования физико-химических свойств экстрагированных каротинов. Анализ литературных источников показал недостаточное количество сведений о свойствах каротинов необходимых для разработки новых технологий в использовании данных веществ.

В работе проведены систематические коллоидно-химические исследования каротиноидов в различных растворителях. По результатам работы проведен сравнительный анализ эффективности выделения каротинов в зависимости от растворителя, показаны преимущества и недостатки выбранных экстрагентов. Кроме того для последующего эффективного использования каротинов предложена гидрофилизация

гидрофобных каротинов путем инкапсулирования их в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ.

Литература

- [1] Образовательная Публичная Библиотека [Электронный ресурс].-URL: <http://poteme.com.ua/khimiya/biologicheskaya-khimiya/1075-vydelenie-karotina-iz-rastitelnogo-ateriala-metodom-adsorbcionnoj-xromatografii.html> (дата обращения 01.10.19)
- [2] Каротиноиды и их значение в живой природе и для человека [Электронный ресурс].- URL :<http://provisor.com.ua/archive/1999/N6/karot.php> (дата обращения 01.10.19)
- [3] Способ экстракции каротиноидов из каротиноидсодержащего природного источника [Электронный ресурс].- URL:<http://www.freepatent.ru/patents/2111991> (дата обращения 01.10.19).

Синтез купрата висмута методом глициннитратного синтеза

Подобедова И.М.

СПбГТИ(ТУ), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

эл. почта: innesa675@gmail.com

Получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании техники нового поколения. Значительное внимание уделяется нанокристаллическим материалам, которые с одной стороны характеризуются уменьшением размера кристаллитов и проявлением веществ в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов, что обусловлено проявлением квантовых эффектов [1,2].

В последние годы большое количество исследований посвящено получению наноразмерных материалов с помощью метода СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза), частным случаем которого является метод растворного горения. Получение наноразмерных оксидов и сложных соединений методом растворного горения является актуальной задачей и необходим индивидуальный подход в каждом случае. Синтез наноматериалов методом растворного горения представляет собой сложный и многопараметровый процесс, из этого следует также различные варианты управления этим процессом.

Большой интерес представляет изучение способов получения и физико-химических характеристик сложнооксидных висмутсодержащих электролитов в наноразмерном состоянии. Перспективным соединением в этом отношении является купрат висмута. Из-за хороших значений кислородно-ионной проводимости, особенно при допировании различными элементами смешанный оксид Bi_2CuO_4 - уникальное соединение [3,4].

В работе была исследована возможность получения купрата висмута методом растворного горения. В качестве исходных компонентов использовали растворы нитратов меди и висмута ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и качестве топлива - глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$). Соотношение компонентов окислитель к восстановителю (G/T) рассчитывали по уравнению (1) при стехиометрическом соотношении, а также при избытке и недостатке топлива:

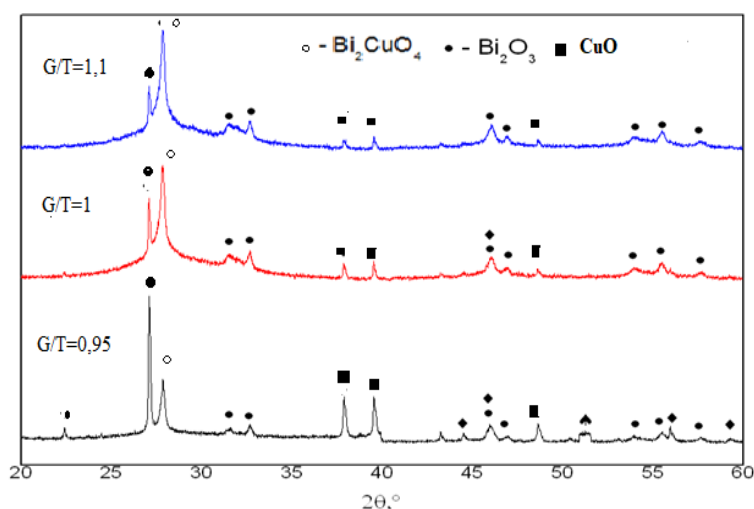
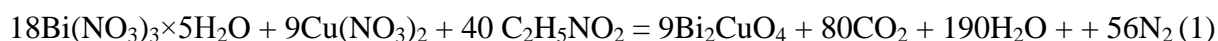


Рисунок 1 Диффрактограммы образцов, синтезированных методом растворного горения при соотношении G/T 0,95; 1; 1,1.

Фазообразование изучали с помощью РФА на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab. Результаты представлены на рисунке 1.

Анализ дифрактограмм позволил установить, что в результате синтеза, как при избытке так и при недостатке глицина купрат меди только начинает кристаллизоваться, причем его количество несколько увеличивается с увеличением содержания топлива. Основная фаза, присутствующая в образцах, представлена оксидом висмута в тетрагональной модификации и следами оксида меди с кубической структурой.

В результате проведенного исследования установлено, что при использовании в качестве топлива глицина получить купрат висмута в данных условиях не удалось. Однако, можно предположить, что при регулировании параметров синтеза (вид топлива, его количество, формирование геля) получение Bi_2CuO_4 методом растворного горения возможно.

Литература

- [1.] А.Г. Мержанов. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы». Физическая химия. / А.Г. Мержанов М. «Химия» 1983 г.
- [2.] Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов; Черноголовка, 2003. - 368 стр.
- [3.] Lyskov N.V. Transport Properties of $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramic Composites / N.V. Lyskov; 2004. V. 166/1–2, P. 207–212.
- [4.] Каргин Ю.Ф. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. / Ю.Ф. Каргин [и др.] ИОНХ, М. (2004). 316 с.

Влияние продолжительности процесса отверждения композиции на механические свойства эпоксидных пен

Полякова Ю.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: yuliapolyakovavr@gmail.com

Эпоксидные смолы имеют ряд таких преимуществ, как низкая влагопроницаемость, малая усадка, а также высокая прочность и устойчивость к износу. Вследствие этого пеноматериалы на основе эпоксидных смол характеризуются хорошей адгезией, низкой водопоглощаемостью, стабильностью размеров, устойчивы к действию агрессивных сред.

Кафедра химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) проводит исследования в области получения новых и модификации существующих пеноматериалов конструкционного назначения. Целью настоящей работы является рассмотрение влияния продолжительности процесса отверждения на механические свойства получаемых пеноэпоксидов.

Для получения пеноматериалов эпоксидную смолу комнатной температуры смешивали с другими компонентами в соответствии с разработанной рецептурой. Реактивы взвешивались на лабораторных весах, работающих с точностью до 0,001 г. Первоначально смешивали смолу, ПАВ и отвердитель в течение 5-х минут и выдерживались в течение 10, 15, 20, 25, 30, 40 и 50 минут при комнатной температуре. Затем вводили пенообразователь, и композиция повторно перемешивалась.

Испытания на определение разрушающего напряжения при сжатии проводились по ГОСТ 23206-2017 на машине Shimadzu AG-X Plus при скорости нагружения 10 мм/мин. Для испытания использовали образцы кубической формы с ровной поверхностью и длиной ребра $30 \pm 0,3$ мм.

Стабильное качество пены и улучшенные механические свойства обеспечиваются благодаря контролируемому размеру пор. Вспененные образцы, полученные путем увеличения времени между смешением смолы, содержащей отвердитель и ПАВ, с пенообразователем, характеризуются различными механическими свойствами. Во время испытания на сжатие ни один из образцов не разрушался, однако испытание заканчивалось при 10% от номинальной деформации. Результаты испытаний показаны в таблице.

Таблица - Механические испытания образцов, полученных путем увеличения времени между смешением смолы, содержащей отвердитель и ПАВ, с пенообразователем

Время выдержки, мин	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение (сжатие), МПа
10	173	1,63
15	245	3,17
20	298	3,32
25	341	6,67
30	372	5,24
40	419	8,80
50	461	12

Из собранных данных можно выделить то, что кажущаяся плотность пены оказывает сильное влияние на результирующие механические свойства. Основными факторами, регулирующими процесс вспенивания, являются температура смолы, на которую непосредственно влияет тепло экзотермической реакции, протекающей при ее отверждении, и количество введенного пенообразователя. Как показал эксперимент, при увеличении в 4 раза количества, вводимого газообразователя, кажущаяся плотность снижается до 86 кг/м³ при выдержке 20 минут, однако при этом сильно ухудшаются физико-механические свойства (разрушающее напряжение – 0,26 МПа).

Свойства микроалмазов, полученных при высоком давлении и температуре без металла-катализатора

Прилежаев К.С.¹, Шахов Ф.М.²

¹СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл. почта: kirill.prilezhaev@gmail.com

Несмотря на то что технология получения синтетических алмазов известна уже более полувека, внедряются всё более совершенные способы его производства, позволяющие улучшить физические, химические и эксплуатационные свойства. Один из таких способом разработан на базе лаборатории физики кластерных структур Физико-Технического Института имени А.Ф. Иоффе

При давлении 7 ГПа и температуре ~1350 °С из графита с добавлением алюминия, но без металла-катализатора по ранее отработанной методике [1] синтезированы алмазы.

Методом рентгеновской дифракции доказан факт получения алмаза и определены параметры решетки алмаза, область когерентного рассеяния рентгеновских лучей и упругие напряжения решетки. Методом ИК-спектроскопии исследованы азотные дефекты структуры. Морфология кристаллов изучена методом сканирующей электронной микроскопии.

Предполагаемый механизм синтеза алмазов – растворение графита в сверхкритической жидкости с образованием маломолекулярных соединений, таких как CO₂ и CH₄ в промежуточных стадиях в области термодинамической стабильности алмаза [2].

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант 18-29-19039) «Создание материалов на основе детонационных наноалмазов для нейтронной физики и технологии».

Литература

[1] F.M. Shakhov, A.M. Abyzov, K. Takai. Boron doped diamond synthesized from detonation nanodiamond in a C-O-H fluid at high pressure and high temperature. J. Solid State Chem. 256 (2017) 72-92.

[2] M.D.S. Kumar, M. Akaishi, S. Yamaoka, Formation of diamond from supercritical H₂O-CO₂ fluid at high pressure and high temperature, J. Cryst. Growth 213 (2000) 203–206.

Процессы самоорганизации органических веществ древесины в водно-щелочных растворах

Прманова Ж.К., Демьянцева Е.Ю., Смит Р.А.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4

эл. почта: zh.prmanova@mail.ru

При производстве целлюлозы помимо получения основного продукта происходит выделение технологических щелоков. При дальнейшей переработке которого получается сульфатное мыло, являющееся сырьем для производства ценных лесохимических продуктов. При сульфатном варочном процессе неомыляемые вещества переходят в раствор, смоляные и жирные кислоты омыляются и в виде натриевых солей вместе с нейтральными веществами переходят в черный щелок. Образовавшийся раствор представляет собой сульфатное мыло. В процессе упаривания черного щелока и при его отстаивании всплывает фракция веществ низкой плотности и частично нерастворимых в воде, в которых смолистые вещества находятся как в молекулярно-растворимом состоянии, так и в виде мицеллярных агрегатов, т.е. в состоянии коллоидного раствора [1].

Переработанное в талловое масло сульфатное мыло представляет собой смесь высших жирных кислот, смоляных кислот и нейтральных веществ. Талловое масло сушат и подвергают ректификации, получая фракции жирных кислот, талловой канифоли и таллового пека [2]. Малая изученность мицеллярной структуры и коллоидно-химических закономерностей поведения таллового масла не позволяет разработать более совершенную технологию получения талловых продуктов.

В данной работе было исследованы водно-щелочные растворы таллового масла и смеси его с додецилсульфатом натрия в разных соотношениях, их способность к процессу мицеллообразования и к адсорбции [3]. Критические концентрации мицеллообразования индивидуальных веществ и их смеси были определены методом отрыва кольца Дю-Нуи. При соотношениях 20:80 и 80:20 наблюдается синергизм, в остальных соотношениях антагонизм в процессе мицеллообразования. В бинарной смеси наблюдается отклонение от идеального состояния адсорбционного слоя намного сильнее, чем в растворах индивидуальных веществ. Это свидетельствует о повышении роли межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое, следовательно, снижается и время адсорбции.

На основании изотерм поверхностного натяжения индивидуальных веществ и бинарных растворов определены площади молекул исследованных веществ. Показана роль таллового масла в процессе адсорбции.

Литература

- [1] М.В. Труфанова, С.Б.Селянина, Н.И. Афанасьев. Влияние лигнина ели на мицеллообразующую способность поверхностно-активных веществ растительного происхождения // Химия растительного сырья.-2007. С. 27-32
- [2] Г.С.Фкимова, А.В.Курзин, О.С.Павлова, А.Н. Евдокимов. Химия и технология компонентов сульфатного мыла.-2014. С. 5-6
- [3] Русанов А. И., Щёкин А. К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: Монография. 2-е изд., доп. 2016. 612 с.

Современные проблемы выделения сульфатного мыла из отработанных щелоков

Пугаев В.С., Андранович О.С., Демьянцева Е.Ю.

СПбГУПТД ВШТЭ, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 4.

эл. почта: vitya.pugaev@yandex.ru

Получение основного продукта в целлюлозно-бумажном производстве сопровождается образованием большого количества побочных продуктов, находящихся в растворенном состоянии в отработанных щелоках. С одной стороны черный щелок является отходом производства и используется в качестве топлива. С другой стороны он может служить сырьем для получения ценных вторичных продуктов, таких как скипидарные и талловые продукты, лигнин, сырое сульфатное мыло и др. [1]. Сульфатное мыло - смесь, состоящая из приблизительно равных количеств натриевых солей смоляных и жирных кислот и сравнительно меньшего количества окисленных и неомыляемых веществ. Также оно является источником нейтральных веществ: фитостерина, биологических активных веществ (стеринов в случае хвойного мыла или бетулина и сквалена в случае лиственных пород). Такие вещества применяют в качестве эмульгаторов, диспергаторов и компонентов лекарственных препаратов различного спектра действия и др. Частично сульфатное мыло используется без дальнейшей переработки в качестве флотореагента при обогащении руд или смазочно-охлаждающей жидкости при металлообработке [2]. Для извлечения мыла из отработанных сульфатных щелоков в настоящее время применяется лишь метод отстаивания. Процесс выделения сульфатного мыла зависит от плотности черного щелока и продолжительность его отстаивания. Существуют некоторые малоэффективные способы интенсификации выделения сульфатного мыла из черного щелока [3]: (а) добавка электролитов к черным щелокам (интенсификация мыла происходит за счет процесса коагуляции путем введения электролитов в черный щелок); (б) использование добавок в черный щелок органических веществ (пропан, бутан); (в) использование солей первичных алифатических аминов (введение в черный щелок добавки поверхностно-активных веществ); (г) окисление черных щелоков (проводится с целью снижения потерь серы с увеличением выхода сульфатного мыла).

Их низкая эффективность связана с тем, что в основном происходит выделение только грубодисперсной фракции мыла, при этом коллоидно- и молекулярно- растворенные части остаются в растворе. Для эффективности извлечения сульфатного мыла необходимо заменить стадии концентрирования и упаривания черных щелоков увеличением коллоидной и грубодисперсной части растворов сульфатного мыла, путем введения композиционных составов на основе амфифильных соединений, способствующих деэмульгированию и агрегации частиц мыл. Это позволит сделать процесс извлечения вторичного продукта энергосберегающим и безотходным.

Литература

- [1] Б.Д. Богомолов. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков: учеб.пособие для вузов /Б.Д. Богомолов, С.А. Сапотницкий и др..-М.: «Лесная промышленность».-1989.- 360с.
- [2] С.Б.Селянина. Совершенствование технологии переработки экстрактивных смолистых веществ сульфатного черного щелока: Автореф. Дис.канд. техн. Наук. – Архангельск. – 1998. – 18 с.
- [3] Труфанова М.В., Селянина С.Б., Афанасьев Н.И. Влияние сульфатного лигнина ели на коллоидно-химические свойства смесей основных компонентов сульфатного мыла // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 23-26.

Технология омоноличивания полигонного фильтрата полигона ТКО

Рагузина Н.Н., Логинов С.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, 26

эл. почта: tacha-888@mail.ru

Полигонный фильтрат (ПФ) образуется в результате взаимодействия проникающих в тело полигона атмосферных осадков и твердых коммунальных отходов (ТКО), а так же продуктами их разложения. Ежегодно в среднестатистическом российском регионе образуется более 100 тысяч тонн отходов [1]. ПФ является чрезвычайно опасной субстанцией, может категорироваться как отход 1 класса опасности, без очистки не может сбрасываться в открытые водоемы или системы приема городского водоканала. В Российской Федерации регламентируется контроль за состоянием грунтовых вод ниже и выше полигона (на расстоянии 50-100 м), при содержании загрязняющих веществ выше уровня ПДК должны приниматься меры по ограничению поступления токсичных веществ.

Наиболее перспективным методом обезвреживания полигонного фильтрата считается омоноличивание (литификация) - процесс превращения рыхлых осадков в твердые. Так как, в результате обезвреживания получают грунт, который рекомендуется для использования при консервации полигона. Из-за невысокого коэффициента фильтрации, следовательно, низкой эмиссии загрязняющих веществ. В результате исследований предложена технологическая схема литификации ПФ с помощью зольно-известковых составов, отраженная на рисунке 1.

В качестве вяжущих материалов для литификации ПФ опробовано применение зол с различными функциональными добавками:

- зола от сжигания сланцев Золест-Бет
- зола уноса обжига известняка (Пикалево)

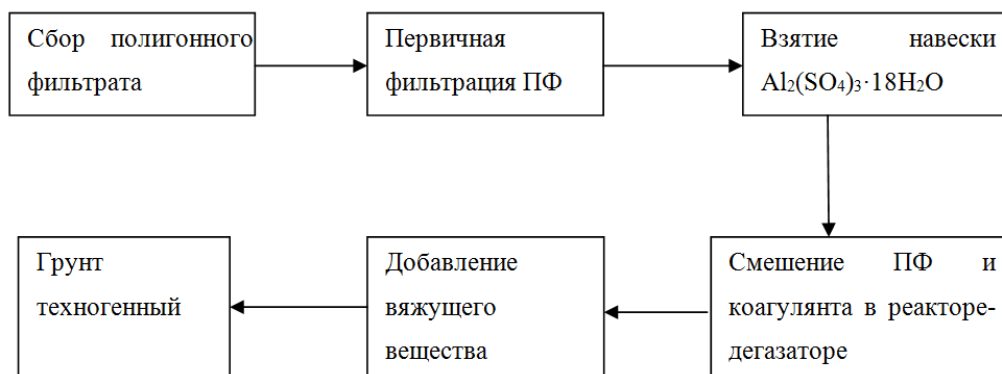


Рисунок 1 – Технологическая схема литификации полигонного фильтрата

Наилучшие результаты показаны при использовании в качестве вяжущих смесей Пикалевской золы уноса или негашеной извести с молотым порошкообразным стеклом в оптимизированных пропорциях.

Литература

[1] Логинов, С.В. О базовой концепции комплексного использования отходов производства и потребления в регионе/ С.В. Логинов, Г.И. Цуцкарева // Рециклинг отходов – СПб, 2014.- №5 (53) - С. 2-6.

Исследование физико–химических свойств полимерметаллического комплекса хлорид медь(II) – полиэтиленгликоль

Салхай А.К., Смагулова И.А., Омирзакова А.Т., Амангелди А.М., Калих Д.Т.,
Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н.

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

эл. почта: asemsk_07@mail.ru, asemsk_07@mail.ru

Процессы комплексообразования с участием высокомолекулярных соединений постоянно привлекают внимание специалистов в области полимерной и физической химии, биологии, медицины. Координационные соединения широко используются во многих отраслях химической промышленности: в гидрометаллургии для извлечения и концентрирования ионов редких и благородных металлов, в процессах ионного обмена – в почвах, для создания высокоэффективных полимерметаллических катализаторов [1,2]. Катализаторы на основе полимерметаллических комплексов объединяют в себе свойства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов, то есть характеризуются высокой селективностью, активностью, стабильностью, мягкими условиями функционирования [3].

Для выяснения роли и механизма каталитического действия полимерметаллического комплекса (ПМК), входящих в состав активных центров, важно знать их структуру, состав, устойчивость и термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Для этого применялись традиционные методы исследования, такие как потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, а также как ИК–спектроскопия и СЭМ.

Потенциометрическими и кондуктометрическими методами было изучен процесс комплексообразования ПЭГ (полиэтиленгликоль) с хлоридом меди(II). Были установлены состав, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллического комплекса. Для системы ПЭГ–Cu²⁺ оптимальным мольным соотношением компонентов является $k=0,50$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц $Me:L = 1:2$, в которых один ион металла – комплексообразователя связывается с двумя моновенъями полимерного лиганда. Состав комплекса полимер – Me²⁺ подтвержден на основании зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных реагентов.

Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллического комплекса меди был использован модифицированный метод Бьеррума. Расчетные данные подтверждают образование ПМК в соотношении 1:2 в системе ПЭГ–Cu²⁺. Для более детального понимания процесса комплексообразования высокомолекулярного лиганда с ионами меди были рассмотрены наблюдаемые при этом изменения важных термодинамических параметров, таких как энергия Гиббса, энтальпия и энтропия этих процессов.

Синтезированный полимерметаллический комплекс меди с ПЭГ был протестирован в качестве катализатора в реакции окисления жёлтого фосфора в водных и спиртовых средах в мягких условиях.

Литература

- [1] Д.Н. Харитонов, Е.Н. Голубева, В.И. Пергушов. Имобилизованные комплексы хлорида меди (II) с триэтелентетраминоном как катализаторы реакции метатезиса связи C–Cl // Кинетика и катализ. 2001. 42[5]. С. 741-748.
- [2] Е.Е. Ергожин, Е.Ж. Менлигазиев. Полифункциональные ионообменники. Алма–Ата: Наука, 1986. 300 с.
- [3] Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина, С.Е. Кудайбергенов. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма–Ата: Наука, 1982. 192 с.

Особенности формирования нанокристаллов PrFeO₃ в условиях растворного горения

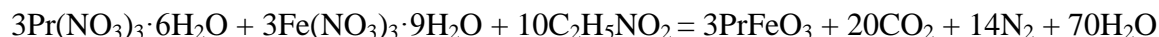
Сероглазова А.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-кт, 26

e-mail: annaseroglazova@yandex.ru

Повышенный интерес к получению и исследованию нанокристаллического ортоферрита празеодима (PrFeO₃) связан с перспективой его использования в области микроэлектроники ввиду высокой диэлектрической проницаемости и низких диэлектрических потерь в совокупности с ферромагнитным поведением. Эти характеристики наиболее важны в случае применения PrFeO₃ в качестве материала для оптических изоляторов, оптических переключателей, запоминающих элементов, газовых датчиков и других устройств. Ортоферрит празеодима имеет перовскитоподобное строение и кристаллизуется в ромбической структуре с пространственной группой *Pbnm*. Поскольку оптические и магнитные свойства PrFeO₃ зависят от взаимного расположения кислородных октаэдров [FeO₆] в соответствующей структуре, то его оптическое и магнитное поведение может быть изменено на стадии синтеза вещества за счет вращения и искажения октаэдров указанных структурных элементов. Таким образом, разработка методики синтеза ортоферрита празеодима и анализ влияния условий его получения на функциональные свойства является важной и актуальной задачей.

Синтез PrFeO₃ в данной работе проводился методом глицин-нитратного растворного горения с использованием различных окислительно-восстановительных соотношений. В качестве окислителя выступали нитрат группы нитратов соответствующих металлов (Pr(NO₃)₃ и Fe(NO₃)₃), а в качестве восстановителя (топлива) – глицин (C₂H₅NO₂). Навески веществ были рассчитаны по уравнению реакции:



Исследование продуктов синтеза проводилось при помощи комплекса физико-химических методов анализа – рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), порошковой рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В результате исследования методом РСМА показано, что химический состав всех полученных образцов соответствует ортоферриту празеодима с учетом погрешности метода определения. По данным рентгеновской дифракции установлено, что во всех образцах присутствует только одна кристаллическая фаза – ортоферрит празеодима с ромбической структурой. Показано, что средний размер кристаллитов PrFeO₃ составляет от 20 до 60 нм в зависимости от глицин-нитратного соотношения. По результатам СЭМ, полученные нанопорошки имеют пористую пенообразную морфологию, которая мало зависит от условий синтеза. Таким образом, в данной работе была показана принципиальная возможность получения однофазного нанокристаллического ортоферрита празеодима с ромбической структурой.

Каталитические свойства комплексов медь-поливинилпирролидон в реакциях окислительного P-O сочетания жёлтого фосфора с бутанолом

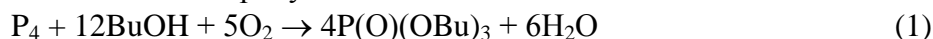
Смагулова И.А., Салхай А.К., Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С.

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, 050040, пр. аль-Фараби, 71

эл. почта: dnakbayeva@inbox.ru, ne_skaju_mail@mail.ru

Известные способы синтеза эфиров фосфорных кислот основаны на реакциях алкоголиза хлорсодержащих соединений фосфора PCl_3 , PCl_5 , которые, в свою очередь, получают сжиганием P_4 в токе газообразного хлора или окисления P_4 газообразным Cl_2 [1, 2]. Эфиры фосфорных кислот широко применяются в качестве пластификаторов, антипиренов, растворителей, комплексообразователей, теплоносителей и эффективных экстрагентов редких и трансурановых элементов [3]. Изучение кинетических закономерностей процесса окисления жёлтого фосфора с целью получения фосфорорганических соединений (ФОС) в спиртовых растворах в кислородной среде в присутствии комплексов медь-поливинилпирролидон, ранее не проводилось. Синтез и использование комплексов меди с неионными полимерами в качестве катализаторов представляет несомненный как теоретический, так и практический интерес.

Нами разработаны научные основы окислительного разложения жёлтого фосфора (P_4) в бутанольных средах в мягких условиях ($50-70\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 1\text{ атм}$) на основе ацидокомплексов меди(II) CuX_2 ($X = Cl, Br, OAc$) и поливинилпирролидона (ПВП) с образованием трибутилфосфата в качестве конечных продуктов.



Синтезированы комплексы медь-поливинилпирролидон и установлен их состав методами кондуктометрии и потенциометрии. На основе анализа результатов потенциометрического и кондуктометрического анализа установлено образование полимерных ацидокомплексов медь(II)-ПВП, их составы, устойчивость, характеристики исследуемых реакций, которые позволили выявить оптимальные условия синтеза ПМК. ИК-спектроскопия и СЭМ позволили подтвердить координацию полимерного лиганда ПВП в комплексах и изучить морфологию и особенности их поверхности. Изучено влияние концентраций реагентов (катализатора, жёлтого фосфора, кислорода) и температуры на скорость реакций. Обнаружена каталитическая активность катализаторов и промотирующее действие ПВП на скорость окисления жёлтого фосфора кислородом в бутанольно-пиридиновых растворах до эфиров кислот фосфора. Промотирующее влияние ПВП на реакцию окислительного бутоксилирования P_4 сказывается не на природе конечных продуктов, а на конверсии жёлтого фосфора и продолжительности эксперимента. Максимальная скорость поглощения кислорода наблюдается при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{O_2} = 1\text{ атм}$ при мольном соотношении реагентов $[Cu(ПВП)_3(OAc)_2]:[P_4] = 1:1$. Основным продуктом реакции в большинстве опытов является трибутилфосфит (62-96%), а дибутилфосфит (3-17%) и трибутилфосфат (2-30%) образуются с меньшими выходами. Максимальная производительность в процессе окисления P_4 в бутанольно-пиридиновых растворах наблюдалась у комплекса $[Cu(ПВП)_2(OAc)_2]$ ($TON = 32,3$ моль кислот/(моль Кт); $TOF = 97,9$ моль кислот/(моль Кт·ч)). Рассчитаны кинетические и энергетические параметры. Установлено, что реакция окисления P_4 в бутанольно-пиридиновых растворах протекает по окислительно-восстановительному механизму через две ключевые стадии. На основании полученных экспериментальных данных предложен координационный механизм реакции.

Литература

- [1] D.E.C. Corbridge Phosphorus. Chemistry, biochemistry and technology. Amsterdam-Laussanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2013. Sixth edition. 1473 p.
- [2] Дж.Р. Ван Везер Фосфор и его соединения // В 2 т. М.: ИЛ, 1962. Т. 1. 687 с.
- [3] А. Кирби, С. Уоррен. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 403 с.

Использование трубчатой печи в формировании наночастиц YFeO_3 и BiFeO_3

Соколова А.Н.^{1,2}

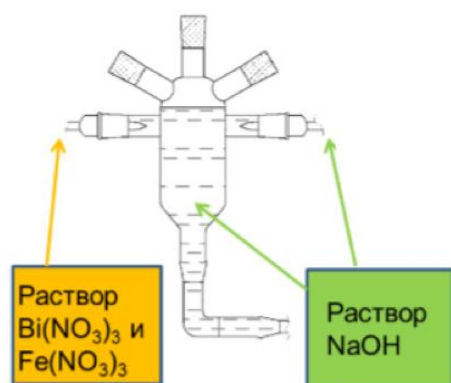
¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр-т, 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, 26

эл. почта: sok5552@mail.ru

Ферриты висмута и иттрия – это сложные оксиды, которые являются мультиферроиками. Данные ферриты имеют широкий спектр применений в области магнетизма, спинтроники, фотоэлектричества и в качестве катализаторов.

В работе изучалось влияние интенсификации процесса осаждения прекурсоров с помощью ультразвукового воздействия и с помощью микрореактора.



В микрореакторе растворы подавались с помощью перистальтических насосов Pumpdrive 5201 одновременно через сопла навстречу друг другу под углом 180 градусов (см. рисунок). Через сопло №1 диаметром 514 мкм подавался раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, через сопло №2 диаметром 471 мкм подавался 4М раствор NaOH . Расход обоих растворов составлял 150 мл/мин. При запуске насосов происходило «впрыскивание» раствора эквимольных количеств нитратов висмута и железа (либо нитратов иттрия и железа) в 4М раствор NaOH , при этом происходила химическая реакция с образованием соответствующих гидроксидов.

При изготовлении прекурсора с помощью воздействия ультразвуковой установки ИЛ100-6/1 в течение 1 минуты раствор эквимольных количеств нитратов висмута и железа (либо нитратов иттрия и железа) приливался в стакан с 4М раствором NaOH . Мощность ультразвуковой установки равна 800 Вт, частота 23кГц.

Анализ рентгеновских дифрактограмм позволил установить, что многократно промытые дистиллированной водой и высушенные при 80°C образцы представляли собой аморфные образцы. Затем образцы подвергались термообработке в трубчатой печи в течение 1 минуты при различных температурах. После термообработки образца (приготовленного с помощью микрореактора и содержащего гидроксиды висмута и железа), при 470°C, по данным рентгеновской дифракции наблюдалось образование фазы феррита висмута со средним размером кристаллитов 6 нм. После термообработки образца (приготовленного с помощью ультразвуковой обработки и содержащего гидроксиды иттрия и железа) при 800°C, размер кристаллитов феррита иттрия составлял около 3 нм, а у образца, приготовленного с помощью микрореактора, размер кристаллитов составил около 5 нм.

Исследования проводились на оборудовании ИЦ СПбГТИ(ТУ). Выражаю благодарность Д.П. Даниловичу за помощь в создании трубчатой печи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-13-10252.

Литература

[1] Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С., Данилович Д.П., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. Формирование наночастиц BiFeO_3 с использованием струйного микрореактора. Журнал общей химии, 2018, том 88, № 10., С.1699-1704.

[2] Popkov V.I., Almjasheva O.V. Formation mechanism of YFeO_3 nanoparticles under the hydrothermal conditions. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2014, 5(5), p.703–708.

Влияние парциального давления кислорода на глубину автоклавного окисления активированного угля в модельных смесях, имитирующих дважды упорный золотосульфидный концентрат

Степанова А.Д.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

Эл. почта: alenastepanova_d@mail.ru

Достоинствами автоклавного метода вскрытия золотоносных руд являются отсутствие вредоносных газовых выбросов и перевод мышьяка в относительно безвредный арсенат железа, который можно складировать в обычных хвостохранилищах [1]. Автоклавный метод вскрытия в последнее время получил довольно широкое применение, в том числе и для углеродистых руд. Однако, как показали последние исследования, при автоклавном окислении, зачастую наблюдается явление, получившее в золотодобывающей промышленности название «preg-robbing». Термин «preg-robbing» (от англ. "pregnant solution", "pregnant slurry" – насыщенный раствор/пульпа, готовая к извлечению золота; "rob", "robbery" – ограбление) впервые ввел в обращение Smith, G. C [2], это устоявшийся технический термин, обозначающий комплекс физико-химических явлений, не прогнозируемо и резко снижающих извлечение золота в исследуемом процессе. Считается, что основным процессом, обуславливающим прег-роббинг, является необратимая неконтролируемая сорбция золота на углистых или других природных органических сорбентах. На рисунке 1 представлена циклическая схема прег-роббинга на примере сорбции хлоридного комплекса золота.

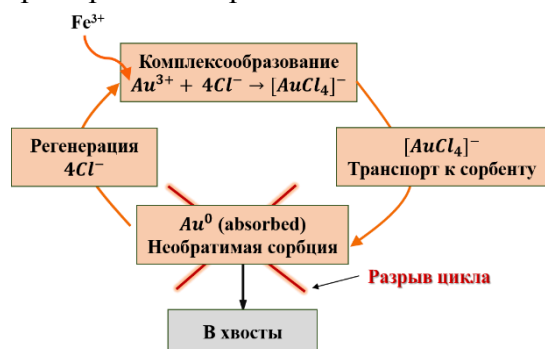


Рисунок 1 – Явление прег-роббинга на примере сорбции хлоридного комплекса золота.

Под действием кислорода, присутствующее в углисто-сульфидных концентратах, железо (II) окисляется до железа (III), которое в последствии окисляет

золото. Хлорид-ион переводит золото в раствор в виде растворимого комплекса тетрахлораурата $[AuCl_4]^-$, данный комплекс практически полностью сорбируется на углистых частицах концентрата, при этом происходит регенерация свободного хлорид-иона и цикл замыкается. Восстановленное на углеводе золото не подвергается последующему выщелачиванию и попадает в хвосты.

Чтобы преодолеть прег-роббинг и повысить извлечение золота необходимо каким-либо образом разорвать данный цикл, и одним из вариантов является полное окисление углерода, представляющего собой основной сорбент в золотосульфидных углистых рудах.

Целью настоящей работы является выбор оптимальных параметров для окисления углерода в процессе автоклавного вскрытия. Для этого нами разработан полный факторный эксперимент, где управляемыми параметрами являются температура, парциальное давление кислорода и размер частиц активированного угля, за функцию отклика принята степень выгорания угля.

Для проведения опыта нами выбраны модельные объекты, представляющие из себя смесь высокочистого оксида кремния (с размерами частиц -250 мкм) и активированного угля фракцией +125-200 мкм. Масса исходной навески составляла 150 г, концентрация

угля по массе - 5%. Отношение Ж:Т = 3:1. Для исключения возможного наличия карбонатов исходная пульпа была подкислена серной кислотой до $pH < 2$. Автоклавное выщелачивание проводили в титановом автоклаве ёмкостью 1 л. Нагрев автоклава производился при помощи раздвижной электропечи. Установка была оснащена регулятором давления и расходомерами потоков газов на входе и на выходе из автоклава (Bronkhorst, Голландия). Расход кислорода на входе в автоклав регулировался поддержанием уставки по общему давлению, расход газов на выходе поддерживался постоянным, равным 0,7 нл/мин. Отходящие из автоклава газы для измерения в них концентраций CO_2 , CO , O_2 и N_2 подавались на газовый хроматограф Цвет-800.

В представленных опытах автоклавное выщелачивание проводили в течении 6 часов при температуре 240 °С и парциальных давлениях кислорода 1 бар и 16,5 бар. По результатам предварительных опытов можно сделать вывод, что при повышенном парциальном давлении кислорода процесс окисления идет активно, это связано с высокой концентрацией кислорода в жидкой фазе пульпы. При той же температуре, но при низком парциальном давлении тот же процесс идет гораздо медленнее или вяло.

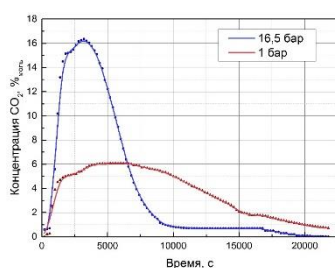


Рисунок 2 – Изменение концентрации CO_2 (мол.%) во времени опыта при давлениях кислорода 1 бар и 16,5 бар.

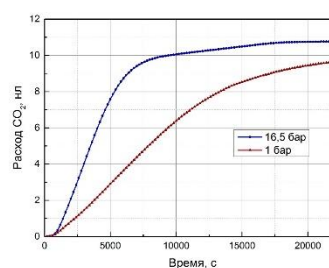


Рисунок 3 – Кривые интегральной зависимости расхода CO_2 (нл) по времени опыта при давлениях кислорода 1 бар и 16,5 бар.

В дальнейшем нами планируется исследование влияния комплекса параметров, таких как температура, парциальное давление кислорода и различный гранулометрический состав углерода, на автоклавное окисление активированного угля. А также вывод кинетического уравнение, описывающего окисление углерода в автоклаве.

Выражение благодарности:

1. Начальнику Лаборатории агитационного выщелачивания и сорбции АО «Полиметалл инжиниринг» Ковалеву В.Н.
2. Ведущему инженеру Лаборатории агитационного выщелачивания и сорбции АО «Полиметалл инжиниринг» Каплану С.Ф.
3. Инженеру Лаборатории агитационного выщелачивания и сорбции АО «Полиметалл инжиниринг» Парицкому М.Ф.
4. Профессору, доктору технических наук Блохину А.А.

Литература:

[1] Л. В. Чугаев, Я. М. Шнеерсон, М. В. Никитин, Н. Ф. Иванова. Автоклавные процессы переработки золотосодержащих концентратов//Цветные металлы. –1998. –№ 2-с. 56–60.
 [2] Smith, G.C. Discussion of Refractory Ore/G.C. Smith // Carlin Gold Mining Company - 1968 (unpublished).

Глицин-нитратный синтез нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Тимофеева А.С.^{1,2}, Тугова Е.А.^{1,2}

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: alistimofeeva@yandex.ru

Области применения перовскитоподобных соединений LnFeO_3 постоянно расширяются благодаря новым свойствам, которые обнаруживаются, когда они находятся в виде нанокристаллов [1]. Кроме того, образование твердых растворов на их основе обеспечивает расширение областей применения, например, при направленном улучшении каталитических характеристик материалов, получаемых на основе системы $\text{NdCoO}_3 - \text{NdFeO}_3$. Информация, посвященная изучению процессов формирования твердых растворов на основе системы $\text{NdCoO}_3 - \text{NdFeO}_3$ малочисленна. Поэтому целью работы является определение условий и процессов формирования $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в широком интервале концентраций при синтезе методом глицин-нитратного горения и установление границ фазовой стабильности нанокристаллов переменного состава.

Нанокристаллы Со-замещенного феррита неодима были получены по методике, подробно описанной в работах [2, 3]. Качественный фазовый и количественный состав полученных образцов контролировали методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Rigaku Smart Lab ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального элементного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный микросондовой приставкой EDAX.

Для всех исследуемых фаз расчет параметров элементарной ячейки и областей когерентного рассеяния выполнен с помощью программного обеспечения ReX.

Установлено, что условием получения однофазных нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ во всем рассматриваемом концентрационном интервале является проведение глицин-нитратного синтеза при избытке окислителя ($G/N = 0.35$). В этом случае формирование нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с размером кристаллитов 15-40 нм происходит без кристаллизации промежуточных продуктов горения (рис.).

Таким образом, в настоящей работе были синтезированы нанокристаллы Со-замещенного феррита неодима со средним размером ОКР 15-40 нм, которые могут потенциально рассматриваться в качестве новых катализаторов с улучшенными свойствами.

Авторы выражают благодарность инженеринговому центру СПбГТИ(ТУ) за возможность проведения рентгенодифракционных исследований.

Литература

- [1] T.G. Ho et al. Nanosized perovskite oxide NdFeO_3 as material for a carbon-monoxide catalytic gas sensor // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotech.* 2011. 2. P.015012.
- [2] О.Н. Карпов, М.В. Томкович, Е.А. Тугова. Формирование нанокристаллов $\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ в условиях глицин-нитратного синтеза // *ЖОХ.* 2018. 88(10). С. 1692-1698.
- [3] Е.А. Tugova, S.G. Yastrebov, O.N. Karpov, R. Smith. NdFeO_3 nanocrystals under glycine nitrate combustion formation // *J. Crystal growth.* 2017. 467. P. 88-92.

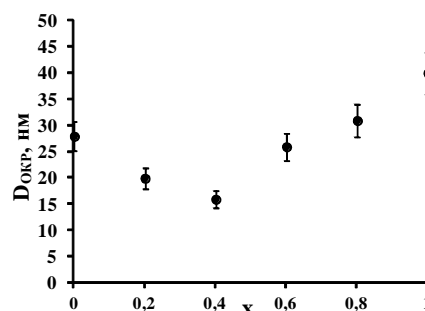


Рисунок - Зависимость размера ОКР $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ от содержания NdCoO_3

Способы селективного синтеза (z-t) и (s-m) фаз BiVO_4

Тимчук А.В.^{1,2}

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

² СПбГТИ (ТУ), 190013, Московский пр-т, 26

эл. почта: tricktimy@yandex.ru

Ванадат висмута – нетоксичное, стабильное вещество с электронно-дырочной проводимостью. Представляет интерес в области фотокатализа благодаря способности инициировать химические реакции под действие видимого спектра излучения. Известны три переходящие друг в друга фазы ванадата висмута: моноклинная фаза со структурой шеелита (s-m), тетрагональная фаза со структурой шеелита (s-t) и тетрагональная фаза со структурой циркона (z-t). Ширина запрещенной зоны у тетрагональной и моноклинной фаз со структурой шеелита составляет 2,34 и 2,41 эВ, соответственно; у тетрагональной фазы циркона - 2,9 эВ. Таким образом, наиболее перспективной для фотокатализа является моноклинная фаза BiVO_4 .

Поскольку ванадат висмута обладает и рядом недостатков, таких как небольшая удельная поверхность, слабая адсорбция, быстрая электронно-дырочная рекомбинация, возникает необходимость в модификации вещества посредством контроля размеров частиц и кристаллитов, допирования другими элементами [1].

BiVO_4 может быть получен различными способами: в гидротермальных условиях, в условиях микроволнового нагрева, обычным осаждением в растворе, микрореакторным методом, твердофазным методом синтеза и др.[2].

Ключевую роль играют условия синтеза: pH среды, температура и время выдержки, способ интенсификации синтеза (микрореакторное смешение, добавление поверхностно-активных веществ, ультразвуковая обработка), способ фильтрации и промывки осадка и т.п. В гидротермальных условиях при температуре 180°C и выдержке 12 часов может быть получена моноклинная фаза *m*- BiVO_4 со средним размером частиц 52 нм [3], а в условиях микроволнового синтеза в течение 60 минут при 100°C в присутствии олеиновой кислоты были получены частицы со средним размером 30 нм [4].

В данной работе рассматривается возможность получения наноразмерных частиц ванадата висмута и изучение влияния условий синтеза на фазовый состав, параметры ячейки, размеры кристаллитов BiVO_4 и морфологию частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12119.

Литература

- [1] Zhang Y. et al. Facile synthesis of V 4+ self-doped,[010] oriented BiVO_4 nanorods with highly efficient visible light-induced photocatalytic activity //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Т. 16. – №. 44. – С. 24519-24526.
- [2] Тимчук А.В., Проскурина О.В. Синтез BiVO_4 и исследование фазовых переходов в системе BiVO_4 - BiFeO_3 // Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. Санкт-Петербург, 2019. С. 148.
- [3] Zhang A., Zhang J. Hydrothermal processing for obtaining of BiVO_4 nanoparticles //Materials Letters. – 2009. – Т. 63. – №. 22. – С. 1939-1942.
- [4] Nguyen D. T., Hong S. S. Synthesis of BiVO_4 nanoparticles using microwave process and their photocatalytic activity under visible light irradiation //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. – Т. 17. – №. 4. – С. 2690-2694.

Синтез, структура и фазовые превращения нанокристаллов YbFeO_3 с гексагональной и ромбической структурой

Тиханова С.М.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013,

эл.почта: tihanova.sof@gmail.com

Функциональные свойства ортоферритов РЗЭ резко меняются в зависимости от кристаллической структуры феррита. Так, ромбический ортоферрит иттербия ($o\text{-YbFeO}_3$) является антиферромагнетиком со слабым ферромагнитным упорядочением, а гексагональный ортоферрит ($h\text{-YbFeO}_3$) проявляет парамагнитные свойства. Однако, особенности формирования, устойчивость и фазовые превращения ортоферритов РЗЭ по-прежнему малоизучены. В данной работе определены условия формирования нанокристаллов ортоферрита иттербия с гексагональной и ромбической структурой, а также изучены фазовые переходы в системе на их основе.

Нанокристаллы YbFeO_3 были получены методом глицин-нитратного горения с последующей термообработкой его аморфных продуктов. Полученные образцы исследовались методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Фурье ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Согласно данным РСМА установлено, что состав продуктов глицин-нитратного горения соответствует ортоферриту иттербия в пределах погрешности метода. Показано, что формирование ортоферрита иттербия начинается при температуре 675°C и приводит к образованию смеси гексагональной и ромбической фаз ортоферрита. При дальнейшем увеличении температуры происходит трансформация гексагональной модификации YbFeO_3 в ромбическую, которая полностью завершается при температуре 850°C . Таким образом, установлено, что в температурном интервале $675\text{-}850^\circ\text{C}$ протекает серия фазовых превращений «аморфная фаза» $\rightarrow h\text{-YbFeO}_3 \rightarrow o\text{-YbFeO}_3$, приводящая к образованию нанокристаллов однофазного ромбического ортоферрита иттербия.

Повышение прочностных характеристик природного ангидрита

Усекеева Е.Р., Медведева И.Н.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: liza.usekeeva@yandex.ru

Вяжущие на основе ангидрита достаточно известны и находят применение в строительной практике благодаря низкой себестоимости сырья и невысокими затратами на переработку. Производство ангидритовых вяжущих не сопровождается выделением вредных побочных продуктов, а материалы на его основе отличаются достаточно высокой прочностью, хорошей тепло- и звукоизоляцией [1,2].

Ангидритовый цемент или ангидритовое вяжущее состоит преимущественно из нерастворимого ангидрита. Его получают обжигом двухводного гипса при (600-700) °С с последующим измельчением продукта в тонкий порошок совместно с различными минеральными активаторами твердения.

В исследовании была предпринята попытка применения природного ангидрита для напольного покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками.

Для исследования использовали природный ангидрид, фазовый состав которого изучали с помощью РФА, который показал, что на дифрактограмме идентифицировано 2 кристаллические фазы: CaSO_4 (ангидрит) и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовый камень). Расчет приблизительного содержания двухводного гипса по потере массы при прокаливании позволяет сделать вывод, что его содержание в материале составляет не менее 25 %. Хорошо известно [3], что содержание двухводного гипса приводит к низким показателям прочности. Таким образом, содержание (22-25) % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ влечет отсутствие прочности природного ангидрита.

Ранее [4,5] установлено, что повышение прочности обеспечивают добавкой активаторов. Введение комплексных активаторов твердения: щелочного – ПЦ 500-Д0, и сульфатных положительно влияет на прочностные свойства ангидритового вяжущего. Максимальную величину прочности обеспечивает применение K_2SO_4 и ПЦ 500-Д0. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние активаторов твердения на прочностные свойства ангидрита, добываемого на карьере

Сульфатный активатор	В/Т	Подвижность, мм	Прочность при сжатии, МПа, сут:		
			2	7	28
K_2SO_4	0,16	84	0	0	1,5
Pentapapid AG4	0,16	82	0	0	1

Установлено, что введение пирокатехина в количестве 0,005 % увеличивает подвижность на 20%, при этом практически не оказывает влияния на прочностные свойства ангидритового вяжущего.

Одним из способов повышения прочностных характеристик ангидрита является его термообработка. Именно поэтому было проведено исследование влияние температуры (300-800⁰ С) на свойства ангидритового вяжущего. Влияние температуры на подвижность массы и прочность при сжатии показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние термообработки ангидрита, добываемого на карьере, на свойства вяжущего

Температура термообработки, °С	Сульфатный активатор	В/Т	Подвижность, мм	Прочность при сжатии, МПа, через сут:		
				2	7	28
Ангидрит 300°С	K ₂ SO ₄	0,15	80	1,8	2,8	3,2
Ангидрит 300°С	K ₂ SO ₄ + Pentarapid AG3	0,14	68	1,8	1,7	4,6
Ангидрит 300°С	K ₂ SO ₄ + Pentarapid AG4	0,13	73	1,8	2,3	4,7
Ангидрит 400 °С, 1 ч	K ₂ SO ₄	0,17	84	2	2	2,6
Ангидрит 400 °С, 2 ч	K ₂ SO ₄	0,18	60	2,7	2,8	2,8
Ангидрит 600 °С, 1 ч	K ₂ SO ₄	0,16	84	2,3	2,8	3,1
Ангидрит 600 °С, 2 ч	K ₂ SO ₄	0,18	73	2	3,2	4,1
Ангидрит 800 °С, 1 ч	K ₂ SO ₄	0,15	76	0	3,5	5,2

Установлено, что оптимальной температурой обжига является $t=300^{\circ}\text{C}$, при этом доля двухводного гипса сокращается до (3-5) %, что и обеспечивает формирование прочности ангидритового вяжущего. Максимальную величину прочности обеспечивает применение K₂SO₄ и ПЦ 500-Д0, введение пирокатехина в количестве 0,005 % увеличивает подвижность на 20%, при этом практически не оказывает влияния на прочностные свойства ангидритового вяжущего.

Литература

- [1] Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства). Учебник для вузов / А.В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 2016. – 476 с.
- [2] Бондаренко С. Альтернатива гипсу - ангидритовый цемент [Электронный ресурс] // Журнал о строительной отрасли Уральского региона «Стройэксперт»: электрон. журн. URL: <http://expert74.com/nomer.php?art=181>.
- [3] Лесовик В.С. Гипсовые вяжущие материалы и изделия: Учебное пособие / В. С. Лесовик, С. А.Погорелов, В. В.Строкова.–Белгород: Изд-во БелГТАМС, 2000. - 224 с.
- [4] Фишер Х.-Б. Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрита / Х.-Б. Фишер, Б. Второв // Международное совещание по химии и технологии цемента. Обзорные доклады. Том 2. – М.: РХТУ им. Менделеева, 4-8 декабря 2000. – С. 53-61
- [5] Брыков А.С. Влияние пирокатехина на гидратацию портландцемента в ранний период // Цемент и его применение. 2016. № 6. С. 80-82.

Synthesis and Identification of Water Soluble Derivative of Light Fullerene - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$

Fedchenko M.G.¹, Kanbar Ayat¹, Keskinov V.A.¹, Charykov N.A.^{1,2} Shaimardanov Z.K.³,
Shaimardanova B.K.³, Kulenova N.A.³

¹ S-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, 190013, Moskovsky prospect, 26

² S-Petersburg Electrotechnical University «LETI», St. Petersburg, 197376, ul. Professora Popova, 5

³ D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university, Ust-Kamenogorsk city, 070004, A.K. Protozanov Street, 69, The Republic of Kazakhstan

e-mail: keskinov@mail.ru

This report continues the cycle of the articles devoted to the investigation of methods of the synthesis and identification of water soluble derivative of light fullerenes – C_{60} and C_{70} (see, for example, see some articles in 2019 [1-7]).

Octo-adduct of fullerene C_{60} - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$ was synthesized by heterogeneous – catalyst synthesis of C_{60} dissolved in *o*-xylene amino-acid arginine - $C_6H_{14}N_4O_2$, dissolved in water, with interphase catalyst $[n-(C_4H_9)_4N]OH$, conducted by stirring for 7 days with following *o*-xylene-water phase separation, octo-adduct - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$ precipitation by methanol- CH_3OH , octo-adduct purification by triple water/methanol recrystallization and final octo-adduct washing in Soxlet-extractor with methanol+HCl liquid phase. So, octo-adduct $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$ is characterized by the purity ≈ 99.0 mass. % and yield of the product was 78 mass. % from the theoretical one.

Identification of octo-adduct was provided by the modern methods of physical-chemical analysis, namely: C-H-N-O element analysis (device CHNS (O) Analyzer, Model FLASH EA 1112 series), Infrared spectroscopy (device ALPHA II FTIR Spectrometer, Bruker, wavenumber $400-4000\text{ cm}^{-1}$), Electronic spectroscopy (device Mettler Toledo, wavelength 190-1100 nm), High performance liquid phase chromatography HPLC (device Shimadzu, LC-40 Nexera, spectrophotometric detector at wavelength 330 nm). So, we determined the composition of crystal-hydrate - $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15 H_2O$.

Below we demonstrate in Fig.1, as an example, IR spectrum of our octo-adduct.

Transmission T(rel.%)

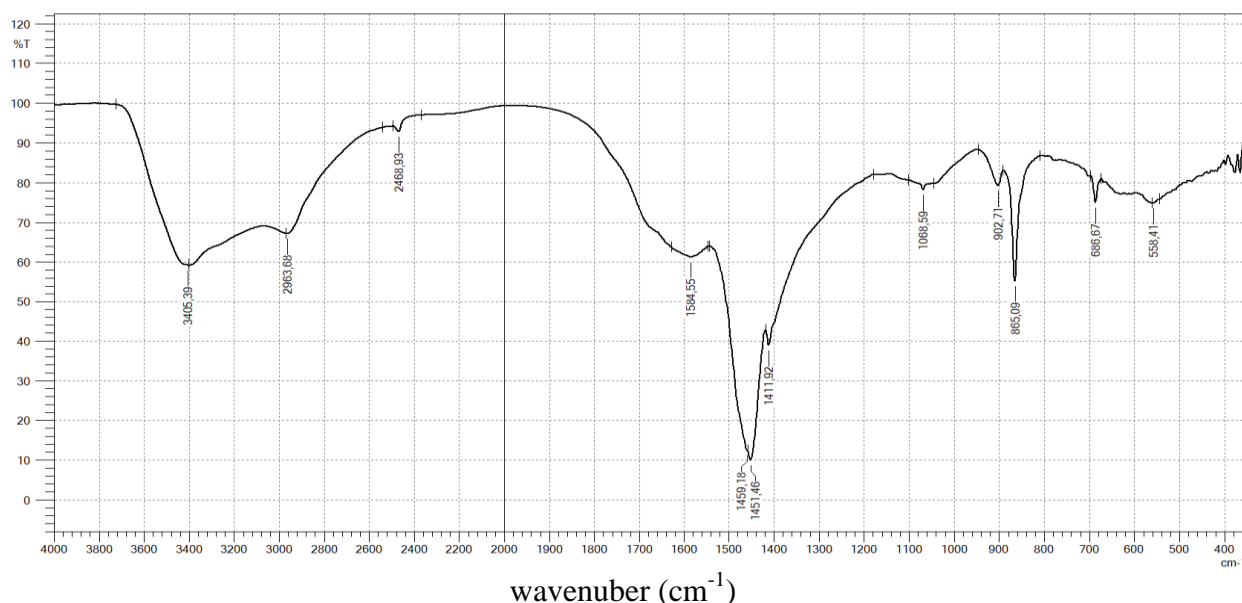


Fig.1. IR-spectrum $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$.

Acknowledgements: This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (Projects Nos. 18-08-00143 A, 19-015-00469 A, and 19-016-00003 A). Research was performed using the equipment of the Resource Centers “GeoModel”, Center for Chemical Analysis and Materials Research of Research park of St. Petersburg State University.

Literature

- [1] Nikita E. Podolsky, Marco A. Marcos, David Cabaleiro, Konstantin N. Semenov, Luis Lugo, Andrey V. Petrov, Nikolay A. Charykov, Vladimir V. Sharoyko, Timur D. Vlasov, Igor V. Murin. Physico-chemical properties of C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ water solutions: density, viscosity, refraction index, isobaric heat capacity and antioxidant activity// *J. of Mol. Liq.* .2019. Vol.278. P.342-355. p. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.148>.
- [2] Podolsky, Nikita; Lelet, Maxim; Ageev, Sergei; Novikov, Alexey; Petrov, Andrey; Mazur, Anton; Semenov, Konstantin; Charykov, Nikolay; Vasina, Lubov; Murin, Igor Manuscript ID: je-2018-010753.R1. Thermodynamic properties from calorimetry and density functional theory and the thermogravimetric analysis of the fullerene derivative C₆₀(OH)₄₀// *Journal of Chemical & Engineering Data.* 2019. 64(4). P. 1480-1487.
- [3] Evgeny B. Serebryakov, Dmitry N. Zakusilo, Konstantin N. Semenov, Nikolay A. Charykov, Aleksandr V. Akentiev, Boris A. Noskov, Andrey V. Petrov, Nikita E. Podolsky, Anton S. Mazur, Larisa V. Dul'neva, Igor V. Murin. Physico-chemical properties of C₇₀-l-threonine bisadduct (C₇₀(C₄H₉NO₂)₂) aqueous solutions // *Journal of Molecular Liquids.* 2019. V.279. P.687-699. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.013 .
- [4] Gayane G.Panova, Evgeny B.Serebryakov, Konstantin N.Semenov, Nikolay A.Charykov, Olga S.Shemchuk, Elena V.Andrusenko, Elena V.Kanash, Yuriy V.Khomyakov, Alexander M.Shpanev, Larisa L.Dulneva, Nikita E.Podolsky, and Vladimir V.Sharoyko. Bioactivity Study of the C₆₀-L-Threonine Derivative for Potential Application in Agriculture// *Journal of Nanomaterials.* Volume 2019. Article ID 2306518, 1-13 <https://doi.org/10.1155/2019/2306518> [sci-hub.se/10.1155/2019/2306518](https://doi.org/10.1155/2019/2306518).
- [5] V.V.Petrenko, N.A.Charykov, K.N.Semenov, V.A.Keskinov, A.V.Kurilenko, V.A.Semenyuk, N.M.Saf'annikov. Synthesis, Identification and Physical-Chemical Properties of Bis-Adduct of C₆₀ with Histidine//*Nanotechnology Science and Technology.* Iss: Applied Aspects of Nanophysics and Nano-engineering. Ed: K.Levin, A.Syrkov. NY: Nova Sci.Publish. 2019. ISBN 978-1-53614-709-4. P.1-6.
- [6] V.A. Semenyuk, K.N.Semenov, N.A.Charykov, V.A.Keskinov, V.V.Petrenko, A.V.Kurilenko, N.M.Saf'annikov. Tris-Adduct of light Fullerene C₇₀ with Indispensible Aminoacide Lysine//*Nanotechnology Science and Technology.* Iss: Applied Aspects Of Nanophysics and Nano-engineering. Ed: K.Levin, A.Syrkov. NY: Nova Sci.Publish. 2019. ISBN 978-1-53614-709-4. P.7-12.
- [7] Dmitrii N. Nikolaev , Nikita E. Podolsky , Maxim I. Lelet , Nailia R. Iamalova , Olga S. Shemchuk ,Sergei V. Ageev , Andrey V. Petrov , Konstantin N. Semenov , Nikolay A. Charykov,Levon B. Piotrovskiy, Igor V. Murin. Thermodynamic and quantum chemical investigation of the monocarboxylated fullerene C₆₀CHCOOH// *J. Chem. Thermodynamics.* V.140 (2020). 105898. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105898>.

Разработка биосовместимых керамических материалов на основе диоксида циркония с регулируемой пористостью и физико-механическими характеристиками

Франк В.М.¹, Федоренко Н.Ю.², Мякин С.В.¹, Шилова О.А.^{1,2}

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, 2

эл. почта: veronichka_frank@mail.ru

Керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) отличаются биосовместимостью в сочетании с химической инертностью, высокой прочностью и трещиностойкостью, что обуславливает их перспективность для применения в медицине. Вместе с тем для конкретных применений данных материалов необходимо регулирование ряда их специфических характеристик, в частности, пористости, которая для использования в качестве стоматологических имплантатов должна быть минимальной, а в случае применения в качестве костных имплантатов – достаточно высокой для обеспечения эффективной остеоинтеграции. Кроме того, для керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной модификации оксидом иттрия, характерна деградация механических свойств («старение») при эксплуатации в жидких средах. Для снижения отрицательного влияния «старения» в качестве стабилизаторов вводят комплексную добавку оксидов иттрия и церия [1]. В связи с указанными факторами возникает необходимость в разработке методов управления целевыми свойствами рассматриваемых материалов.

В данной работе была изучена возможность регулирования характеристик материалов состава $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (92:3:5 % мол.), получаемых методами гидротермального синтеза и совместного осаждения из растворов солей с различным временем выдержки образцов в маточном растворе [1, 2].

Состояние поверхности получаемых порошков исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pK_a , а для керамических материалов, получаемых спеканием предварительно спрессованных порошков на воздухе при 1350°C (2 ч), был измерен комплекс целевых характеристик.

Полученные результаты показывают, что у образцов, полученных методом соосаждения, общий объем пор почти в 2 раза меньше по сравнению с материалом, полученными гидротермальным синтезом (соответственно 0.10 и 0.18 $\text{см}^3/\text{г}$).

Варьирование времени выдержки образцов в маточном растворе позволяет регулировать свойства получаемой керамики в широких пределах. Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что выдержка в течение 1 часа приводит к заметному снижению пористости, усадки и влагопоглощения по сравнению с образцом, не подвергавшемся выдержке. Напротив, выдержка в течение 1 суток приводит к более чем двукратному увеличению пористости и влагопоглощения в сочетании с дальнейшим снижением усадки и ростом модуля упругости.

Наблюдаемое влияние времени выдержки исследуемых порошков в маточном растворе на целевые характеристики получаемой керамики может быть обусловлено изменениями функционального состава поверхности (содержания льюисовских и бренстедовских центров), которое имеет осциллирующий характер в зависимости от времени выдержки (рис. 1). Рассматриваемые изменения, по-видимому, вызваны периодическим смещением равновесия между процессами гидроксирования и дегидроксирования поверхности при взаимодействии слабо связанных с ней гидроксильных групп с водной фазой. Выдержка в течение 1-2 часов приводит к увеличению содержания обоих типов центров,

что может способствовать снижению пористости за счет усиления межчастичных взаимодействий. Напротив, увеличение времени выдержки до суток вызывает снижение содержания поверхностных центров, что уменьшает общее количество межчастичных взаимодействий при спекании и приводит к росту пористости. Кроме того, относительное увеличение содержания бренстедовских центров (снижению соотношения между льюисовскими и бренстедовскими центрами способствует образованию прочных мостиковых связей между отдельными частицами при спекании, что приводит к росту твердости и снижению усадки).

Таблица 1. Характеристики образцов, полученных методом соосаждения при различном времени выдержки

Время выдержки	Открытая пористость, %	Влагопоглощение, %	Усадка, %	Модуль Юнга, МПа
0 (без выдержки)	12,9	2,4	22,2	121,7
1 час	10,3	1,8	11,8	135,0
1 сутки	22,1	4,7	5,3	169,3

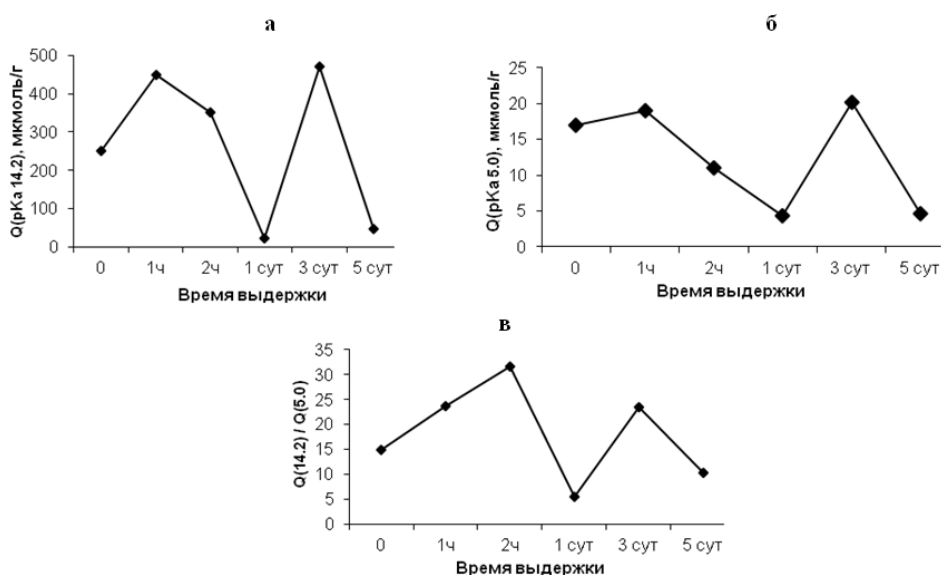


Рисунок 1. Зависимость содержания льюисовских кислотных центров с pK_a 14.2 (а), бренстедовских кислотных центров с pK_a 5.0 (б) и соотношения между их содержанием (в) от времени выдержки исследуемых образцов в маточном растворе

В целом полученные данные демонстрируют перспективность рассмотренного подхода для управления функциональным составом поверхности и целевыми характеристиками биосовместимых керамических материалов для конкретных применений.

Литература

- [1] Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Синтез нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С.462 – 468.
- [2] Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Масленникова Т.П., Морозова Л.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Сравнительное исследование порошков на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 , полученных различными жидкофазными методами синтеза // Физика и химия стекла. 2018. Т.44. №5. С.534-542.

Влияние введения наночастиц графена на поверхностные свойства сегнетоэлектрического наполнителя и диэлектрические характеристики полимерно-неорганического композита на его основе

Чекуряев А.Г., Мякин С.В., Голубева А.И., Сычев М.М.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

эл. почта: acheckuryaev@bk.ru

Свойства поверхности наполнителя и его межфазное взаимодействие со – связующим оказывают заметное влияние на различные характеристики композиционных материалов. Разработка материалов на полимерной основе с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ) и низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta$) является важной задачей при создании защитных диэлектрических слоев, используемых в конструкции таких устройств как пленочные конденсаторы, гибкие электролюминесцентные панели. композитов на основе специальных полимеров с высокими диэлектрическими свойствами в сочетании с сегнетоэлектрическими наполнителями при условии обеспечения межфазных взаимодействий, способствующих равномерному распределению наполнителя в матрице с образованием системы связей между его частицами. В [1] была показана возможность управления свойствами диэлектрических композиционных материалов за счет модифицирования поверхности вводимого в их состав наполнителя с использованием различных методов, обеспечивающих регулирование межфазных взаимодействий в системе наполнитель – связующее.

В продолжении работы [2], в которой улучшение диэлектрических свойств образцов композитов на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) было достигнуто за счет введения малослойных нанопластин графена в состав наполнителя - дисперсного титаната бария (BaTiO_3). Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов было установлено, что зависимость содержания ряда активных центров на поверхности BaTiO_3 от количества вводимого графена в интервале 0.2 – 3.2 мг/г имеет нелинейный характер. Так же были установлены корреляции между содержанием определенных центров адсорбции и диэлектрическими свойствами композитов. Так сочетание повышения диэлектрической проводимости ($\epsilon > 90$) при наименьших диэлектрических потерях ($\text{tg}\delta < 0,2$) наблюдаются при повышенном содержании льюисовских кислотных центров ($\text{pKa} > 14$, катионы металла) и максимальном содержании брэнстедовских центров с $\text{pKa} \sim 5$ (гидроксильные группы слабокислого типа), по-видимому способных к взаимодействию с полимерной матрицей.

Таким образом, введение микродобавки графена позволяет управлять функциональным составом поверхности наполнителя и, соответственно, диэлектрическими характеристиками композиционных материалов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-07-00945.

Литература:

[1] Сычев М.М. Дисс. на соиск. уч. степени доктора техн. наук: Научные основы управления свойствами композиционных пленок для электролюминесцентных устройств / Санкт-Петербург. – 2013. – 281с.

[2] Голубева А.И., Чекуряев А.Г., Мякин С.В., Сычев М.М. Модифицирование диэлектрических композитов состава полимер-титанат бария добавкой графена // Научная конф. «Традиции и инновации», СПбГТИ(ТУ), 22-23.11.2018, с. 29.

Синтез суспензий наноалмаза с поверхностью, модифицированной гадолинием

Чижикова А.С.¹, Юдина Е.Б.², Швидченко А.В.²

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

эл.почта: anastasia.chizhikova@mail.ru

Детонационные наноалмазы (ДНА) – углеродные наноструктуры, получаемые методом детонации сильных взрывчатых веществ [1, 2]. Наноалмазы имеют широкую область применения в различных областях: абразивная керамика, алмазная керамика, масла и смазки, объемные металл-наноалмазные композиты, клеи, катализаторы и т.д. В настоящее время химическая инертность и отсутствие токсического влияния ДНА обеспечивает широкое применение в биологии и медицине [1, 3]. Высокорастворимая поверхность ДНА, наличие на ней различных функциональных групп позволяет проводить прямое взаимодействие частиц ДНА с металлами, применяемое в современных технологиях, например, магнитно-резонансная томография (МРТ). Одним из перспективных контрастных средств для МР-томографии является комплексы ДНА с Gd(III) (DND-Gd). Однако нахождение Gd на поверхности ДНА увеличивает размер частиц контрастного агента, что ограничивает их медицинское применение [4].

Целью данной работы является получение наноалмаза с поверхностью, модифицированной гадолинием и его исследование физико-химическими методами анализа.

Синтез ДНА с поверхностью, модифицированной гадолинием, проводили путем смешивания $1,87 \cdot 10^{-5}$ М гидрозоль ДНА с 1 М раствором $Gd(NO_3)_3$ в ультразвуковой ванне. Для удаления свободного Gd образец подвергали центрифугированию на «SIGMA 6-16». Отгонка испарителя пробы «DND-Gd» проводилась в ротормном испарителе.

В работе проводился анализ размеров частиц суспензии «DND-Gd» методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе «Zetasizer Nano ZS ZEN3600» (рис.1). Образец «DND-Gd» имеет следующие характеристики: ζ -потенциал (-60,1 мВ); средний размер частиц 73,11 нм.

В дальнейшем планируется физико-химический анализ порошка «DND-Gd».

Авторы благодарят А. Я. Вуля за помощь в работе.

Получение чистого карбоната кадмия при очистке электродного никеля

Чукреев К.Г., Логинов С.В.

СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл. почта: kirya.chukreev@mail.ru

Электроды отработанных Ni-Cd аккумуляторов являются возможным источником для получения никеля [1]. Экономическая эффективность технологии будет выше, если дополнительно извлекать чистый кадмий.

Способность никеля к образованию более устойчивых аммиакатов в растворе $\lg K(Cd(NH_3)_6^{2+}) = 5,41$, $\lg K(Ni(NH_3)_6^{2+}) = 9,08$ [2] и различие в произведении растворимости карбонатов металлов $K_{sp}(NiCO_3) = 1,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{sp}(CdCO_3) = 5,2 \cdot 10^{-12}$ [3] дают предпосылки селективного осаждения кадмия из никель-кадмиевых растворов. Цель работы – добиться максимальной очистки раствора от кадмия с получением чистого карбоната классификации “ч”.

Перед осаждением в раствор введено расчётное количество аммиака для связывания никеля в виде $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Осаждение вели из двухкомпонентного раствора с концентрациями металлов $C(NiSO_4) = 0,87 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$, $C(CdSO_4) = 0,87 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ с продолжительностью приливания карбоната натрия $C(Na_2CO_3) = 2,00 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$ до 1,5 ч.

Полученная система “маточный раствор – осадок” была центрифугирована при 4700 об/мин, осадок промыт аммиачным раствором $C(NH_4OH) = 0,05M$. Осадок высушен при температуре 120 °С и прокален в муфельной печи при 550 °С до постоянства массы оксидов. Материальный баланс осаждения приведен в таблице.

Состав осадка был установлен методом дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе Shimadzu DTG - 60Н. Кривые дериватограммы и термогравиметрии представлены на рисунке.

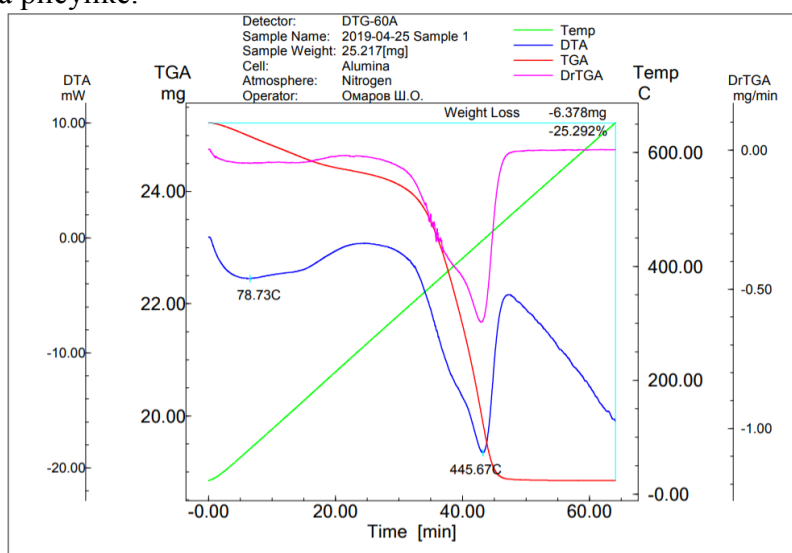


Рисунок – результаты дифференциального термического анализа образца осадка

На кривой термогравиметрии определено два экстремума около 250 и 450 °С, соответствующие потере массы, связанной с последовательным отщеплением воды и диоксида углерода. Исходя из результатов ДТА установлено, что количество диоксида

углерода, удаленного из осадка, в 9 раз больше количества воды. Этому отношению соответствует основная соль состава $9CdCO_3 \cdot Cd(OH)_2$.

Из материального баланса степень осаждения кадмия составила 87%, что не является хорошим показателем очистки никелевого раствора. При увеличении количества осадителя степень осаждения кадмия не возрастает, так как кадмий конкурирует с никелем в образовании аммиачных комплексов и к концу осаждения достигается некоторое равновесное состояние. Дальнейшая доочистка никелевого раствора возможна переводом кадмия в сульфид, который менее растворим, чем карбонат $K_{sp}(CdS) = 8,0 \cdot 10^{-27}$.

Чистота кадмиевого продукта 98,2% масс. основного вещества, что несколько хуже классификации чистоты реактива "ч". Серия последующих опытов показала, что загрязнение осадка никелем происходит не из-за соосаждения карбонатов металлов, а из-за недостаточной промывки осадка от маточного раствора. Затруднения вызваны разбавлением остаточного раствора никеля в осадке при промывке, в результате чего никель переходит из растворимого аммиачного комплекса в нерастворимое соединение. Для решения этой проблемы предложена промывка осадка раствором ЭДТА 0,05М вместо 0,05М аммиака.

Таблица – материальный баланс осаждения карбоната кадмия

Поток	Приход, моль	Поток	Расход, моль	
	Ж		Т	Ж
1. Исход. раствор	0,0348	2. Фугат		0,0180
1.1 Cd ²⁺	0,0174	2.1 Cd ²⁺		0,0022
1.2 Ni ²⁺	0,0174	2.2 Ni ²⁺		0,0158
		3. Осадок	0,0156	
		3.1 Cd ²⁺	0,0152	
		3.2 Ni ²⁺	0,0005	
		4. Промывные воды		0,0012
		4.1 Cd ²⁺		Не обнаружено
		4.2 Ni ²⁺		0,0012
Итого:	0,0348	Итого:	0,016	0,0192
Всего:	0,0348	Всего:	0,0348	

Разработанная технология обрабатывается для получения ценных компонентов из утилизируемых химических источников тока (ХИТ), полученных от жителей Санкт-Петербурга в ходе приёма от населения опасных отходов. Поскольку в таком сырье кроме Ni-Cd аккумуляторов преимущественно содержатся другие виды ХИТ, предлагается расширение технологии для переработки Ni-MH аккумуляторов. Острыми остаются вопросы извлечения лития из Li-ion и Li-polymer аккумуляторов и переработки щелочных батарей.

Литература

- [1] Логинов С.В., Цуцкарева Г.И. О базовой концепции комплексного использования отходов производства и потребления в регионе// Рециклинг отходов. СПб - 2014.- №5 (53) - С.2-6.
- [2] Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. – New York: Plenum press, 1976. – Т. 1. – С. 54.
- [3] Хавин З. Я., Рабинович В. А. Краткий химический справочник. – 1978.

Новые керамические материалы на основе системы $\text{NdCoO}_3\text{-NdFeO}_3$

Шестакова В.С.^{1,2}, Карпов О.Н.^{2,3}

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский пр., 26

² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

³ СПбГЭТУ им. В.И. Ульянова «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, 197022, Профессора Попова, 5
эл. почта: schestakowavic@yandex.ru

В настоящее время применение керамических материалов на основе системы $\text{NdCoO}_3\text{-NdFeO}_3$ является перспективным направлением при создании электродов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных мембран, катализаторов нейтрализации выхлопных газов и других электрохимических устройств [1]. Эффективное и успешное применение керамических материалов на основе рассматриваемой системы требует проведения ряда исследований, заключающихся в получении сведений о термической устойчивости и их совместимости с твердыми электролитами. Целью настоящей работы является получение керамических образцов состава $\text{NdFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ и исследование их термических характеристик.

Образцы керамики на основе перовскитоподобных фаз $\text{NdFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ синтезированы методом глицин-нитратного горения по методике, подробно описанной в работе [2]. Полученные в ходе глицин-нитратного синтеза ($G/N = 0.35$) продукты горения в дальнейшем подвергались термообработке при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Далее термически обработанные образцы прессовались в таблетки и обжигались в муфельной печи при $T = 1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Фазовый состав исходных порошков контролировали методом рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3. Микроструктуру и элементный состав керамических образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Quanta FEI 200. Термическую устойчивость и определение величин КТР $\text{NdFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ исследовали методом высокотемпературной рентгенографии с помощью Shimadzu XRD 7000 в диапазоне температур 25 – 950 °С.

Таким образом, были получены образцы плотной керамики состава $\text{NdFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$. Проведенные рентгеновские исследования при повышенных температурах показали, что во всех исследуемых образцах отсутствуют как фазовые, так и химические превращения, что может свидетельствовать о термической устойчивости материалов. По динамике изменения параметров элементарной ячейки от температуры были рассчитаны средние величины КТР, составившие $26 \cdot 10^{-6}$ и $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для образцов $\text{NdCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ и $\text{NdCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, соответственно, что коррелирует с некоторой тенденцией, описанной ранее в [3]. Синтезированные в результате работы образцы и сведения об их термической устойчивости потенциально возможно использовать при проектировании новых катодов ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10252.

Авторы выражают признательность к.х.н., доценту, доценту каф. физической химии СПбГТИ(ТУ) Е.А. Туговой за ценные советы и помощь в обсуждении результатов.

Литература

- [1] Sh.I. Elkalashy, A.R. Gilev, A.S. Urusova, T.V. Aksenova, V.A. Cherepanov. Phase equilibria, structure and properties of complex oxides in the $\text{NdFeO}_3\text{-SrFeO}_3\text{-SrCoO}_3\text{-NdCoO}_3$ system as potential cathodes for SOFCs. // *Solid State Ionics*. 2018. 316. P. 85-92.
- [2] E.A. Tugova, S.G. Yastrebov, O.N. Karpov, R. Smith. NdFeO_3 nanocrystals under glycine nitrate combustion formation // *J. Crystal Growth*. 2017. 467. P. 88-92.
- [3] T.V. Aksenova, Sh.I. Elkalashy, A.S. Urusova, V.A. Cherepanov. Phase equilibria, crystal structure at 1373 K and properties of complex oxides in the Nd–Co–Fe–O system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. 62(8). P. 1090-1098.

Разработка способов утилизации углеродсодержащих отходов

Шпилова Ю.Ю., Логинов С.В.

СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Московский проспект, 26

эл.почта: shipilova.iuliya@yandex.ru

Целью работы является определение возможности использования отходов растениеводства, а именно кофейного жмыха и рисовой шелухи для получения качественных черных пигментов и сорбентов. Черни - это вид черных пигментов, получаемых методом пиролиза органических веществ животного или растительного происхождения. Температура термообработки при производстве черней может варьироваться от 600 до 800°C [1]. Одной из важных характеристик пигментов является маслоспособность, для черней маслоспособность лежит в пределах 45-75, что делает возможным получение структурированных красок.

Образцы, полученные после технологических операций измельчения, сушки и ситового анализа кофейного жмыха были подвергнуты высокотемпературной обработке. В исходной навеске кофейного жмыха преобладают частицы размером от 315 до 100 мкм. Температурная обработка проводилась в двух режимах: 450°C и 750°C, с разным временным интервалом, что отражено в идентификаторах образцов: КЖ1.450 - 1 час; КЖ3.750 - 3 часа; КЖ5.750 - в течение 5 часов. Удельная поверхность образцов после прокалки показала, что КЖ5.750 имеет наиболее развитую пористую структуру в сравнении с другими, значение удельной поверхности составляет 348,5 м²/г, суммарный объем пор образца составил 0,58 см³/г.

Испытания на определение маслоспособности образца КЖ5.750 проводились в соответствии с ГОСТом 21119.8-75 «Общие методы испытаний пигментов и наполнителей». Значение маслоспособности лучшего образца, измельченного до фракции 20 мкм, составило 88,5 г/100 г пигмента.

ИК-спектр пропускания образца КЖ5.750, рисунок 1, показал наличие характерных пиков с волновыми числами (см⁻¹) и интенсивностями: 600-500 (сильные)- отвечают за валентные колебания связи C-Hal; 1300-900 (сильные)- отвечает за двойные ковалентные связи, а именно P=O. При сравнении ИК-спектров образцов КЖ5.750 и кости жженой (из каталога) обнаружено, что пики отвечающие за колебания связи P=O совпадают [2].

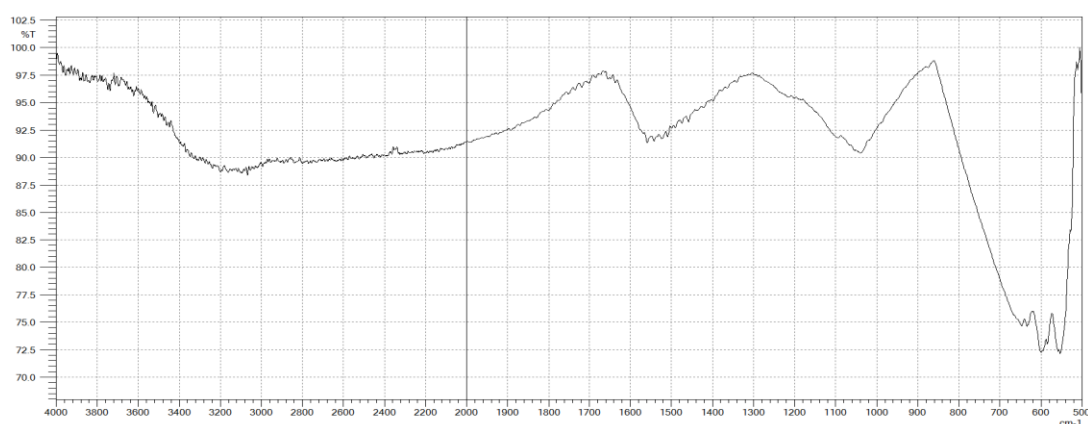


Рис.1.ИК-спектроскопия образца КЖ5.750

Кроме того, проведена работа по определению технических характеристик продуктов пиролиза кофейного жмыха и рисовой шелухи, как сорбентов. Карбонизат рисовой шелухи был взят с пилотной установки «Парус» для сравнения результатов. Определение сорбционной емкости на проскок тяжелых металлов проводилось в динамических условиях на лабораторной установке, состоящей из насадочной колонки с сорбентом,

расходной емкости исходного раствора с регулятором скорости потока, серии приемных емкостей по 40 см³ каждая. Сорбция проводилась из сложных модельных растворов с концентрацией 10 мг/дм³ по Ni и Cd на образце КЖ5.750 и продукте газификации рисовой шелухи. Растворы готовились из серноокислых солей металлов взятием навесок на аналитических весах и растворением в дистиллированной воде. Степень извлечения определялась на объемах пропущенных растворов, равных 30 объемам насадки, и составила, по Cd и Ni, образцом КЖ5.750 87% и 99%, соответственно. Образец, полученный из рисовой шелухи, показал степень извлечения по Cd и Ni, 55% и 92%, соответственно. Представительная фракция образцов карбонизатов, использованных в качестве насадки фильтров, имеет размер порядка 200 мкм.

Образец КЖ5.750 (тонкоизмельченный) является наилучшим с точки зрения потребительских свойств полученных черней, темно-коричневого цвета с теплым оттенком. Без измельчения он проявил уникальные характеристики с точки зрения сорбционных свойств. В дальнейшем планируется работа по регенерации использованных образцов.

Литература

- [1] Логинов С.В. Физико-химические основы и экологические аспекты производства черней из отходов и субпродуктов животноводства // Дизайн. Материалы. Технология. - 2013.- № 1(26)- С.71.
- [2] Форсунский, Л.Ф. Пигменты / Л.Ф. Форсунский [и др.] // Пигменты для художественных красок / М.: Химия, 1984. – 153 с.

Литий-ионные аккумуляторы

Широкова А.В., Курилович М.А.

Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, 220006,
г. Минск, Свердлова 13^А

эл. почта: alinashirokova6121@gmail.com

В последние годы ученые и инженеры-разработчики электронной аппаратуры все большее внимание уделяют аккумуляторам, которые могут обеспечивать длительное автономное питание электронных устройств. Развитие современных технологий энергосбережения невозможно без применения эффективных и доступных батарей. Сегодня литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из самых значимых и предпочтительных источников тока для современных электронных устройств и приборов. Вследствие этого в настоящий момент передовые производители почти полностью отказались от использования прочих типов аккумуляторных батарей мобильных телефонов, поэтому чрезвычайно важно знать, как правильно пользоваться литиевыми источниками питания, их особенности и применение. Значимость ЛИА подтверждается тем, что за их разработку присудили Нобелевскую премию по химии в 2019 году Джону Гуденафу (США) и Стэнли Виттингхэму (США), Акира Ёсино (Япония).

В данной работе проведён аналитический обзор литературы по электродным материалам, используемым для создания ЛИА, сопоставлены типы аккумуляторов, проведено их сравнение, описаны преимущества и недостатки. Рассмотрен принцип заряда и его этапы, а также применение ЛИА в современном мире.

В наше время практически во всех коммерчески выпускаемых ЛИА положительный электрод изготавливают из литированных оксидов переходных металлов, в частности из соединения LiCoO_2 , из которого часть лития экстрагируется при заряде, а отрицательный – из графита. Применение столь сильных окислителей обеспечивает относительно высокое рабочее напряжение ЛИА, но одновременно создает серьезные проблемы безопасности, поэтому в последнее время огромное внимание уделяется поискам менее опасных материалов. Наиболее вероятным кандидатом на замену традиционных материалов положительного электрода считается литированный фосфат железа, который уже дошел до стадии коммерциализации. Но электронная проводимость LiFePO_4 слишком мала – 10^{-7} См/м [1]. Для решения проблемы низкой проводимости LiFePO_4 было предложено подходы: уменьшение размеров частиц LiFePO_4 и равномерное распределение их по размерам; покрытие частиц LiFePO_4 проводящим материалом, а также селективное допирование LiFePO_4 многовалентными катионами. Также в современном мире применяются и ванадиевые электроды (Li_4VO_3) [2].

Огромное многообразие материалов, исследованных с целью их использования в отрицательных электродах, можно сгруппировать следующим образом: металлы и сплавы, оксиды металлов, кремний и композиты на его основе, прочие материалы, включая нитриды, фосфиды и т.п. Большие надежды возлагались на композиты оксидов олова с другими материалами, в первую очередь, на основе углерода [3], в том числе, с углеродными нано трубками. Другие интересные подходы – это композиционные или смешанные материалы на основе оксидов олова с другими оксидами, например, с оксидом магния, оксидами кремния, оксидом кобальта, оксидом цинка. Хотя функционирование оксидных электродов без образования сплавов лития с соответствующими металлами не сопряжено с затратой необратимой емкости на восстановление этих металлов, необратимая емкость, связанная с восстановлением электролита и образованием пассивной пленки, обладающей свойствами твердого электролита (solid electrolyte interphase – SEI) все же остается [4], и в этом отношении оксидные отрицательные электроды вполне подобны электродам из углеродных материалов.

Существует многообразие типов аккумуляторов. По электролиту выделяют литий-ионные, литий-полимерные и литий-композиционные аккумуляторы. По материалу катода самыми распространёнными являются: литий-кобальтовый аккумулятор (LiCoO_2), литий-марганцевый аккумулятор (LiMn_2O_4), литий-никель-марганец-кобальт-оксидный аккумулятор ($\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ или NMC)[5], литий-железо-фосфатный аккумулятор (LiFePO_4), литий-никель-кобальт-алюминий-оксидный аккумулятор ($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$), литий-титанатный аккумулятор ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). На рис. 1 показаны возможные сочетания удельной энергии и удельной мощности у аккумуляторов различных типов [6].

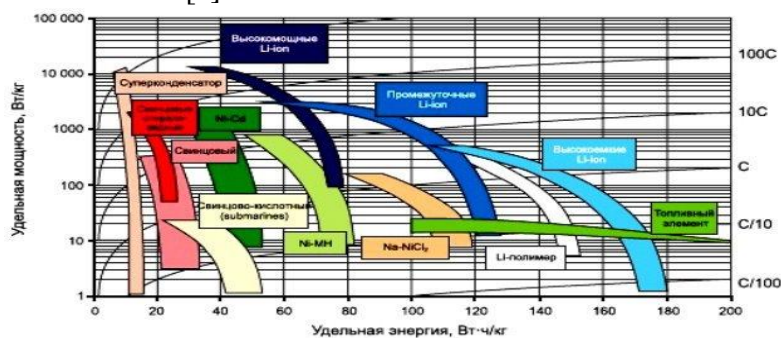


Рис. 1. Удельные характеристики различных типов аккумуляторов

Литий-ионные технологии находятся на старте реализации потенциала и повсеместного промышленного внедрения, однако на теперешний момент уже находят применение, например, в авиалайнерах (Boeing), автомобилях (TeslaMotors) и судах (Siemens).

Сегодня ЛИА по праву считаются лучшими электрохимическим источниками электропитания различных устройств. Благодаря относительно малому весу и большой удельной емкости они наиболее часто применяются в мобильных устройствах. За счет развития науки и техники ЛИА преодолели свои главные недостатки: стабильность работы и большие токи разряда, чем потеснили никель-металлгидридные (Ni-MH) и никель-кадмиевые (Ni-Cd) аккумуляторы. В дальнейшем планируется увеличить эффективность ЛИА еще в два раза, что позволит полностью заменить аккумуляторы указанных выше типов. Кроме того, были специально разработаны литий-полимерные аккумуляторы, которые обладают еще большей емкостью и надежностью (меньшей взрывоопасностью, что особенно важно для электромобилей), по сравнению с ЛИА. Литий дорожает год от года, поскольку его сырьё ограничено, к тому же он химически очень активен и пожароопасен. В связи с этим, в 2014 году была начата разработка натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые сейчас проходят завершающую стадию доработки и тестирования, что может позволить в перспективе заменить ими ЛИА и литий-полимерные аккумуляторы, если не во всех, то в некоторых областях их использования [7].

Литература

- [1] С. Delacourt [et al.]. Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO_4 (M=Fe, Mn) Electrode Materials // *J. Electrochem. Soc.* 2005. 152. P. A913.
- [2] Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения // *Электрохимия*. 2012 48 (3). С. 362–368.
- [3] С. Kim [et al.]. Critical of a nano SnO_2 electrode for Li-secondary battery // *Chemistry of Materials*. 2005. 17. P. 3297.
- [4] S. Grugeon [et al.] Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium // *J. Electrochem. Soc.* 2001. 148. P. A285.
- [5] Г.Д. Нипан, А.И. Клындюк. Твердые растворы в системе Li-Ni-Mn-Co-O // *Неорганические материалы*. 2019. 55 (2). С. 154-160.
- [6] BESTENERGYLtd. 2002-2007 [Электронный источник] – Режим доступа: <https://best-energy.com.ua/support/battery/bu-205>.
- [7] Т. Л. Кулова, А.М. Скундин. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // *Электрохимическая энергетика*. 2016. 16 (3). С. 122–150.

Физико-химические методы анализа энтеросорбентов различной природы

Якубова А.А., Арончик Е.Д.

СПХФУ Санкт-Петербург, 197022 ул. Профессора Попова, 14
эл. почта: yakubova.anastasiya@pharminnotech.com

Современный фармацевтический рынок препаратов предлагает большое количество лекарственных препаратов, среди которых много различных биоаналогов, дженериков и инновационных медицинских средств. Однако для многих из них заявлена большая эффективность, чем у конкурентов, что непосредственно влияет и на цену. Мы решили физическими методами проверить адсорбционную способность современных адсорбентов и сравнить их со всем известным черным углем.

Применяя эти методы, мы поставили перед собой следующие задачи:

- провести сравнительный анализ водных экстрактов энтеросорбентов, оценить влияние времени контакта на следующие характеристики – рН, удельная электропроводность (κ), поверхностное натяжение (σ).
- исследовать адсорбционные характеристики сорбентов по отношению к ряду групп адсорбатов – органическим кислотам, тяжелым металлам, спиртам на примере модельных систем.

В нашей работе мы использовали следующие методики:

1. кислотно-основное титрование растворов уксусной кислоты с различными концентрациями после установления равновесия адсорбции – через 40 мин.
2. построение градуировочных графиков для определения концентрации сульфата меди по оптической плотности и удельной электропроводности растворов и последующее измерение электропроводности и оптической плотности растворов сульфата меди до и после адсорбции для определения равновесных концентраций.
3. построение изотермы поверхностного натяжения раствора пентанола методом отрыва кольца и построение градуировочного графика на основе измерения поверхностного натяжения раствора спирта после установления равновесия адсорбции и нахождение равновесной концентрации.

В ходе анализа были сделаны соответствующие выводы:

- не все лекарственные препараты обладают заявленными характеристикам.
- эффективность оказалась в большинстве случаев преувеличена.

Литература

[1] Н.А. Беляков, С.В. Королькова. Адсорбенты: каталог-справочник. Санкт-Петербург. 1997.



Научное издание

**Сборник тезисов
VIII Международного конкурса-конференции
научных работ студентов имени А.А. Яковкина
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ – ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ»,
20 ноября 2019 года,
г. Санкт-Петербург**

Научный редактор
к.х.н., доцент Проскурина Ольга Венедиктовна

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60/90_{1/16}
Тираж 150 экз.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

ISBN 978-5-905240-73-7



9 785905 240737