

Министерство науки и высшего образования РФ  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологии  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Научный совет по химической технологии РАН  
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
Российский фонд фундаментальных исследований

## **ЭКСТРАКЦИЯ И МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ В РАЗДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВ**

**Тезисы докладов  
Международной конференции,  
посвящённой 90-летию со дня рождения  
академика Б. А. Пурина**

**РХТУ им. Д. И. Менделеева  
3 декабря 2018 года**

Москва  
2018

УДК 66.0  
ББК 33.113  
Э41

**Экстракция и мембранные методы в разделении веществ:** тезисы докладов  
Э41 международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика  
Б. А. Пурина / под ред. чл.-корр. РАН Е. В. Юртова. – М.: РХТУ им.  
Д. И. Менделеева, 2018 – 192 стр.

ISBN 978-5-7237-1651-3

В сборнике представлены тезисы докладов участников Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ», посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурина.

Проведение конференции и издание сборника осуществлены при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант РФФИ 18-03-20110\18).

УДК 66.0  
ББК 33.113

ISBN 978-5-7237-1651-3

© Российский химико - технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2018

## Пленарные доклады

АКАДЕМИК БРУНО АНДРЕЕВИЧ ПУРИН

Холькин А.И., Белова В.В., Вошкин А.А.

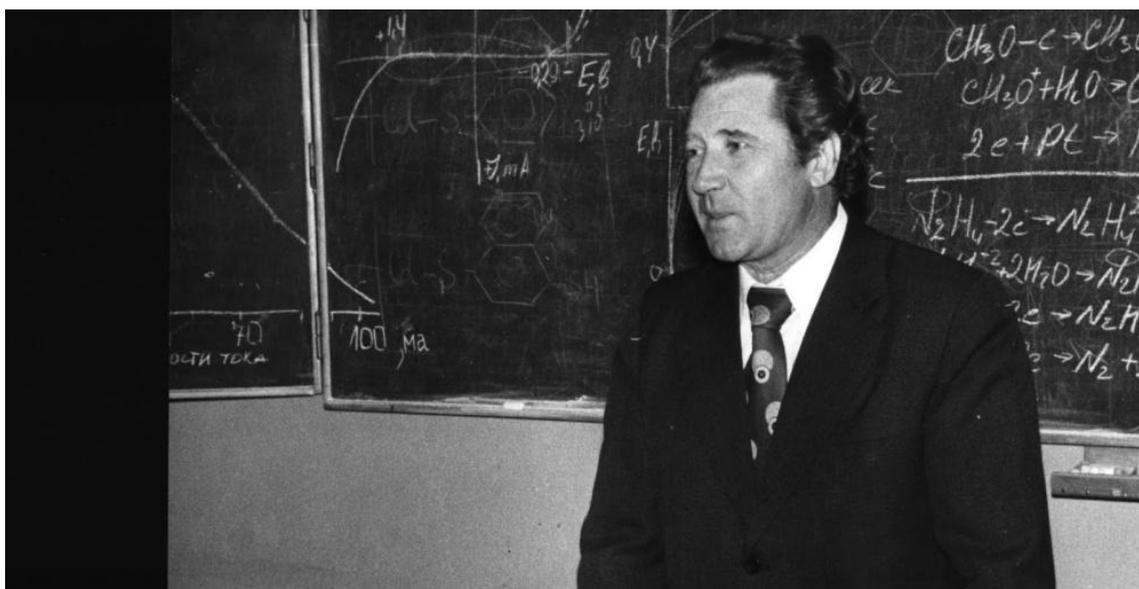
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,  
Россия

*kholkin@igic.ras.ru*

Бруно Андреевич Пурин (1928 -2001 гг.) был крупным учёным в области физической химии и технологии неорганических материалов. Его работы в области коррозии, электроосаждения металлов и экстракции с использованием жидких мембран были широко известны в Советском Союзе и во всем мире.

После окончания химического факультета ЛГУ, Б.А. Пурин начал работать в Институте химии АН ЛатвССР (теперь Институт неорганической химии) лаборантом, затем младшим научным сотрудником. В 1955 г. он защитил кандидатскую, а в 1968 г. докторскую диссертацию на тему «Электроосаждение ряда металлов из комплексных пирофосфатных электролитов». В 1957 году Б.А. Пурин возглавил лабораторию электрохимии, заведующим которой оставался до 1997 г. В 1968 г. он избирается членом-корреспондентом, в 1971 г. академиком АН ЛатвССР, а в 1987 г. академиком АН СССР. В период 1984-1988 гг. Б.А. Пурин являлся президентом Академии наук Латвийской ССР.

Б.А. Пуриным были проведены пионерские работы по созданию и развитию нового научного направления - электрохимической экстракции с использованием жидких мембран. Он руководил научными исследованиями в области экстракции и реэкстракции металлов в электрическом поле, изучению закономерностей протекания массо- и электропереноса в системах электролит-жидкая мембрана, им установлена взаимосвязь структуры межфазной границы с селективностью экстракционной системы.



Б.А. Пурин на Школе по экстракции в Шушенском (1983 г.).

Помимо активной научной деятельности Б.А. Пурин проводил большую организационную работу, как в Латвийской ССР, так и в Советском Союзе. Он являлся членом Межведомственного научно-технического совета по защите металлов от коррозии Государственного комитета СССР по науке и технике, секции Комитета по Ленинским и Государственным премиям СССР в области науки и техники при Совете Министров СССР, был членом ряда других союзных и республиканских советов. На протяжении многих лет он был постоянным членом оргкомитетов конференций по экстракции, которые проводились в различных городах нашей страны. Наиболее яркие воспоминания остались о блестящих лекциях Бруно Андреевича на Школе по экстракции в Шушенском (1983 г.). Мы его помним как очень жизнелюбивого человека, остроумного собеседника с большим чувством юмора.

Б.А. Пурин внес огромный вклад в развитие советской науки и был награжден орденами Трудового Красного Знамени (1986 г.), «Знаком Почета» (1976 г.), золотой медалью академика С.И. Вавилова (1980 г.) и многими другими наградами. В 1970 г. в коллективе авторов Б.А. Пурин был удостоен Государственной премии Латвийской ССР, а в 1976 г. премии Совета Министров СССР первой степени. Ему присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки и техники Латвийской ССР (1978). За плодотворную активную научную деятельность Б.А. Пурин был награжден орденом Дружбы народов РФ (2000).

## ВКЛАД АКАДЕМИКА Б.А. ПУРИНА В РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

Куликова Л.Д.<sup>1</sup>, Шпигун Л.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии РТУ (1987-2003 гг.), Рига, Латвия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Вся научная деятельность академика Бруно Андреевича Пурина была неразрывно связана с институтом неорганической химии АН Латвийской ССР (ныне институтом неорганической химии РТУ), где он проработал более 50 лет. Будучи еще студентом, а затем и заведующим лабораторией электрохимии, многие годы своей научно-исследовательской работы Б. А. Пурин посвятил изучению процессов коррозии и защиты металлов, в том числе разработке теоретических основ электроосаждения металлов из водных растворов электролитов. В 1970 г., как один из авторов цикла исследований «Разработка теоретических основ новой технологии и методов защиты металлов от коррозии», он был удостоен Государственной премии Латвийской ССР.

Решая важную народнохозяйственную проблему извлечения металлов из промышленных и природных растворов, Б. А. Пурин создал новое научное направление – электрохимическую экстракцию с использованием жидких мембран. Под его руководством были сконструированы и прошли полупромышленные испытания на ряде производств аппараты для электрохимической экстракции рения, золота, меди, цинка, стронция. Предложены схемы экстракционно-электрохимических систем, включающие комбинации жидких экстрагентов с твердыми ионообменными мембранами. В 1988 г. за цикл работ «Электрохимическая экстракция и реэкстракция с использованием жидких мембран» Б. А. Пурину была присуждена премия им. Густава Ванага.

Являясь директором института неорганической химии в течение 22 лет, Б. А. Пурин приложил много усилий для его профилирования и определения основных научно-исследовательских направлений, для создания современной экспериментальной базы. Обладая большим организационным талантом и умением видеть перспективу научных исследований, он инициировал работы по плазмохимии неорганических соединений и способствовал успешному решению практических задач в новых областях техники.



Б.А. Пурин с сотрудниками лаборатории электрохимии института неорганической химии.

Будучи на посту президента Академии наук Латвийской ССР, Бруно Андреевич много энергии и таланта отдавал усилению роли академии в ускорении научно-технического прогресса в республике, а также укреплению творческих связей и координации научных исследований между академиями наук Прибалтийских республик и АН СССР, международному сотрудничеству. Он состоял членом редколлегий нескольких всесоюзных научных журналов, принимал самое активное участие во всесоюзных и международных конференциях.

Пожалуй, самая яркая черта Бруно Андреевича как ученого – желание заглянуть в будущее науки, увидеть перспективные направления ее развития. Он был убежден, что новые актуальные проблемы науки и техники нельзя решить, опираясь на старые подходы и старое мышление, а поиск оптимальных путей их решения нужно доверять молодым ученым, которым принадлежит будущее.

## ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АКАДЕМИКА Б.А.ПУРИНА

Бруно Андреевич Пурин родился 16 декабря 1928 года в городе Бердянске (Украинская ССР), скончался 21 мая 2001 года в г.Риге.

- 1945 г.** Окончил с золотой медалью среднюю школу г.Старое Юрьево Тамбовской области.
- 1945 – 1951 гг.** Студент Латвийского государственного университета.
- 1951 г.** Окончил с отличием химический факультет Латвийского государственного университета.
- 1951 – 1956 гг.** Лаборант, младший научный сотрудник, аспирант Института химии АН ЛатвССР (ныне Институт неорганической химии Академии наук Латвии).
- 1955 г.** Присуждена ученая степень кандидата химических наук за диссертацию «Электродный потенциал и скорость коррозии железа в водных растворах электролитов».
- 1956 – 2001 гг.** Заведующий лабораторией электрохимии Института неорганической химии АН ЛатвССР.
- 1962 – 1984 гг.** Директор Института неорганической химии АН ЛатвССР.
- 1968 г.** Присуждена ученая степень доктора химических наук за диссертацию «Электроосаждение ряда металлов из комплексных пирофосфатных электролитов».
- 1968 г.** Избран членом-корреспондентом АН ЛатвССР
- 1970 г.** Удостоен Государственной премии Латвийской ССР.
- 1970 г.** Награжден юбилейной медалью «За доблестный труд. В ознаменование 100-летия со дня рождения Владимира Ильича Ленина».
- 1971 г.** Избран действительным членом АН ЛатвССР.
- 1975 – 1984 гг.** Академик-секретарь отделения химических и биологических наук АН ЛатвССР.
- 1975 – 1989 гг.** Главный редактор журнала «Известия Академии наук ЛатвССР. Серия химическая».
- 1976 г.** Утвержден в звании профессора по специальности «физическая химия».
- 1976 г.** Удостоен премии Совета Министров СССР.
- 1976 г.** Награжден орденом «Знак Почета».
- 1978 г.** Присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки и техники Латвийской ССР.
- 1984 – 1989 гг.** Президент Академии наук Латвийской ССР.
- 1984 г.** Избран членом-корреспондентом Академии наук СССР.
- 1985 г.** Избран депутатом и членом Президиума Верховного Совета Латвийской ССР.
- 1986 г.** Награжден орденом Трудового Красного Знамени.
- 1987 г.** Избран действительным членом Академии наук СССР.
- 1988 г.** Присуждена премия им.Густава Ванага.
- 1990 – 2001 гг.** Член редколлегии журнала «Известия Академии наук. Серия химическая».
- 1994 – 2001 гг.** Координатор двустороннего сотрудничества Академии наук Латвии и Российской академии наук.
- 2000 – 2001 гг.** Член редколлегии журнала «Химическая технология».

## РАБОТЫ Б.А.ПУРИНА И ЕГО НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ПО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗУ

**Кизим Н.Ф.**

**Новомосковский институт Российского химико-технологического  
университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия**

*nphk@mail.ru*

Электродиализ с жидкими мембранами – одно из направлений научно-исследовательской деятельности академика Б.А. Пурина и его научной школы. Актуальность работ в этой области была обусловлена необходимостью переработки промывных вод гальванических производств, содержащих катионы никеля, и медно-никелевых шламов, в которых наряду с названными элементами содержатся соединения платиновых металлов. Поэтому важной задачей являлось извлечение платиновых металлов и никеля. Перспективными авторами считали различные варианты мембранной экстракции, в том числе и экстракцию с жидкими мембранами при наложении на экстракционную систему внешнего электрического поля. Для прогнозирования поведения экстракционных систем в электрическом поле и оценки возможности использования в реальных технологических процессах авторами выполнены детальные исследования не только по электродиализу, но и по изучению кинетики и механизма переноса некоторых ионов через жидкие мембраны (ж.мб.).

К началу работ по электродиализу с ж.мб. анионов соединений платиновых металлов было известно, что наиболее подходящими экстракционными реагентами являются третичные амины и четвертичные аммониевые основания. Используя указанные реагенты, авторами выполнены обширные исследования по электродиализному извлечению палладия, осмия, электрохимической рекстракции платины, палладия и рутения, отделению платины от меди, железа и никеля. Использование растворов хлорида три-*n*-октиламмония (ТООА·HCl) в неполярных растворителях затруднено низкой электропроводностью растворов. Добавление в систему изо-амилового спирта позволило увеличить электропроводность, но появилось негативное явление «электрической пробой», наступающее через некоторое время после начала опыта. Это вызвало необходимость повышения электропроводности ж.мб. путем уменьшения ее толщины; к тому же оказалось, что степень извлечения не зависит от толщины ж.мб. Использование в качестве растворителя 1,2-дихлорэтана при электродиализе анионов  $\text{PdCl}_4^{2-}$  позволило увеличить плотность тока на порядок, но возникла зависимость скорости переноса анионов от толщины мембраны. Эти и другие особенности обусловили проведение исследований по состоянию границы раздела фаз масло/вода, влиянию на процесс наличия целлофановой пленки, необходимой для создания объемной ж.мб. Полагая, что основное влияние может быть обусловлено адсорбцией, авторами изучили этот процесс в бестоковом и токовом режимах, что способствовало лучшему пониманию механизма переноса ионов через ж.мб. Методом вольтамперометрии установлено, что при электродиализном извлечении анионов  $\text{PdCl}_6^{2-}$  из кислых растворов происходит обеднение примембранного слоя, что негативно сказывается на селективности.

Электродиализное извлечение никеля из кислых сред в системах с ж.мб. потребовало поиска состава ж.мб., изучение механизма и кинетики электродиализа, определения оптимальных параметров процесса с целью разработки новой мембранной технологии извлечения никеля из промышленных растворов. Авторы используют ж.мб. на основе смеси экстрагентов – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота и триоктиламин. Устанавливают причину перколяции проводимости, возможность извлечения ионов никеля без корректировки pH раствора.

## ПАРОФАЗНЫЕ МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БИОСПИРТОВ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

**Тепляков В. В.**<sup>1,2</sup>, **Шалыгин М. Г.**<sup>1,2</sup>, **Козлова А. А.**<sup>1,2</sup>, **Нетрусов А. И.**<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*tepl@ips.ac.ru*

Необходимость создания интегрированных систем с парофазным мембранным разделением (ПМР) возникает, если учесть принципиальную особенность явлений стриппинга: положительное или отрицательное отклонение от закона Рауля для равновесия пар-жидкость. Положительное отклонение для водно-органических систем (обогащение паровой фазы органикой) обеспечивает благоприятные условия для органодифильных мембран с доминирующей по органике проницаемостью; отрицательное отклонение - для гидрофильных мембран с предпочтительной водопроницаемостью. В настоящей работе описаны новые разработки для мембранного разделения парогазовых смесей, которые могут найти широкое применение, например, для извлечения энергоносителей из продуктов переработки биомассы.

Основные тенденции мембранного пароразделения рассматриваются на примере выделения биоспиртов из разбавленных водно-спиртовых растворов. Концентрации биоэтанола в составе ферментационных сред не может превышать 7-10%, а бутанола - 1-2% (барьеры ингибирования биопроцесса). Концентрирование биоспиртов можно реализовать с помощью органодифильных мембран, которые обычно более проницаемы для органических молекул, чем для молекул воды. Это характерно для каучуков, например, ПДМС. Стеклообразные органодифильные ди-замещенные полиацетилены также рассматриваются как перспективные материалы для такого процесса. Например, наиболее проницаемым полимером в настоящее время является известный политриметилсилилпропин (ПТМСП), который активно исследован в большом числе работ в качестве первапорационного мембранного материала для разделения водно-спиртовых смесей. Для понимания практического потенциала ПМР особое внимание уделяется фундаментальным аспектам сепарации: (1) вкладу фазового перехода жидкость/пар и (2) паро-селективным свойствам органодифильных (гидрофильных) мембран.

В целом, лабораторные и коммерчески доступные мембраны для пароразделения могут быть классифицированы следующим образом: (1) высоко проницаемые эластомерные мембраны (например, на основе ПДМС) и гидрофобные стеклообразные полимерные мембраны с селективностью органика/вода  $> 1$  (например, на основе ПТМСП и ПМП); (2) средне-проницаемые гидрофобные стеклообразные полимерные мембраны с селективностью органика/вода  $< 1$  (например, на основе поливинилтриметилсилана, ПВТМС) и (3) гидрофильные мембраны с селективностью вода/органика  $\gg 1$  (например, мембраны на основе поливинилового (ПВА) спирта; мембраны на основе целлюлозы).

Представлены возможные операционные схемы парофазного мембранного выделения биоспиртов с учетом применения органодифильных или гидрофильных мембран, обеспечивающие гибкое концентрирование биоспиртов вплоть до 98% концентрации целевого компонента. Результаты моделирования подтверждены экспериментально.

*Исследования были финансово поддержаны грантом РФФИ № 16-14-00098.*

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ

Голубенко Д.В.<sup>1,2</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия  
*yaroslav@igic.ras.ru*

Для разнообразных областей применения ионообменных мембран наиболее важными являются ионная проводимость и селективность. Лучшим сочетанием этих параметров отличаются гомогенные мембраны типа Нафион. Их высокая протонная проводимость и низкая газопроницаемость делают их незаменимыми при использовании в низкотемпературных топливных элементах и электролизерах. Отметим, что для большинства массовых применений таких мембран более важна селективность переноса ионов определенного заряда, которая наиболее часто выражается в числах переноса. В силу особенности структуры и процессов переноса в мембранах их проводимость и селективность в определенном смысле являются антагонистами. Чем выше проводимость мембран при прочих равных условиях, тем ниже их селективность. Интересно, что и это сочетание для мембран Нафион оказывается близким к оптимальному. Однако широкому использованию этих материалов в электромембранных технологиях мешает их высокая стоимость. Поэтому в установках для электродиализа и ряда других процессов их вытеснили гораздо более дешевые гетерогенные мембраны, получаемые совместным прессованием ионита и пластификатора. Так, например, катионообменные гетерогенные мембраны типа МК-40 или Ралекс, получают прокаткой сульфированного полистирола и полиэтилена. Однако гетерогенная природа таких мембран и способ их формирования определяет бимодальное распределение в них пор. Наличие дополнительной системы крупных пор с размером порядка  $10^3$  нм приводит к более низкой селективности процессов переноса в них.

Для повышения селективности ионообменных мембран можно использовать различные подходы, включая создание селективного слоя на поверхности и сшивку. Однако повышение селективности при этом обычно сопровождается существенным падением проводимости. Другой достаточно интересный подход – введение наночастиц, обеспечивающих повышение селективности за счет процесса аналогично сшивке таких материалов [1].

Другим перспективным представляется получение мембран аналогичного состава путем полимеризации ионита в готовой полимерной пленке. При обработке исходных пленок радиационным [2] или ультрафиолетовым [3] облучением в них генерируются радикалы, которые оказываются достаточно стабильными и могут быть использованы для прививочной полимеризации, например, полистирола. После сульфирования полученного сополимера получают мембраны, обладающей достаточно высокой протонной проводимостью и селективностью переноса, сопоставимые по соотношению этих параметров с перфторированными гомогенными мембранами. В то же время их состав оказывается практически идентичным широкоизвестным гетерогенным мембранам типа МК-40. Сочетание низкой стоимости и хороших транспортных свойств делают эти мембраны перспективными для использования в различных электромембранных технологиях, включая электродиализ, обратный электродиализ и другие [2,3].

Следует отметить, что этот подход не является единственным. Так в Черноголовке развивается альтернативный метод, в котором активация мембран осуществляется их механическим растяжением. Таким образом получены мембраны на основе поливинилиденфторида [4], которые продемонстрировали неплохие свойства в топливных элементах.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).*

#### **Литература**

1. Golubenko D.V., Karavanova Yu.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.// An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles.// J. Membrane Science. 2018. V.563. P. 777–784.
2. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B.// New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems.// J. Membrane Sci. 2016. V. 515. P. 196–203.
3. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.// Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene.// Separation Purification Tec. 2018. V.207. P.329–335.
4. Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Пономарев А.Н./ Исследование порообразования и проницаемости паров метанола в растянутых пленках политетрафторэтилена как прекурсора композитных ионообменных мембран// Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8, С. 107-115.

## ОТ РАЗРАБОТКИ ДО ОСВОЕНИЯ. УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ НА ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРАХ

Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Геря В.О.,  
Быданов Б.А., Семенов А.А., Солодовников А.В.

Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных  
Технологий» ГК «Скайград»,  
Королев, Россия  
*zgalieva@gmail.com*

В составе концентратов РЗЭ находится от 15 до 17 элементов, близких по химическим свойствам, поэтому для их разделения требуется большое количество экстракционных каскадов с общим числом ступеней более 1000. Производства по разделению редкоземельных концентратов (РЗК) ведущих мировых держав (США, СССР, Канада, Китай), построенные в 80-90 годах, когда в мире интенсивно развивалось их потребление, характеризуются высокой материало- и энергоемкостью и занимают большие площади.

Лаборатория Инновационных Технологий группы компаний «Скайград» разработала универсальную технологию разделения РЗЭ, включающую процессы электрохимического окисления церия в электролизерах с керамической корундовой диафрагмой и экстракции в автоматизированных каскадах центробежных экстракторов собственной конструкции и изготовления [1,2]. Технология и конструкции электролизера и центробежного экстрактора защищены патентами РФ (№ 2605751, 2623542, 2566137, 150234).

### **Основные преимущества новой технологии:**

- разделение РЗЭ проводят в каскадах центробежных экстракторов, которые имеют в 25-30 раз меньший объем загрузки рабочих растворов и экстрагента, чем в известных и применяемых ранее смесительно-отстойных аппаратах, и одновременно в 30 раз большую производительность;
- эффективность процесса экстракционного разделения РЗЭ достигается созданием в камере смешения большой удельной поверхности массообмена между экстрагентом и рабочим раствором, а высокая скорость разделения водноорганических эмульсий в камере разделения – за счет центробежных сил при вращении ротора;
- в качестве экстрагента используется оптимально разбавленный ТБФ (75-80% в РЭД-3М), который при большом насыщении РЗЭ быстро расслаивается в эмульсии с концентрированными растворами РЗЭ, что снижает прямые потери экстрагента при сохранении высокой производительности оборудования;
- каскады разделения из центробежных экстракторов имеют небольшую инерционность, что позволяет при переходе на концентрат другой состава менять режим работы каскада без потери продукции;
- технология разделения в новом исполнении легко автоматизируется, что позволяет снизить риск влияния «человеческого фактора» на управление производством.

В качестве исходных концентратов РЗЭ при исследовании использовали РЗК производства ОАО «СМЗ», а также опытные партии концентратов, полученные в ООО «ЛИТ» из фосфогипса ПАО «ФосАгро», из отходов производства магнитов самарий-кобальт и неодим-железо-бор.

Разделение проводили в режиме рефлекс-процесса, число ступеней и режим разделения рассчитывали по алгоритму, заложенному в автоматизированные таблицы Excel [3]. Перед запуском каскадов рассчитывали радиусы перелива ( $R_l$ ) легкой фазы

каждой ступени по упрощенной формуле (1), которые корректировались по измеренной плотности фаз на ступени при выявлении уносов [4].

$$R_{л} = \sqrt{\frac{R_{г}^2 - R_{ПРФ}^2 (1 - \rho_{л} / \rho_{м})}{\rho_{л} / \rho_{м}}} \text{ (мм)}, \quad (1)$$

где  $R_{г}$  и  $R_{ПРФ}$  – радиусы перелива тяжелой фазы и поверхности раздела фаз (мм),  $\rho_{л}$  и  $\rho_{г}$  – плотности легкой и тяжелой фазы (г/см<sup>3</sup>), соответственно.

Проведенные лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания расчетных режимов разделения РЗК различного состава на каскадах экстракторов определили предпосылку для создания универсальной технологии разделения РЗЭ и автоматизированной системы управления технологическим процессом [5].

Разработанная технология реализована на экспериментальном производстве по разделению РЗК с получением концентрата среднетяжелой группы РЗЭ и оксидов церия, лантана, неодима, празеодима при содействии Министерства промышленности и торговли при финансовой поддержке Фонда развития промышленности. Общий объем финансирования на создание производства, включая средства инвесторов, составил около 800 млн. руб. Объем переработки – до 140 т  $\Sigma$ РЗО в год.

### Литература

1. Исследование процесса разделения группового концентрата РЗЭ, выделенного из отходов фосфогипса, на групповые концентраты и индивидуальные РЗЭ на центробежных экстракторах / А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева и др. // 2ая Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции», Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.: сб. материалов: Ч. 1. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2013. – С. 127-129.
2. Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Соболев Ю.Б. Исследования по разделению ГРЗК, выделенного из лопаритового концентрата, на групповые концентраты и индивидуальные РЗМ на каскаде центробежных экстракторов // Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России «РЗМ-2013», Томск, 20-21 ноября 2013 г.: сб. материалов / под ред. Б.М. Кербеля. – Северск: Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 90-100.
3. Расчет полного противоточного экстракционного каскада с обменной промывкой с использованием Excel / А.А. Гасанов, А.А. Семенов, В.В. Апанасенко, О.В. Юрасова // Цветные металлы. – 2016. – № 5. – С. 44-49.
4. Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косогоров А.В. Центробежные экстракторы ЦЕНТРЭК – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 214 с.
5. Освоение технологии разделения РЗК ОАО «СМЗ» на автоматизированном каскаде центробежных экстракторов собственной конструкции (модель ЭЦ-1000ПБ) / А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева и др. // Цветная металлургия. – 2015. – № 4. – С. 53-58.

## **Секция «Экстракция неорганических и органических веществ»**

### **ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ**

**Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.**

**Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия**

*Elena-Golubina@mail.ru*

Обычно жидкостную экстракцию проводят в эмульсионном режиме, используя мешалки или пульсаторы. Недостаток этих методов состоит в усложнении аппаратного оформления, повышенном расходе энергии, затрачиваемой на перемешивание объемов фаз и диспергирование одной из них, возможность образования стойких эмульсий, унос экстрагента, большая длительность процесса, ограниченная производительность. При экстракции РЗЭ основное сопротивление массопереносу обусловлено образованием межфазных пленок, «медуз» (cruds в англоязычной литературе) и более эффективным является метод, основанный на локальном подводе энергии к межфазному слою.

Цель работы – установление влияния локальных колебаний в межфазном слое на процесс экстракции.

Локальный подвод энергии осуществлялся с помощью вибратора, который представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко закрепленным в центре диффузора стержнем, заканчивающимся вибрирующим элементом.

Для оценки влияния различных факторов на процесс экстракции при наложении механических колебаний использовали коэффициент ускорения экстракции, определяемый соотношением концентраций РЗЭ в органической фазе при наложении на систему механических колебаний и их отсутствии, к заданному моменту времени.

Максимальный эффект интенсификации экстракции наблюдается при помещении вибратора на межфазную границу. Удаление вибратора с межфазной границы в глубину водной или органической фазы приводит к снижению эффекта интенсификации процесса экстракции в 1,5-2 раза, так как энергия колебаний в основном диссипирует в объеме фаз.

Величина коэффициента ускорения экстракции при локальном колебательном воздействии определяется природой извлекаемого элемента, растворителя, частотой и амплитудой колебаний виброэлемента, скоростью движения жидкостей, а также начальными концентрациями извлекаемого элемента и экстракционного реагента.

Для статичной и динамичной систем было обнаружено существование резонансной частоты, определяемой абсциссой точки максимума на зависимости коэффициента ускорения экстракции от частоты колебаний. Резонансная частота не зависит от формы экспериментальной ячейки, вида вибрирующего элемента и его положения в ячейке. От этих параметров зависит эффект интенсификации процесса экстракции РЗЭ. Различие в коэффициентах ускорения экстракции связано с особенностями распространения и взаимодействия волн. Резонансная частота зависит от природы растворителя и экстрагента, а также от начальных концентраций РЗЭ и экстрагента. Наиболее высоким значением резонансной частоты характеризуется система с гептаном в качестве разбавителя, а наименьшим – с толуолом. В такой же

последовательности изменяется и величина межфазного натяжения: 49.7 мН/м (гептан/вода); 45.8 мН/м (тетрахлорметан/вода); 39.6 мН/м (толуол/вода) при 20 °С.

При использовании в качестве экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) величина коэффициента ускорения экстракции для статичной системы достигает величины ~ 4, а для динамичной ~ 2. Различие в величинах коэффициента ускорения экстракции объясняется тем, что движущиеся потоки создают дополнительное волнообразование на межфазной поверхности, которое может не совпадать с резонансной частотой и приводить к подавлению резонансного режима.

Зависимость коэффициента ускорения экстракции проходит через минимум. С течением времени увеличивается накопление РЗЭ в межфазном слое, которое приводит к снижению интенсивности спонтанной поверхностной конвекции и как следствие, влияние механических колебаний в межфазном слое на извлечение РЗЭ уменьшается. Увеличение коэффициента ускорения обусловлено разрушением межфазной пленки, т.е. образованием вблизи вибратора области, свободной от межфазных образований.

Увеличение начальной концентрации РЗЭ с 0,005 М до 0,1 М приводит к снижению коэффициента ускорения экстракции с 4,1 до 1,3 в статичной системе. В динамичной системе величина коэффициента ускорения экстракции зависит от скоростей движения жидкостей. При одинаково низкой скорости движения фаз (0,5 мл/мин) коэффициент ускорения экстракции равен 2,6, а при более высокой скорости движения органической фазы 2 мл/мин (при неизменной скорости движения водной фазы 0,5 мл/мин) эффект влияния механических колебаний равен 1,9.

В процессе экстракции РЗЭ растворами три-н-бутилфосфата (ТБФ) в поле механических колебаний резонансной частоты наблюдается помутнение органической фазы, которое указывает на протекание процесса эмульгирования. Частичное диспергирования одной жидкости в другой наряду с колебаниями межфазной поверхности приводит к увеличению ее площади, что обуславливает повышение коэффициента ускорения экстракции.

При повышении начальной концентрации ТБФ в гептане с 0,1 до 0,5 М и в случае извлечения Nd(III), и в случае извлечения Er(III) коэффициент ускорения экстракции, при прочих равных условиях, уменьшается примерно в 4 раза при времени процесса 0-60 мин. Влияние начальной концентрации соли РЗЭ в водном растворе на величину коэффициента ускорения экстракции выражено в меньшей степени, причем оно более заметно в первые 20 мин опыта. При временах более 30 мин величина коэффициента ускорения экстракции не превышает 1,5, даже при увеличении концентрации на порядок. Полученные зависимости характерны для статичной системы.

В зависимости от режима движения жидкостей колебания межфазной поверхности могут изменять интенсивность процессов коалесценции и диспергирования капель. В частности, увеличение скорости движения водной фазы приводит к увеличению интенсивности эмульгирования, но «уход» вибрирующего элемента с межфазной поверхности приводит к снижению эффекта интенсификации.

Таким образом, локальное колебательное воздействие в межфазном слое приводит к интенсификации экстракции РЗЭ в проточной и статичной системах при использовании в качестве экстрагентов Д2ЭГФК и ТБФ. Величина коэффициента ускорения экстракции зависит от природы разбавителя, частоты колебаний виброэлемента, скоростей движения фаз.

### Литература

1. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018, V.132, No 10, p. 98-104.

2. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Экстракция редкоземельных элементов растворами три-н-бутилфосфата при локальном колебательном воздействии в статичной и проточной системах // Журнал прикладной химии. 2018, Т. 91, № 5. с. 715-719.

## **РАДИАЦИОННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ**

**Дживанова З.В., Кадыко М.И., Белова Е.В.**

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия**

*zdzhivanova@yandex.ru*

Основным способом регенерации отработавшего ядерного топлива является PUREX-процесс, основанный на совместном извлечении урана и плутония методом жидкостной экстракции. Основной проблемой использования экстракционных систем для извлечения радионуклидов является изменение их химического состава и физико-химических свойств под воздействием ионизирующего излучения [1]. Накопление продуктов радиационной деструкции приводит к ухудшению экстракционных характеристик и таких гидродинамических показателей, как скорость расслаивания органической и водной фаз, межфазное натяжение на границе водной и органической фаз, плотность и вязкость органического раствора. Изменение вышеперечисленных параметров зависит как от природы экстрагента и разбавителя, так и вида, дозы и мощности излучения.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния дозы облучения на изменение состава, гидродинамических показателей и экстракционных характеристик системы «30 % ТБФ – Изопар-М».

Экстракцию Pu-239 из азотнокислого раствора проводили необлученным и облученным ускоренными электронами до разных доз в диапазоне от 36 до 520 кГр экстрагентом. После экстракции проводили стадии реэкстракции и регенерации. Для облучения экстракционной системы использовали линейный ускоритель электронов УЭЛВ-10-10-С70. Для дозиметрии использовались пластинки из сополимера с феназиновым красителем (СО ПД (Ф)Р – 5/50). Анализ функциональных групп продуктов деградации проводили методами ИК-спектроскопии. С помощью газовой хроматографии и ЯМР определяли убыль ТБФ и накопление МБФК и ДБФК. Следует отметить, что анализу подвергались только образцы, не контактировавшие с плутонием. Фиксировали изменение плотности и вязкости органического раствора, скорости расслаивания фаз, а также коэффициента распределения плутония и доли остаточного плутония в органической фазе.

Видна общая тенденция к снижению экстрагируемости плутония по мере облучения экстрагента ускоренными электронами. Во всём интервале исследованных доз снижение коэффициента его распределения составило 28%, что коррелирует с данными об убыли ТБФ. Рост плотности и вязкости экстрагента с дозой облучения косвенно подтверждает образование в органическом растворе высокомолекулярных продуктов димеризации и рекомбинации фрагментов молекул разбавителя и радикальных продуктов разложения разбавителя и экстрагента. На стадии регенерации системы раствором гидрокарбоната натрия скорость расслаивания фаз падает до нуля при дозах более 500 кГр, уменьшаясь с 0,6 мм/с для необлученного экстрагента до 0,4 мм/с для экстрагента, облученного до дозы 360 кГр. Падение скорости расслаивания на больших дозах облучения совпадает с накоплением в системе карбоновых кислот.

## Литература

1. Wright A., Paviet-Hartmann P. Review of Physical and Chemical Properties of TributylPhosphate/Diluent/Nitric Acid Systems//Separation science and technology., 2010, Vol. 45, p. 1753-1762.

## СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Елохов А.М., Станкова А.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
Пермь, Россия  
*elhalex@yandex.ru*

Задача повышения безопасности экстракционных процессов, а также проблемы концентрирования гидрофильных и диссоциирующих соединений привели к необходимости разработки экстракционных систем нового типа, главным требованием к которым является высокая полярность экстракта и значительная концентрация воды в нем. В качестве перспективных растворителей рассматриваются водорастворимые полимеры, поверхностно-активные вещества, ионные жидкости или глубоко эвтектические растворители. Особый интерес представляют ПАВ, возможность варьирования строения которых позволяет управлять способностью к высаливанию при действии температуры, неорганических или органических веществ. Кроме того, введение в структуру молекул ПАВ функциональных групп, обладающих комплексообразующей способностью, позволяет управлять экстракционной способностью в отношении ряда ионов металлов.

Наиболее сложной задачей при разработке экстракционных систем является подбор высаливателя для определенного ПАВ или выбор ПАВ для заданного объекта анализа и последующая оптимизация температурно-концентрационных параметров процесса экстракции, которая может быть решена с использованием методов физико-химического анализа. В представленном докладе будут рассмотрены примеры использования системного подхода к разработке систем для концентрирования неорганических веществ на основе технических ПАВ.

*Пример 1* иллюстрирует подход к поиску оптимального высаливателя и оценке экстракционной способности двух технических ПАВ: оксиэтилированного нонилфенола (неонола АФ 9-12) и бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия (оксифоса Б). Установлено, что лучшими высаливателями при температуре близкой к комнатной являются сульфаты непереходных металлов, а при температуре выше комнатной – хлориды щелочных металлов и аммония. На основании исследования растворимости в системах высаливатель ПАВ – вода в политермических условиях оптимизированы температурно-концентрационные параметры экстракции и показана возможность количественного концентрирования ряда ионов металлов.

*Пример 2.* Потенциальным источником соединений бора являются природные рассолы бишофита – гексагидрата хлорида магния, поэтому представляло интерес рассмотреть возможность концентрирования борной кислоты из концентрированных рассолов. На первом этапе осуществлен выбор ПАВ, обладающих высокой способностью к высаливанию при действии хлорида магния, и последующее изучение растворимости в системах  $MgCl_2$  – ПАВ – вода. В оптимальных концентрационных условиях исследовано распределение борной кислоты и установлено, что несмотря на отсутствие

специфического взаимодействия борной кислоты с исследуемыми ПАВ, возможно их использование для ее концентрирования из рассолов магнийсодержащих солей. Таким образом, системный подход позволяет с одной стороны осуществлять целенаправленный подбор высаливателя при разработке экстракционных систем, а с другой стороны «конструировать» ПАВ с прогнозируемой способностью к высаливанию и являющихся селективными экстрагентами для определенных веществ.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОФЕНА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Заходяева Ю.А.<sup>1,2</sup>, Вошкин А.А.<sup>1,2</sup>, Соловьев В.О.<sup>1</sup>, Рудаков Д.Г.<sup>2</sup>,  
Тимошенко А.В.<sup>2</sup>, Жучков В.И.<sup>2</sup>, Малюгин А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия  
*yz@igic.ras.ru*

Тиофен и его производные входят в состав сырой нефти, бензина, дизельного топлива и сырого масла. Использование топлива с высоким содержанием ароматических соединений серы, приводит к чрезмерным выбросам загрязняющих веществ, таких как двуокись серы и/или триоксид серы в атмосферу. Сжигание серосодержащих соединений является основной причиной коксования, спекания и коррозии катализаторов на основе металлов в дальнейших процессах переработки нефти. Сокращение серосодержащих соединений в топливе и маслах считается важным средством улучшения качества воздуха [1–3].

Тиофен является важнейшим полупродуктом промышленной органической химии и исходным сырьем для производства пестицидов, лекарственных препаратов, присадок к маслам и топливам [4].

Для совершенствования экстракционных методов извлечения тиофена было предложено использование систем на основе водорастворимых полимеров.

Результаты систематических исследований показали, что система на основе полиэтиленоксида с молекулярной массой 1500 практически не проявляет экстрактивных свойств для извлечения тиофена. В свою очередь система на основе поливинилпирролидона 3500 показала себя в качестве эффективного экстрагента для извлечения тиофена из смеси ароматических углеводородов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10486).*

### Литература

1. T. Khezeli, A. Daneshfar Synthesis and application of magnetic deep eutectic solvents: novel solvents for ultrasound assisted liquid-liquid microextraction of thiophene// Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V.38. P.590–597.
2. S. E.E. Warraga, C. Pototzki, N. R. Rodriguez, M. v. S. Annaland, M. C. Kroon, C. Held, G. Sadowski, C. J. Peters Oil desulfurization using deep eutectic solvents as sustainable and economical extractants via liquid-liquid extraction: Experimental and PC-SAFT predictions// Fluid Phase Equilibria. 2018. V.467. P.33–44.
3. M. Królikowski Liquid – liquid extraction of sulphur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids // J. Chem. Thermodynamics. 2018. In Press. P.51

4. M. B. Singh, S. P. Chheda, R. D. Reddy, L. K. Haria, S. M. Vaidya, V. G. Gaikar Interfacial Behaviour of Substituted Dibenzothiophenes for their Extraction in Biphasic Dodecane-Ionic liquid Systems// Chemical Physics. 2018. V.511. P.54–62.

## **ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ**

**Касиков А.Г., Соколов А.Ю., Щелокова Е.А.**

**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия**  
*cobaltag@yandex.ru*

На практике очистку никелевых растворов от примесей железа проводят обычно путем гидролитического осаждения [1]. Данный способ достаточно эффективен при переработке растворов с низкой концентрацией железа. При его высоком содержании значительно увеличивается выход железистого кека, который содержит никель и другие цветные металлы. Железистые кеки являются отвальными продуктами, и поэтому их складирование приводит к загрязнению окружающей среды.

Избежать получения отвального продукта возможно при селективном экстракционном извлечении железа с последующим получением дополнительной продукции. Такой процесс в настоящее время действует во Франции при извлечении из хлоридных никелевых растворов Fe(III) трибутилфосфатом (ТБФ) [1]. Несмотря на доступность и высокую экстракционную способность по отношению к хлорокомплексам Fe(III), ТБФ имеет ряд недостатков: относительно высокую растворимость, близкую с водой плотность, склонность к гидролизу и не является селективным экстрагентом.

Помимо ТБФ высокой экстракционной способностью к Fe(III) обладают многие реагенты, включая алифатические кетоны. В литературе чаще всего описаны процессы экстракции с использованием низкомолекулярного представителя алифатических кетонов - метилизобутилкетона [2]. Несмотря на доступность и низкую стоимость, применение этого реагента в гидрометаллургии весьма ограничено из-за его очень высокой растворимости и низкой температуры вспышки. Способностью хорошо экстрагировать Fe(III) обладают и менее растворимые высокомолекулярные кетоны. В частности, ранее нами показана возможность эффективного извлечения Fe(III) из растворов хлороводородной кислоты алифатическими кетонами, содержащими 8-11 атомов углерода [3]. В данной работе высокомолекулярные кетоны использовали для экстракции Fe(III) из модельных и технологических хлоридных никелевых растворов.

Как видно из Рис. 1, Fe(III) из хлоридных никелевых растворов экстрагируется 2-октанолом хуже, чем из растворов хлороводородной кислоты, однако, при концентрации ионов хлора свыше 8 моль/л степень его извлечения превышает 95%. Важно отметить, что в отличие от триалкиламина (ТАА) и спиртов (Табл. 1) 2-октанол практически не экстрагирует присутствующие обычно в никелевых растворах медь и кобальт, что указывает на его высокую селективность.

Исследование экстракции Fe(III) из хлоридных никелевых растворов 2-нонанолом, 2-деканолом и 2-ундеканолом показало, что с увеличением длины углеводородного радикала экстракционная способность кетонов снижается незначительно, поэтому для проведения укрупненных лабораторных испытаний по извлечению Fe(III) использовали практически нерастворимый в водной фазе 2-

ундеканон. В качестве основной задачи испытаний являлось удаление из никелевого раствора большей части железа с последующим получением достаточно чистого и концентрированного раствора хлорного железа.

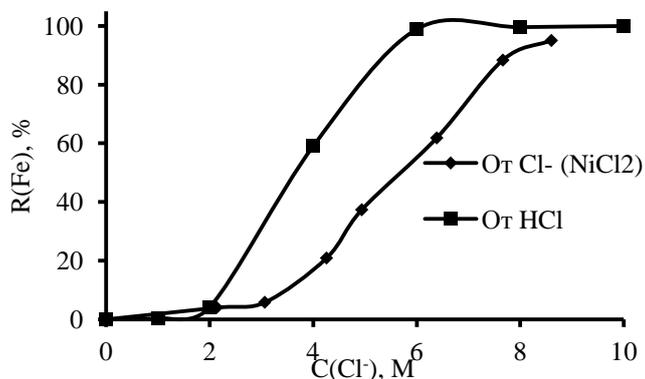


Рис. 1. Влияние концентрации ионов хлора на извлечение Fe(III) из растворов HCl и NiCl<sub>2</sub> 2-октанолом при O:B=1:1

Таблица 1. Влияние природы экстрагента на извлечение меди и кобальта из раствора состава, г/л: 163 Ni, 4.4 Co, 1.12 Cu, 40 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, смесями экстрагентов при O:B=1:2.5 для ТАА, O:B=1:1 для спиртов и кетона

Экстрагент	Остаточное содержание, г/л		Извлечение, %	
	Cu	Co	Cu	Co
15% ТАА+10% октанола	0.53	3.3	53.0	25.0
30% ТАА+15% октанола	0.35	2.5	68.7	43.2
Смесь спиртов C8+C10	0.88	3.5	21.4	20.5
2-октанон	1.12	4.4	<0.1	<0.1

Экстракцию Fe(III) проводили на 7-ступенчатом экстракционном каскаде из раствора содержащего, в г/л: 196 Ni, 20.6 Fe, 3.8 Co, 0.05 Cu, 247 Cl по схеме: 3 ступени противоточной экстракции, 1 ступень промывки и 3 ступени противоточной реэкстракции. В зависимости от соотношения фаз на экстракции и реэкстракции остаточная концентрация Fe(III) в рафинатах составляла от 0.29 до 1 г/л, а в реэкстрактах от 70 до 92 г/л. При проведении процесса в оптимальном режиме было достигнуто 97% извлечение Fe(III) и получен реэкстракт, содержащий 76 г/л железа, 25 мг/л никеля и менее 1 мг/л кобальта и меди. Из полученного раствора была выделена соль хлорного железа, соответствующая марке «хч».

Таким образом, высокомолекулярные алифатические кетоны являются селективными экстрагентами Fe(III) из хлоридных никелевых растворов, использование которых позволяет получать чистые растворы хлорного железа.

#### Литература

1. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. М.: Машиностроение. 1995. Т.2. 469 с.
2. Farouq R., Selim Y. Solvent Extraction of Iron ions from Hydrochloric acid Solutions // Chil. Chem. Soc. 2017. V. 62, № 2. P. 3427-3429.
3. Соколов А.Ю., Касиков А.Г. Экстракция железа(III) из растворов хлороводородной кислоты алифатическими кетонами // Сб. Матер. Всерос. студенч. конф. СНТК-2018. Издательство МГТУ. 2018. С. 140-142.

## ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ (Cd, Zn, Fe, Co, Cu, Ni) В ДВУХФАЗНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЕ ПЭО-1500 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

**Кольцова Е.С.<sup>1</sup>, Заходяева Ю.А.<sup>1</sup>, Вошкин А.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

ek@igic.ras.ru

К настоящему времени весьма актуальными являются исследования, направленные на изучение возможностей применения доступных экологических безопасных процессов извлечения редких металлов из аккумуляторов и батареек. Развитие новых подходов к переработке данных отходов с использованием экстракционных методов позволит повысить уровень энерго-, ресурсосбережения и сократить объемы отработанных химических источников тока.

Широко используемые способы переработки отходов электроники – пирометаллургия и гидрометаллургия имеют ряд существенных недостатков, прежде всего – это потери ценных компонентов, высокие энергозатраты, экологический ущерб, негативное влияние на здоровье человека.

Экстракционные методы нашли свое применение в технологии получения ценных компонентов редких металлов из отходов электроники [1, 2]. Однако традиционным экстракционным системам присущ ряд недостатков – использование пожароопасных, дорогих и токсичных органических растворителей. В связи с этим, целесообразно использование принципов «зеленой химии» при создании экстракционных систем.

По данным международных баз цитирований за последние 15 лет значительно увеличилось количество публикаций касательно процессов экстракции с использованием двухфазных водных систем, которые нетоксичные, биоразлагаемые и доступные, не взрывопожароопасные [3–7]. Однако подобные экстракционные системы находят применение только в решении аналитических задач. Эффективное выделение и разделение ионов металлов, в этом случае, возможно при их низких концентрациях в исходном растворе [6], таким образом это исключает применение двухфазных водных систем для экстракции из технологических растворов выщелачивания источников тока.

Целью настоящей работы было изучить межфазное распределение катионов металлов Cd(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) в двухфазной водной системе полиэтиленоксид-1500 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O в условиях высоких концентраций солей металлов, близких по значениям к технологическим растворам выщелачивания источников тока.

Установлено, что экстракция исследуемых катионов металлов Cd(II), Zn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) протекает с низкими значениями коэффициента распределения и степени извлечения в условиях концентраций солей металлов более 0,001 мг/л. Изучено межфазное распределение катионов металлов в двухфазной водной системе ПЭО-1500 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O с использованием комплексообразующих агентов NaCl, NaBr, NaI. Данные комплексообразующие реагенты не оказали существенного влияния на коэффициенты распределения металлов, концентрации которых были близки к концентрациям металлов в технологических растворах выщелачивания источников тока.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-106.2017.3, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170.*

## Литература

1. Zhang L., Xu Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment // *Journal of Cleaner Production*, 2016, v.127, p. 19 – 36.
2. Tanong K., Coudert L., Mercier G., Blais J.F. Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process // *Journal of Environmental Management*, 2016, v. 181, p. 95 – 107.
3. Macedo de Oliveira W. C., Rodrigues G. D., Mageste A. B., Rodrigues de Lemos L. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems // *Chemical Engineering Journal*, v. 322, 2017, p. 346 – 352.
4. Karmakar R., Sen K. Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration // *Journal of Molecular Liquids*, 2019, v. 33, p. 231 – 247.
5. Kul M., Oskay K. Separation and recovery of valuable metals from real mix electroplating wastewater by solvent extraction // *Hydrometallurgy*, 2015, v. 155, p. 153 – 160.
6. Leite D.S., Gutierrez Carvalho P.L., Lemos L.R., Mageste A.B., Rodrigues G.D. Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system // *Separation and Purification Technology*, 2019, v. 210, p. 327 – 334.
7. Заходяева Ю.А., Изюмова К.В., Соловьева М.С., Вошкин А.А. Экстракционное разделение компонентов растворов выщелачивания элементов питания // *Химическая технология*, том 17, №12, 2016, с. 569 – 573.

## ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ УСТАНОВКЕ С ИМПУЛЬСНОЙ ПОДАЧЕЙ ЭЛЮЕНТА

**Мартынова М.М., Костянян А.Е.**

**Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия**  
*maria.mikhailovna1994@yandex.ru*

Жидкость-жидкостная хроматография, как физико-химический метод, позволяет разделить и идентифицировать компоненты, а также установить качественный и количественный состав различных многокомпонентных смесей. Достаточно новым методом, нашедшим применение в процессах разделения смесей, является жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой или жидкостная хроматография без твердого носителя. В зарубежных публикациях по жидкость-жидкостной хроматографии используются названия противоточная хроматография (countercurrent chromatography) и центробежная распределительная хроматография (centrifugal partition chromatography). Разделение жидкой смеси компонентов данным методом заключается в многократном перераспределении компонентов между проточной (подвижной) и непроточной (неподвижной) жидкими фазами. Непроточная фаза удерживается в хроматографической колонке, выполненной в форме спиральной трубки при помощи центробежных сил [1] или при помощи сил вязкости и поверхностного натяжения в случае каскада последовательно соединенных камер [2], и обладает подвижностью в пределах аппарата.

Достоинствами исследованного в настоящей работе многоступенчатого экстракционно-хроматографического процесса являются простота оборудования и отсутствие серьезных препятствий для увеличения масштабов до промышленного применения. Для этого необходимы дальнейшие исследования, в частности, влияния

схем и режимов подачи проточной фазы и подлежащей разделению смеси компонентов в многоступенчатую установку на эффективность ее работы.

Экспериментальная установка представляет собой каскад из четырех последовательно соединенных между собой многоступенчатых колонн, секционированных перфорированными тарелками (рис. 1). Подача разделяемой смеси и подвижной фазы осуществлялась с помощью дозирочных насосов с регулируемой частотой и скоростью движения поршня, что позволяло осуществить как продвижение по колонкам дискретных объемов проточной фазы, так и необходимый для межфазного массообмена их интенсивный контакт фаз.

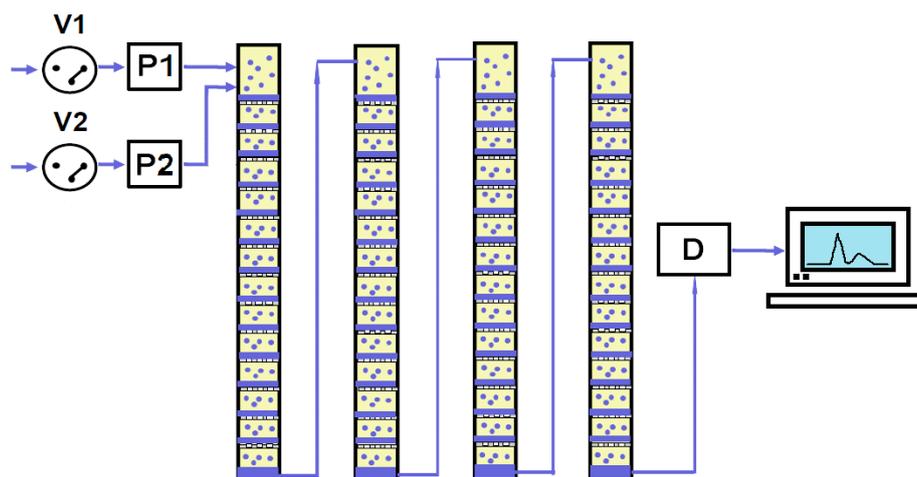


Рис. 1. Экспериментальная установка с импульсной подачей элюента:  
**V1, V2** – контроллеры; **P1, P2** – плунжерные насосы; **D** – детектор.

Эксперименты проводили с использованием двухфазной системы гексан-изопропанол-вода в объемном соотношении 1:1:1. В качестве разделяемых веществ использовали кофеин и кумарин, предварительно определив коэффициенты распределения и числа теоретических ступеней для каждого индивидуального компонента. Раствор бинарной смеси в проточной фазе периодически подавался в начальную ступень первой колонны в течение определенного времени в чередующейся последовательности с потоком чистой проточной фазы. На выходе из установки с помощью спектрофотометра UVV 101.4 M, соединенного с компьютером, непрерывно записывали выходные концентрационные кривые. В опытах изменяли как время, в течение которого вводили раствор компонентов в систему, так и интервалы, через которые подавали новые порции раствора.

До проведения экспериментов была разработана математическая модель и проведен теоретический анализ экстракционно-хроматографического разделения компонентов в каскаде многоступенчатых колонн. Производительность рассматриваемого процесса определяется длительностью периодов загрузки и интервалами между соседними загрузками. Математическая модель позволяет моделировать процесс разделения и найти разумный компромисс между производительностью и чистотой получаемых продуктов. Установлено приемлемое согласие разработанной математической модели процесса с результатами экспериментов. На рис. 2 теоретические и экспериментальные выходные профили концентраций представлены в безразмерных координатах концентрация – время.

Результаты исследования показали, что увеличение производительности в 40 раз существенно не сказывается на качестве разделения продуктов.

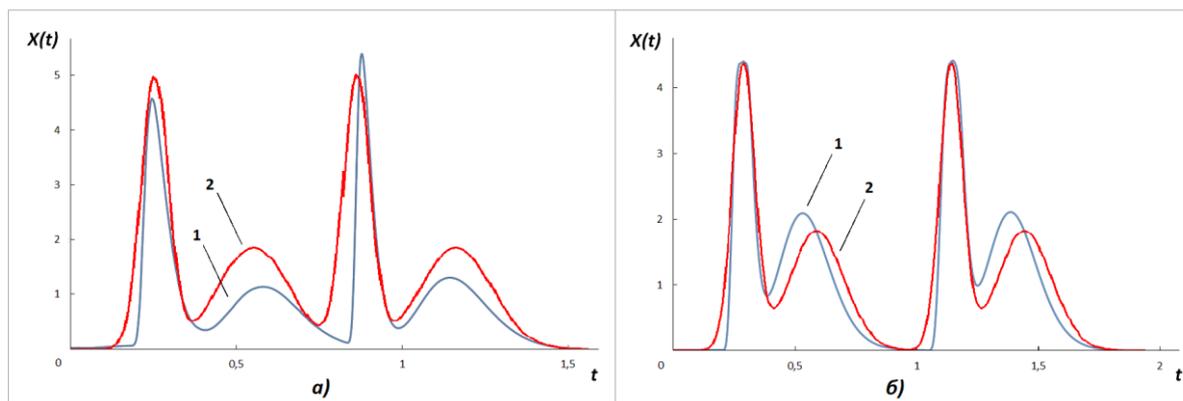


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (1) и теоретических (2) профилей концентраций на выходе из установки для двух последовательных загрузок бинарной смеси кофеин-кумарин при кратковременной (а) и длительной (б) подаче смеси.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00081 мол\_а).*

### Литература

1. W.D. Conway. Counter-current chromatography: simple process and confusing terminology // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 6015–6023.
2. A.E. Kostanyan, A.A. Erastov. Steady state preparative multiple dual mode counter-current chromatography: productivity and selectivity. Theory and experimental verification // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 118–128.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОРОДНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$

**Маслобоева С.М., Бобрева Л.А.**

**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия**

*maslo\_sm@chemy.kolasc.net.ru*

Кристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), легированные многозарядными катионами, используются в различных областях науки и техники [1-4]. В настоящее время большой интерес представляют кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , допированные одновременно несколькими примесями. Так, двойное легирование кристаллов «нефоторефрактивными» ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и «фоторефрактивными» ионами  $\text{Fe}^{3+}$  дает возможность получить материалы с быстрой скоростью фоторефрактивного отклика и высоким сопротивлением оптическому повреждению [5]. В этом случае важным условием является химически однородное распределение примесей в кристалле.

Целью данной работы является анализ использования экстракционного метода при получении промежуточных продуктов: прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Fe}$  и шихты на его основе  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ , из которой осуществляется рост монокристаллов ниобата лития.

Прекурсор  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Fe}$  выделяли на стадии экстракционной очистки от примесей фторидно-солянокислых растворов (состав, г/л:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  - 137.0,  $\text{Li}_2\text{O}$  - 44.0, F- - 96, Fe - 0.32, Ta - 0.2, Ti - 0.44, HCl - 92.5), полученных при переработке монокристаллических отходов ниобата лития [6]. В качестве экстрагента использовали смесь: 35% диметиламидов карбоновых кислот фракции  $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$  (ДМАКК), 30%

октанола-1, 35% разбавителя Эскайд. Высокочистые ниобийсодержащие резкстракты получали на экстракционной установке непрерывного действия типа смеситель-отстойник, состоящей из 16 ступеней. Технологическая схема синтеза шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$  и описание ее отдельных стадий приведены в работах [7,8].

Установлено, что при вводе в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в качестве допирующей примеси только магния [8], в кристалле ниобата лития обнаруживается еще и примесь Fe. Причиной этого является то, что при выбранных условиях экстракционного процесса (промывка: 1 М HCl, соотношение объемов органической и водной фаз O:B=10:1; реэкстракция: деионизированная вода, O:B=1:1) не удается в достаточной степени провести очистку исходных растворов от примеси Fe, которая хорошо экстрагируется ДМАКК [9]. Содержание Fe в реэкстрактах составляет  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  г/л. Кроме того, железо, образуя комплексы с органической фазой, может присутствовать вместе с ней в реэкстрактах за счет растворимости ДМАКК в водных растворах, хотя считается, что у данных органических соединений растворимость достаточно низкая по сравнению с другими экстрагентами и составляет 0.05 кг/м<sup>3</sup> [10]. Таким образом примесь Fe уже присутствует в реэкстракте, причем на ионно-молекулярном уровне. Введение примеси магния путем растворения MgO в реэкстракте позволяет также гомогенизировать полученную систему [7].

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией проведено исследование прекурсора и синтезированной на его основе шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ . На основе рассчитанных значений среднеквадратичного отклонения  $S_r$ , которое не превышает 6.8%, показано химически однородное распределение легирующих примесей Mg и Fe в  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mg:Fe}$  и шихте  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ .

Методом Чохральского из шихты  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$  выращен однородный монокристалл ниобата лития  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}(5.05 \text{ мол.}\%)\text{:Fe}(0.009 \text{ мол.}\%)$ . Установлено, что наличие органических включений даже в небольших количествах может существенно влиять на состав и строение ионных комплексов в расплаве, которые определяют состав и структуру кристалла. В то же время, присутствие органических комплексов железа оказывает важное значение в конкуренции позиций между ионами при росте кристалла. Так как вид связи в позиции Li ионный и этих позиций много, то катион Mg становится именно в эту позицию, а органический комплекс Fe - в позицию Nb, в которой связь частично ковалентная. Доказано, что примесь Fe также способствует большему вхождению примеси Mg в растущий кристалл. В этом случае даже при незначительном содержании Fe (0.009 мол.%) в кристалле ниобата лития изменяются параметры его кристаллической решетки, что позволяет получить материал с новыми свойствами.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование экстракционного метода для получения гомогенно легированного магнием и железом пентаоксида ниобия за счет наличия небольшого количества органических комплексов железа в его структуре дает возможность существенным образом влиять на свойства кристаллов ниобата лития.

### Литература

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.:Наука, 1987. 264 с.
2. Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С. Действие ионного облучения на структуру и свойства оксидных диэлектриков // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 26-35.
3. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
4. Amodei J.J., Phylips W., Staebler D.L. Improved electrooptic materials and fixing techniques for holographic recording // Appl. Optics. 1972. V. 11. P. 390-396.

5. Qingxin M.; Suhua L., Xiudong S. The analysis of the threshold concentration of damage-resistant ions by OH- absorption spectra // Proceedings of the SPIE. 2005. V. 5646. P. 378-382.
6. Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г., Балабанов Ю.И., Маслобоев В.А., Бирюкова И.В. Переработка отходов производства танталата(ниобата) лития/ В кн. Инновационный потенциал Кольской науки – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2005. С. 184-190.
7. Маслобоева С.М., Сидоров Н.В., Палатников М.Н, Арутюнян Л.Г., Чуфырев П.Г. Синтез и исследование строения оксида ниобия(V), легированного катионами  $Mg^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 8. С. 1264-1268.
8. Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Бирюкова И.В., Макарова О.В., Сидоров Н.В., Ефремов В.В. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров  $Nb_2O_5:Mg$  на характеристики полученных на их основе кристаллов  $LiNbO_3:Mg$  // ЖНХ. 2014.V.59. № 3. С. 318-322.
9. А.с. 1655906 СССР, МКИ<sup>5</sup> C01G 49/00, C01B 7/07. Способ извлечения железа(III) из водных солянокислых растворов / Скабичевская Г.И., Балабанов Ю.И., Калинин В.Т. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. Фил. Им. С.М.Кирова АН СССР, Ин-т геохимии и аналит. Химии. - № 4697651/26; заявл. 31.05.89; опубл. 15.06. 91, Бюл. № 22.
10. Маслобоева С.М., Балабанов Ю.И., Арутюнян Л.Г., Маслобоев В.А. Экстракция тантала из фторидных растворов диметиламидами карбоновых кислот фракции  $C_{10}-C_{13}$  // Сб. трудов научной конф. «Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы». Апатиты: изд. Кольского научного центра РАН, 2003. С. 54-57.

## **ОЧИСТКА РЗЭ ОТ КАЛЬЦИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

**Мудрук Н.В., Коровина Ю.В., Николаев А.И.**

**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия**

*kirnat@chemistry.kolasc.net.ru*

Перовскит (титанат кальция  $CaTiO_3$ ) является перспективным титансодержащим сырьем. Поскольку в перовските помимо титана содержатся другие ценные компоненты - редкоземельные элементы (РЗЭ), ниобий и тантал (Табл.1), то необходима комплексная переработка данного нетрадиционного титанового сырья с целью получения нескольких товарных продуктов, что должно улучшить полноту использования сырья и экономические показатели производства. Несколько вариантов кислотных схем переработки перовскитового концентрата разработаны в ИХТРЭМС КНЦ РАН [1]. Данные способы переработки предполагают получение наряду с диоксидом титана также редкометалльной продукции, дубителей для кож, компонентов сварочных материалов и многих других продуктов [2]. Азотнокислотная схема разложения перовскита решает одну из первых задач процесса – предварительное отделение титана, ниобия и тантала от РЗЭ, кальция и тория. Усовершенствованный вариант данной схемы описан в работе [3]. В осадке от вскрытия концентрируются Ti, Nb и Ta в виде гидроксидов, в растворе – нитраты Fe, Ca, РЗЭ, Th и U. Дальнейшая переработка азотнокислотного раствора заключается в дезактивации с одновременным удалением Fe, после чего получают раствор, в котором содержания составляют, г/л: Fe

$<0.005$ , Th  $<0.00001$ , а содержания, г/л:  $\Sigma$ РЗЭ 14.1, Ca 115.3 [4]. Для отделения РЗЭ от Ca представляется наиболее эффективным экстракционное разделение, поскольку РЗЭ и  $\text{HNO}_3$  практически полностью переходят в органическую фазу за счет присутствия высаливателей, в роли которых могут выступать нитраты Ca и Na [5].

Ранее были изучены составы растворов, полученных после вскрытия перовскитового концентрата азотной кислотой, а также составы растворов дезактивированных путем осаждения железо-ториевого кека [6]. Результаты исследования показали возможность практически полного извлечения РЗЭ из исследуемых растворов с одновременным снижением содержания Ca (степень соэкстракции Ca составляет 40-50%, содержание его в реэкстракте 5-7 г/л). Поэтому требуется дополнительная очистка раствора РЗЭ от примеси Ca.

Таблица 1. Химический состав перовскитового концентрата.

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
TiO <sub>2</sub>	51.12	SiO <sub>2</sub>	4.70
CaO	32.86	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.87	Na <sub>2</sub> O	0.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.19	K <sub>2</sub> O	0.26
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.17	MgO	1.04
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	ThO <sub>2</sub>	0.11

Экстракцию проводили ТБФ (100%) в стеклянных делительных воронках при соотношении  $V_0:V_B = 1:1$ . В качестве реэкстрагента использовали 1М раствор азотной кислоты при соотношении  $V_0:V_B = 1:3$ . Время перемешивания составляло 15 мин. Содержание элементов в растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Plasma 400» (PerkinElmer, США), а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) ELAN 9000 DRC-e (PerkinElmer, США).

Насыщение экстрактов РЗЭ проводили последовательной обработкой новых порций исходного раствора объемом органической фазы (число ступеней экстракции  $n=5$ ) с последующей реэкстракцией раствором 1М  $\text{HNO}_3$ . При подобном способе экстрагирования происходит концентрирование РЗЭ в экстракте и попутное снижение в ней содержания Ca, т.к. происходит его вытеснение вследствие большего коэффициента распределения РЗЭ по сравнению с Ca. Полученный раствор имел состав, г/л:  $\Sigma$ РЗЭ 22.7; Ca 0.4. Содержание Ca снизилось от значений 5-7 г/л при однократной экстракции до 0,4 г/л, при этом в полученном растворе было достигнуто попутное увеличение содержания целевого компонента – РЗЭ (с 6 до 22.7 г/л) (Табл. 2).

Таблица 2. Извлечения РЗЭ и Ca при многостадийной ( $n=5$ ) экстракции ТБФ.

Элемент	Экстракция	Реэкстракция
	Степень извлечения, %	Степень извлечения, %
Ca	3.3	46.1
$\Sigma$ РЗЭ	99.5	96.8

Таким образом, результаты моделирования процесса многостадийной экстракции показали увеличение в конечном растворе содержания РЗЭ с попутным снижением содержания примеси Ca до значений 0.4 г/л, что составляет 0.3% от исходного содержания Ca в растворе от вскрытия концентрата.

## Литература

1. Николаев. А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. – Апатиты: КНЦ РАН. 1991. – 116 с.
2. Николаев. А. И. Азотнокислотно-гидрофторидная технология переработки перовскита / А. И. Николаев. Л. Г. Герасимова. В. Г. Майоров. В. Б. Петров // Цветные металлы. – 2002. – №9. – С.65-68
3. Герасимова. Л. Г. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента / Л. Г. Герасимова. А. И. Николаев. В. Б. Петров. Ю. Г. Бычяня // Цветные металлы. 2017.-Т.89. - №5. - С.50-53.
4. Мудрук Н.В. Выделение железо-ториевого кека из технологических растворов после азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата / Мудрук Н.В.. Коровина Ю.В.. Елизарова И.Р.. Николаев А.И. // Цветные металлы. 2017. - Т.89. - №6. - С.63-68.
5. Лебедев. В.Н. Переработка растворов азотнокислотного выщелачивания лопарита / В. Н. Лебедев. В. А. Маслобоев. С. Д. Сергеева. А. В. Руденко. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 1997. –104с.
6. Мудрук Н.В. Получение концентрата РЗЭ при азотнокислотной переработке перовскитового концентрата / Н.В. Мудрук Ю.В. Коровина У. Ю. Кобылец // Сб. мат. XI Межрегиональной научно-технической конф. «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты. 19–21 апреля 2017 г. – С. 72-76.

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ И ЛЕЦИТИНА

**Мурашова Н.М., Юртов Е.В.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

*namur\_home@mail.ru*

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ, такие как мицеллярные системы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы, являются перспективными средами для химической технологии и медицины. В химической технологии они могут использоваться, например, для разработки новых и усовершенствования существующих процессов разделения веществ [1]. В медицине такие наноструктуры предлагаются как системы для адресной доставки лекарственных веществ [2]. В данной работе рассматриваются функциональные наноматериалы на основе самоорганизующихся структур ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и возможность их применения для разделения веществ и наноматериалы на основе самоорганизующихся структур лецитина и их использование в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ.

Проблемы самопроизвольного образования наночастиц и наноструктур в экстракционных системах и их применения для экстракции в ряде случаев связаны друг с другом. В экстракционных системах в объеме фаз и вблизи межфазной границы возможно образование целого ряда наноструктур - мицелл, микроэмульсий, жидких кристаллов, наночастиц твердой фазы и гелей из таких частиц [3]. В одних случаях образование наноструктур в экстракционных системах нежелательно, они уменьшают скорость экстракции, ухудшают разделение фаз, снижают коэффициенты разделения. В

других случаях самопроизвольно образующиеся наноструктуры, например обратные мицеллы или микроэмульсии, могут повышать коэффициенты распределения веществ. Это позволяет их использовать в традиционных экстракционных процессах или разрабатывать новые процессы с их участием. Примером такого процесса является микроэмульсионное выщелачивание.

Микроэмульсионное выщелачивание – метод извлечения веществ из твёрдофазного сырья путём его обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией. После выщелачивания твёрдая фаза отделяется и целевые компоненты из микроэмульсии рекстрагируются [4]. Преимуществом предложенного метода является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в состав микроэмульсии (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и жидкостной экстракции в одном процессе. Данный метод может применяться для извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья.

Для проведения микроэмульсионного выщелачивания были предложены микроэмульсии, образованные ди-(2-этилгексил)фосфатом натрия, натриевой солью известного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). В качестве экстрагента микроэмульсии могут содержать Д2ЭГФК или трибутилфосфат (ТБФ). Показано, что можно получить микроэмульсии Д2ЭГФNa, содержащие Д2ЭГФК или ТБФ, обладающие широкой областью существования по воде при температурах 20-80 °С. Размер капель изученных микроэмульсий составляет не более 10 нм. На примере извлечения меди из оксида меди подтверждено, что именно наноструктурированные жидкие среды (экстрагент-содержащие микроэмульсии) обеспечивают выщелачивание металлов; извлечения меди в растворы экстрагентов в органическом растворителе не наблюдалось. Изучено выщелачивание кобальта, никеля и железа из окисленного кобально-медного концентрата с помощью микроэмульсий Д2ЭГФNa с Д2ЭГФК и ТБФ+СН<sub>3</sub>СООН. Показано, что использование микроэмульсии с концентрацией Д2ЭГФК 0,174 моль/л дает возможность за 5 часов выщелачивания получить степень извлечения меди 72,1 %. При этом степени извлечения Со и Ni были 6,0 и 5,9 % соответственно, а железа – 0,5 % [5]. Полученные данные позволяют рассматривать экстрагент-содержащие микроэмульсии как новый класс функциональных наноматериалов для проведения процессов выщелачивания металлов.

Самоорганизующиеся наноструктуры, образованные лецитином - органогели, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы, могут использоваться в медицине. В отличие от липосом, эти наноструктуры являются термодинамически стабильными, они образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов и при неизменном составе и температуре могут существовать неограниченно долго. Следствием этого являются достоинства с точки зрения технологии - простые методы получения, зависимость свойств только от состава системы и их независимость от условий смешивания компонентов, возможность длительных сроков хранения.

В качестве носителя для трансдермальной доставки веществ гидрофобной природы, хорошо растворимых в масляной фазе, были предложены лецитиновые органогели в системе лецитин – вазелиновое масло – вода. На основе таких гелей было разработано средство для профилактики тромбозов и нарушений кровообращения, которое в качестве действующих веществ содержало n-3 полиненасыщенные жирные кислоты и α-токоферола ацетат [6]. Микроэмульсии лецитина можно получить при введении в систему лецитин – углеводородный растворитель – вода четвертого компонента, например олеиновой кислоты [7]. Микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – смесь масел – вода, содержащие биосовместимые компоненты,

могут использоваться в качестве носителя для трансдермальной доставки лекарственных веществ. Для этой же цели были предложены жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода.

### Литература

1. Perez de Ortiz, S., Stuckey, D. Recent Advances in Solvent Extraction Processes, in: Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G.R. (Eds.), Solvent Extraction Principles and Practice. 2004. Marcel Dekker, New York, Basel. pp. 651-678.
2. Fanun M. Microemulsions as delivery systems // Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2012, V.17, Issue 5, p. 306-313
3. Е.В. Юртов, Н.М. Мурашова Структурообразование в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и соединениями металлов // ЖНХ, 2003, Т.48, №7, С.1209-1215.
4. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология, 2010, Т.11, № 8, с. 479-483.
5. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy, 2018, V.175, p. 278–284.
6. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015, Т.10, №7-8, С. 5-14.
7. Murashova N.M., Prokopova L.A., Trofimova E.S., Yurtov E.V. Effects of Oleic Acid and Phospholipids on the Formation of Lecithin Organogel and Microemulsion // Journal of Surfactants and Detergents, 2018, V.21 , Issue 5, p. 635-645.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

**Никонова Н.Н., Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В.**  
Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия  
*lifedream123456789@gmail.com*

В современном мире возрос спрос на экологически чистые продукты, полученные из натурального сырья. Как известно, хвойные деревья являются уникальным источником биологически активных веществ (БАВ). Богатство химического состава и возможность круглогодичного использования делает древесную зелень (ДЗ) хвойных пород перспективным видом сырья для получения различных природных соединений, обладающих защитными свойствами от различных патогенов, таких как грибы, бактерии и вирусы, поэтому могут применяться как для профилактики, так и для лечения различных заболеваний живых организмов.

Для выделения БАВ разработаны различные методы экстракции растительного сырья. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, которые необходимо учитывать в зависимости от поставленной задачи.

Классические методы выделения экстрактивных веществ - это экстракция водой и органическими растворителями. При экстракции растительного сырья водой происходит эффективное выделение гидрофильных соединений и получение экологически безопасной продукции. Однако в сырье остается большое количество веществ, нерастворимых в воде.

Не менее распространенным методом выделения БАВ является экстракция органическими растворителями. Однако, в зависимости от растворителя, выделяются только целевые соединения, растворимые в используемом экстрагенте. Также экстракция пожароопасными и токсичными органическими растворителями является экологически не безопасной.

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН разработан способ выделения биологически активных веществ из растительного сырья методом эмульсионной экстракции. Способ заключается в экстрагировании измельченного сырья водными растворами оснований [1]. Отличительной особенностью эмульсионной экстракции является экологическая безопасность и эффективное выделение гидрофильных и гидрофобных соединений.

Несмотря на существование множества способов экстракции БАВ из растительного сырья, повышение эффективности экстракции остается актуальной задачей. Для создания технологических схем переработки растительного сырья и разработки биопрепаратов необходимо знать химический состав выделяемых биологически активных соединений. Качественный и количественный состав веществ, содержащихся в растениях, зависит от многих факторов: времени и места сбора, способов сушки и хранения сырья, способов выделения экстрактивных веществ и других факторов [2].

Целью работы является выделение биологически активных веществ из древесной зелени сосны и лиственницы методом эмульсионной экстракции, определение оптимальных условий выделения, исследование состава экстрактов. Изучается влияние следующих технологических факторов на выход экстрактивных веществ: концентрация щелочного раствора, гидромодуль, температура, продолжительность процесса экстракции. Для разделения экстрактивных веществ на кислые и нейтральные компоненты используется кислотно-основной метод [3].

Определены оптимальные условия эмульсионной экстракции древесной зелени сосны. Выход экстрактивных веществ составил 10 % от массы сухого сырья. В сравнении с литературными данными выход выше, чем при использовании бензина и диэтилового эфира [4].

Установлено содержание в эмульсионном экстракте сосны дитерпеновых кислот [5]. Литературные данные свидетельствуют, что дитерпеноиды хвойных растений обладают противовоспалительной, противогрибковой, антибактериальной, антилейшманиальной, цитотоксичной активностью [6]. Таким образом, использование эмульсионной экстракции и эффективное выделение БАВ из хвойной древесной зелени перспективно для разработки новых биопрепаратов для фармакологии, медицины, сельского хозяйства.

*Работа выполняется при финансовой поддержке проекта 18-3-3-27 программы УрО РАН*

#### **Литература**

1. Кучин А.В., Карманова Л.П., Королёва А.А., Хуршкайнен Т.В., Сычёв Р.Л. Эмульсионный способ выделения липидов. Патент РФ 2117487. 1998.
2. Ушанова В.М., Воронин В.М., Репях С.М. Исследование влияния компонентов лекарственного растительного сырья на состав получаемых экстрактов // Химия растительного сырья. 2001. № 3. С.105–110.
3. Карманова Л.П., Кучин А.В., Королёва А.А., Хуршкайнен Т.В., Кучин В.А. Экстракция водным раствором основания как основа новой технологии получения фунгицидов и стимуляторов роста растений // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. №7. С.61-64.

4. Кононов Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов. М.: МГУЛ. 2002. 259 с.
5. Никонова Н.Н., Хуршкайнен Т.В., Королева А.А., Кучин А.В. Дитерпеновые кислоты древесной зелени *Pinus Silvestris* L.// Бутлеровские сообщения. 2016. Т.47. № 9. С.25-28.
6. Meenakshi Singh, Mahesh Pal, Sharma R. P. Biological activity of the labdane diterpenes // Planta Med. 1999. V.65. P.2-8.

## **СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ**

**Пасечник Л.А., Яценко С.П., Суриков В.Т.**

**Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия**  
*pasechnik@ihim.uran.ru*

Отходы цветной металлургии – красные шламы, получаемые при переработке бокситов, отличаются сложным химическим составом. Из алюминатных растворов извлекают галлий, остальные компоненты выбрасываются с красными шламами в шламоотвалы. Несмотря на многочисленные исследования, не существует ни одного производства редких металлов из этих отходов. Со шламами теряются, г/т: до 1100 лантанидов, до 350 иттрия, до 110 скандия и др. Таким образом, учитывая объемы глиноземного производства, красные шламы являются общемировым источником рассеянного скандия [1]. Разрабатываемая в настоящее время в ИХТТ УрО РАН технология с применением на первом этапе карбонизационного выщелачивания скандия из шламов оценивается как наиболее перспективная [1-2]. При этом варианты последующего выделения скандия из карбонатно-гидрокарбонатных растворов могут включать как ионообменные процессы, так и осаждение малорастворимых соединений. В обоих случаях достаточно трудно удастся подобрать условия селективного разделения близких по химическим свойствам элементов.

В данной работе исследовали возможность сорбции скандия из карбонатно-гидрокарбонатных растворов промышленными ионитами со стиролдивинилбензольной матрицей импрегнированные функциональными группами Purolite S930 (иминодиацетатными), S950 (аминофосфоновыми), S957 (фосфоновыми и сульфогруппами). Для подобных макропористых ионитов за счет избирательного комплексообразования в некоторых случаях удастся подобрать условия селективного извлечения скандия, галлия, индия и других металлов из кислых технологических растворов. Однако в каждом конкретном случае эти условия необходимо подбирать в зависимости от состава растворов и концентрации извлекаемого компонента.

Благодаря высокой прочности комплексов скандия с фосфорсодержащими функциональными группами наилучшие результаты получены для смолы Purolite S950. Установлено, что сорбция происходит медленно, равновесие устанавливается в течение 1 суток. Методом переменных концентраций в статическом режиме получена изотерма адсорбции, рассчитана статическая емкость. С увеличением концентрации скандия в растворе степень извлечения понижается, однако значение полной обменной емкости (ПОЕ) сорбента достигает своего максимального значения 30,5 мг скандия на 1 грамм сорбента. Эта величина значительно ниже ПОЕ синтезированных нами ранее твердых экстракционных материалов (ТВЭКС), содержащих краун-эфиры, Д2ЭГФК и др.

*Работы выполнены при частичной финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН, проект № 18-3-3-5.*

## Литература

1. Borra, C.R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): A review // J. Sustain. Metall., 2016, Vol. 2, Is. 4, p. 365–386.
2. Козырев А.Б., Нечаев А.В., Сибилев А.С., Климентенок Г.Н., Петракова О.В. Сорбционное извлечение скандия из низко концентрированного сырья – красного шлама // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Материалы 2-ой Росс. конф. с межд. участием. Ч. 1. Санкт-Петербург, 2013, с. 145-146.

## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

**Советин Ф. С., Комляшёв Р. Б., Гартман Т. Н.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*fsovetin@inbox.lv***

Из всех выбросов химических предприятий наибольшая доля по тоннажу приходится на сточные воды. При этом экологическая опасность содержащихся в сточных водах веществ в подавляющем большинстве случаев существенно выше, чем в газовых и твёрдых отходах и выбросах. Поэтому очистка сточных вод имеет ключевое значение во всех производственных процессах. Качественная очистка сточных вод требуется как в случае их сброса в окружающую среду, так и в случае их повторного использования. Наибольшую экологическую опасность представляют сточные воды, содержащие биологически жёсткие неразлагающиеся органические соединения со специфическими токсическими свойствами. К таким соединениям относятся фенолы, содержащиеся в жидких отходах предприятий нефтехимической и химической промышленности.

Очистка сточных вод может быть осуществлена различными методами [1]. Однако данные методы относятся к деструктивным методам очистки, поскольку извлекаемые вещества уже не могут быть использованы, либо вследствие их разрушения, либо вследствие трудности их извлечения из сорбента. При значительных концентрациях фенолов в сточных водах рационально применять рекуперационные методы очистки, позволяющие использовать извлечённые вещества. Из рекуперационных методов для извлечения фенолов наиболее перспективным методом является жидкостная экстракция.

Для обеспечения оптимальной работы технологических схем экстракционного обесфеноливания воды необходимо применять их компьютерные модели [2]. Разработка компьютерных моделей полных технологических схем экстракционной очистки сточных вод не представляется возможной без использования современных комплексов проблемно-ориентированных программ, так называемых симуляторов химических производств, позволяющих создавать «виртуальные» производства [3]. Решению задач компьютерного моделирования и исследования процессов экстракции посвящена работа [4]. Однако требует дополнительного рассмотрения вопрос применения современных комплексов проблемно-ориентированных программ для разработки компьютерной модели технологической схемы процесса очистки фенолосодержащих сточных вод методом жидкостной экстракции.

В представленной работе решается задача разработки компьютерной модели промышленного процесса обесфеноливания сточных вод с применением комплекса проблемно-ориентированных программ CHEMCAD. Технологическая схема процесса обесфеноливания сточных вод методом жидкостной экстракции и её описание заимствованы из [5]. Данная технологическая схема, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD изображена на рис. 1.

Фенольная вода подаётся в кварцевый фильтр (рис. 1, модуль 1), затем охлаждается в теплообменнике (рис. 1, модуль 2), после чего подаётся в колонну для улавливания паров растворителя (рис. 1, модуль 4). Обесфеноливание воды осуществляется в двух последовательно соединённых экстракторах (рис. 1, модули 5 и 6). Затем смесь подаётся в сборник обесфеноленной воды (рис. 1, модуль 7), а оттуда в колонну регенерации (рис. 1, модуль 9). Нижний выходной поток – вода, верхний выходной поток – вода и экстрагент (н-бутилацетат).

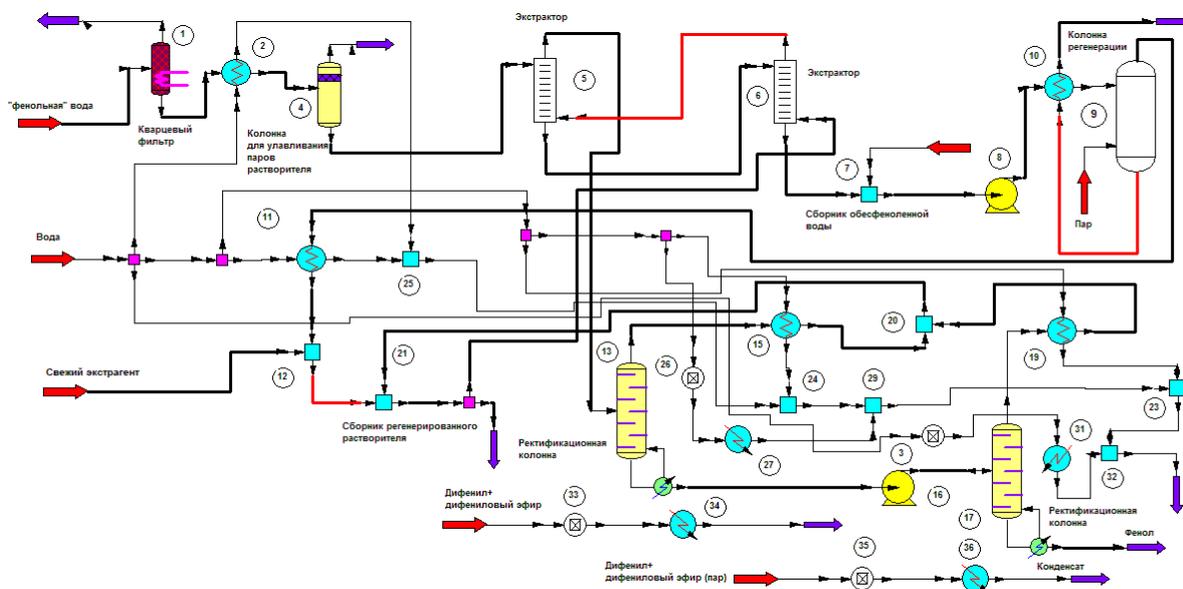


Рис. 1. Технологическая схема процесса экстракционной очистки фенольной воды, реализованная в среде комплекса программ CHEMCAD

Выделение экстрагента из экстракта (модуль 5, выходной поток) осуществляется в двух последовательно соединённых ректификационных колоннах (рис. 1, модули 13 и 17). Конденсаторы колонн охлаждаются водой. Кипятильник первой ректификационной колонны (рис. 1, модуль 13) обогревается жидкой смесью дифенила и дифенилового эфира. Кипятильник второй ректификационной колонны (рис. 1, модуль 17) обогревается паровой смесью дифенила и дифенилового эфира.

Для разработки компьютерной модели данного процесса применяется комбинация стандартных расчётных моделей комплекса программ CHEMCAD.

Таким образом, разработана и реализована компьютерная модель технологической схемы процесса очистки фенольной воды методом жидкостной экстракции.

### Литература

1. Соколов Э. М., Шейнкман Л. Э., Дергунов Д. В. Технология очистки промышленных сточных вод от фенольных соединений // Вода: химия и экология. 2012. № 4. с. 26-32.

2. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М: «Академкнига», 2008. 415 с.
3. Гартман Т. Н., Советин Ф. С. Аналитический обзор современных пакетов моделирующих программ для компьютерного моделирования химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 11 (140). с. 117-120.
4. Зиганшин Р. Г. Моделирование процесса экстракции для совершенствования установок селективной очистки масляных фракций. Диссертация на соискание учёной степени к.т.н.. 05.17.08. Уфа. УГНТУ. 2008.
5. Печуро Н. С., Капкин В. Д., Песин О. Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: «Химия». 1986. 349 с.

## **ЭКСТРАКЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ – ГАЗ СО<sub>2</sub>**

**Степанов С.И., Чекмарев А.М.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

Многие редкие металлы V и VI групп Периодической таблицы Д.И. Менделеева образуют оксианионы различного состава, в том числе полиоксианионы, которые эффективно экстрагируются анионообменными экстрагентами, в том числе солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). Различие в экстракции моно и полианионов солями ЧАО по анионообменному механизму заключается в изменении гидратации анионов в зависимости от степени их полимеризации. Чем больше полимеризован полианион, тем меньше его степень гидратации, тем выше коэффициент его распределения в органическую фазу. Такой порядок экстракции наблюдается для традиционных двухфазных систем жидкость – жидкость, в которых одна из фаз представляет собой водный раствор, а вторая фаза – органический раствор экстрагента. При этом в водной фазе находятся как моноанион редкого металла, так и его полианионы, т.е. процесс полимеризации моноанионов протекает в водной фазе, а полианионы распределяются в органическую фазу по анионообменному механизму.

Другой вариант экстракции наблюдается в трехфазных системах жидкость – жидкость – газ СО<sub>2</sub>, в которых жидкие фазы представляют собой тот же водный раствор распределяемого компонента и органический раствор экстрагента, но через водно-органическую смесь барботируют углекислый газ. В этом случае наряду с межфазной анионообменной реакцией в органической фазе в присутствии протона угольной кислоты (вот для чего нужен углекислый газ) протекает реакция полимеризации моно и полиоксианионов с образованием более полимеризованных соединений. Такой процесс был нами назван полимеризационной экстракцией.

Особенности такой экстракции заключаются в значительно более высоких степенях извлечения полимеризующегося компонента в органическую фазу. В отсутствие условий протекания обратной реакции деполимеризации экстракционная система работает как «химический насос», извлекая в органическую фазу все новые и новые порции распределяемого компонента, связывая его в полимер, который обладает более высоким молекулярным весом, не гидратирован и не распределяется обратимо из экстракта в водную фазу. В отличие от анионообменной экстракции полимеризационная протекает во времени – приближение к равновесию составляет более 30-45 минут и, зачастую, может быть достигнуто только после исчерпания

распределяемого компонента из водной фазы через длительное время. С другой стороны, экстракцию оксианионов редких металлов солями ЧАО в таких системах можно проводить одноименным моноанионом, например, экстракцию вольфраматных анионов по полимеризационному механизму проводят четвертичным аммониевым вольфраматом. В процессе экстракционного извлечения «тяжелых» редких металлов насыщение органической фазы сопровождается увеличением ее удельного веса, в результате чего может протекать обращение фаз: водная фаза становится «легкой», а органическая фаза – «тяжелой» и опускается на дно экстрактора.

Реэкстракция целевого компонента из органической фазы по анионообменному механизму практически не протекает, или протекает в присутствии большого избытка реэкстрагирующего противоиона. Для осуществления реэкстракции полиоксианионов необходимо провести реакцию деполимеризации, которая достаточно эффективно проходит в присутствии гидроксильного аниона для многих полианионов редких металлов. После деполимеризации полиоксианионов в монооксианионы, последние в силу соблюдения электронейтральности экстрагента распределяются в водную фазу, а один из образовавшихся моноанионов связывается с катионом экстрагента. Так, например, при реэкстракции вольфрама из гептавольфрамата метилтриокситаммония (МТОВА) водным раствором аммиака, экстрагент переходит в моновольфрамат МТОВА, а оставшиеся шесть единиц вольфрама распределяются в водную фазу в форме вольфрамата аммония. В дальнейшем вольфрамат МТОВА используют для экстракции новых порций вольфраматных анионов по полимеризационному механизму.

Эффективность полимеризационной экстракции в трехфазных системах жидкость-жидкость – газ  $\text{CO}_2$  настолько высока, что позволяет использовать ее для полимеризационной очистки водных растворов от некоторых опасных элементов, образующих оксианионы, например, от шестивалентного хрома, до значений ПДК. Так экстракция  $\text{Cr(VI)}$  из водных сбросных растворов, содержащих 3-6 г/л хрома(VI) органическим раствором хромата МТОВА позволяет за несколько ступеней извлекать  $\text{Cr(VI)}$  до остаточной концентрации менее 0,01 мг/л, что соответствует ПДК для технической воды. Для таких систем определяющим содержание  $\text{Cr(VI)}$  в водной фазе становится микроэмульгирование насыщенным хромом экстрагента, т.е. остаточный  $\text{Cr(VI)}$  в водных рафинатах обусловлен микроэмульсией полихромата МТОВА в водной фазе. Доочистка от этого хрома связана либо с экстракцией остаточного полихромата МТОВА чистым растворителем, либо его сорбцией на подходящем сорбенте, либо другим методом выделения его из раствора.

Если вопросы исчерпывающей экстракции по полимеризационному механизму в трехфазных системах жидкость – жидкость – газ  $\text{CO}_2$  решаются очень эффективно, а сама экстракция может быть использована для извлечения редких металлов в соответствующих технологических схемах, то вопросы очистки извлекаемого компонента от примесей, или разделения двух полимеризующихся оксианионов различных редких металлов в таких системах решаются сложнее.

Причиной возникающих сложностей является сополимеризация оксианионов с образованием гетерополианионов по тому же полимеризационному механизму. Очевидно, что в случае образования гетерополианионов целевого компонента и примесных элементов полимеризационная экстракция не позволит разделить эти компоненты. В то же время, образование смешанных гетерополианионов зависит от многих условий: прежде всего от соотношения концентрацией очищаемого компонента и примесей, реакционной способности примесных анионов вступать в реакцию сополимеризации, температуры, концентрации протонов минеральной кислоты, вступающих в реакцию полимеризации и т.д. В каждом конкретном случае приходится проводить изучение процессов образования гетерополианионов и только после этого

принимать решение о разделении в трехфазных системах. Например, при экстракции W(VI) и Mo(VI) из карбонатных растворов выщелачивания шеелитовых концентратов было установлено, что в трехфазных карбонатно-бикарбонатных системах в области соотношений концентраций вольфрама и молибдена в технологических растворах не наблюдается образования смешанных гетерополимеров, что позволяет разделять W(VI) и Mo(VI). А от примесей кремния, фосфора, мышьяка, образующих гетерополимеры с вольфрамом необходимо проводить предварительную очистку от них перед проведением полимеризационной экстракции.

Таким образом, экстракция в трехфазных системах жидкость – жидкость – газ CO<sub>2</sub>, протекающая по полимеризационному механизму, позволяет решить ряд практических задач в технологии редких металлов, образующих моно и полианионы в водных и органических растворах в присутствии протона минеральной кислоты.

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

**Абдурахмонов О.Э.<sup>1</sup>, Семенов С.А.<sup>2</sup>, Соколова Ю.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,  
Москва, Россия

*odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru*

Скандий (Sc) благодаря своим уникальным свойствам применяется в передовых отраслях, таких как твердооксидные топливные элементы и сплавы Sc-Al. Несмотря на его использование в многих областях, производство Sc остается низким, около 10-15 тонн в год. В основном он извлекается при комплексной переработке руд урана (U), титана (Ti), редкоземельных элементов (РЗЭ) [1].

Европейская комиссия рассматривает Sc как один из 26 важнейших сырьевых материалов [2]. Это означает, что он имеет большое экономическое значение, а также имеет высокий риск предложения.

При производстве глинозема по различным вариантам процесса Байера в качестве побочного продукта образуются твердые отходы в виде красных шламов (КШ). Из-за отсутствия эффективных технологий переработки основная масса красных шламов не используется и складывается в специальных шламохранилищах. Красные шламы содержат естественные радионуклиды и избыточную щелочь и поэтому вредно влияют на окружающую среду [3].

По оценкам, глобальное ежегодное производство бокситовых остатков составляет около 150 млн. тонн [4].

Образование отходов КШ эквивалентно составляет 1-1,2 т на 1 т глинозема. Глиноземные заводы Урала ежегодно производят в год 2 млн. т КШ. Только в шламохранилищах Уральского алюминиевого завода (УАЗ) накопилось 100 млн. т красного шлама [5]. Это серьезная экологическая и технико-экономическая проблема.

Перспективным методом извлечения скандия из красных шламов являются методы экстракции. На первом этапе получения первичного скандиевого концентрата целесообразно использовать жидкие ионообменники, такие как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), обладающая высоким сродством к скандию [6]. Для предотвращения выпадения в процессе экстракции твердой фазы – солей

Д2ЭГФК, а также для облегчения последующей реэкстракции целесообразно использовать эквимольные смеси Д2ЭГФК и трибутилфосфата (ТБФ).

Экстракцию проводили из раствора, полученного в результате выщелачивания красного шлама серной кислотой при температуре 80 °С и массовом отношении твердой и жидкой фазы т:ж=1:7.5, в течение 2 часов.

Состав раствора после выщелачивания КШ производства УАЗ, по данным эмисионно-спектрального метода с индукционно связанной плазмой, приведен в табл.1.

Таблица 1. Состав раствора после выщелачивания КШ

элемент	Al	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Sc
мг/л	7620	3,4	114	16	42	43	40180	53	770	340	4050	32	365	12,9

Si	Sr	Ti	V	Y	Zn	Zr
9,9	8,3	3270	63	4,2	30	120

Противоточную экстракцию из раствора выщелачивания проводили раствором Д2ЭГФК и ТБФ в керосине при объемном отношении водной и органической фаз (В:О)=4:1 в течение 5 мин.

Органическую фазу промывали водой при объемном отношении О:В=1:1 в течение 5 мин. Зависимость степени извлечения скандия от количества ступеней экстракции представлена на рис. 1.

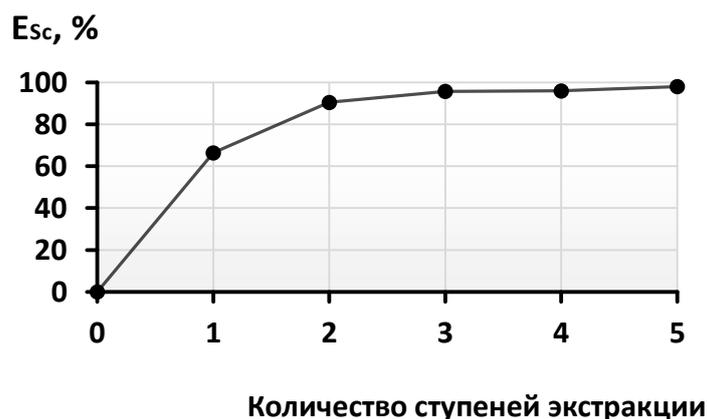


Рис. 1. Зависимость степени извлечения скандия от количества ступеней противоточной экстракции.

Реэкстракцию Sc(III) проводили раствором смеси NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при отношении В:О=1:2 в течение 15 мин. Получаемый осадок отделяли от раствора фильтрованием под вакуумом, сушили до постоянного веса при температуре 70°С, взвешивали и анализировали. Фильтрат разделяли в делительной воронке на водную и органическую фазы.

После экстракции рафинат направляли на стадию выщелачивания КШ. Органическую фазу использовали повторно в цикле экстракции.

Выделенный черновой концентрат содержал около 2% скандия.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности использованного экстракционного метода для извлечения скандия из раствора сернокислотного выщелачивания красных шламов.

## Литература

1. I.M. Samson, M. Chasse.Scandium. W.M. White (Ed.), Encyclopedia of Geochemistry, Encyclopedia of Earth Sciences Series, Springer International Publishing, Cham, Switzerland (2016), pp. 1-5.
2. European Commission, Deloitte Sustainability, TNO, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 2017. Study on the review of the list of critical raw materials. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 1–93.
3. Сорбционный сернокислотный способ извлечения скандия из красных шламов глиноземного производства. Технологический регламент. М., ГИРЕДМЕТ, 1979.
4. K. Evans. The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue. J. Sustain. Metall., 2 (2016), pp. 316-331.
5. Логинова И.В., Лысова И.С. Получение высокожелезистых красных шламов глиноземного производства. Публикация на сайте: <http://elar.urfu.ru>.
6. Р. Драго. Физические методы в химии. Том 2. Москва: 1981 г.

### **ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВИНЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМИ ЖИДКОФАЗНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ**

**Буланова С.А., Крылов В.А., Мосягин П.В., Смирнова Л.В., Селивёрстов М.Е.**  
**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,**  
**Нижний Новгород, Россия**  
*k658995@mail.ru*

Анализ пищевых продуктов часто встречающаяся тема научных работ в связи со своей неустаревающей актуальностью и всеобъемлющей потребностью. Отдельное место занимает анализ объектов сложного состава. Винные напитки содержат в себе не только воду, но и этанол, сахара, кислоты, и другие вещества. Это сложная система, анализ которой трудоёмкая работа.

Для концентрирования примесей в методических указаниях для определения диалкил-*о*-фталатов и фосфорсодержащих пестицидов в основном применяется макроэкстракция с использованием больших объемов токсичных экстрагентов (дихлорметан, ацетонитрил и т.д.). Поэтому является актуальной разработка более чувствительных методик обнаружения примесей в объектах окружающей среды, продовольственном сырье и продуктах питания.

Определение следовых количеств токсикантов в различных объектах требует проведения предварительной подготовки образцов, предусматривающей концентрирование веществ. В данном исследовании для концентрирования фосфорсодержащих пестицидов и диалкил-*о*-фталатов предложен метод жидкофазной микроэкстракции, представляющий собой экстракцию в капли растворителя при ультразвуковом диспергировании экстрагента. Для регистрации примесей использованы термоионный, пламенно-фотометрический и масс-спектрометрический детекторы.

Показано, что эффективное концентрирование фосфорсодержащих пестицидов и диалкил-*о*-фталатов возможно с применением хлороформа (коэффициент концентрирования достигает 450 по дибутилфталату), а также для сравнения были рассмотрены другие экстрагенты (гексан, бензол, фреон-113 и т.д.).

Исследовано влияние такого макрокомпонента как этиловый спирт на степень извлечения исследуемых примесей. Изучено влияние других мешающих факторов,

которые в 26 раз уменьшают степень извлечения. Достигнутые пределы обнаружения анализов находятся на уровне  $10^{-4} - 10^{-6}$  мг/л. Проведен анализ слабоалкогольных напитков отечественного и зарубежного происхождения.

*Проект выполнен при финансовой поддержке гранта Нижегородской области в сфере науки, технологий и техники «Разработка высокочувствительного определения техногенных примесей в слабоалкогольных напитках (шампанское, красное, белое вино) для контроля качества отечественной и зарубежной продукции» (договор №б от 26.12.17).*

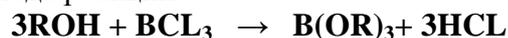
## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ АЛКИЛБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ

**Гринберг Е.Е., Табунова Н.Г., Левин Ю.И., Рябцева М.В.**  
**ПАО «Малотоннажная химия», Москва, Россия**  
*ireon@mail.ru*

Высокочистые алкилбораты общей формулы  $B(OR)_3$ , где  $R = C_xH_{2x+1}$ , используются в процессах получения микроэлектронных компонентов для легирования эпитаксиальных полупроводниковых слоев германия или кремния при осаждении методом CVD. Кроме того широкое применение находят эти соединения в «золь-гель»-технологии многокомпонентных оксидных композиций на основе, например, диоксида кремния, применяемых в качестве исходных материалов для изготовления оптических или волоконно-оптических элементов. Подобные области применения требуют высокой чистоты по содержанию примесей металлов, в особенности, т.наз. «электроактивных» для первого случая или «красящих» для второго.

В работе рассмотрен метод получения  $C_1 - C_5$  - алкилборатов методом взаимодействия треххлористого бора с  $C_1 - C_5$  - спиртами линейной или разветвленной конфигурации.

Было выявлено, что в ходе реакции



происходит насыщения жидкой фазы хлористым водородом, после достижения которого реакционная смесь разделяется на два слоя «эфирный» (алкилборатный) и «спиртовый». Исследованы диаграммы состояния образующихся тройных смесей  $ROH - B(OR)_3 - HCl$  и выявлены условия расслоения фаз.

Было показано, что происходит выделение примесей металлов в спиртовую фазу, причем коэффициенты распределения примесей между «эфирной» и «спиртовой» (этанольной) фазами достигают более 500 (табл.1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения (K) для примесей металлов при экстракции.

Металл	Fe	Cr	Ni	Mn	V	Cu	Mg	Al	Sn	Pb	Co
K	710	230	350	950	450	1000	20	17	50	8	120

Выделение металлов в спиртовую фазу связано с высокой растворимостью хлоридных комплексов металлов в спирте, насыщенном хлористым водородом. Особенно ярко это проявляется в отношении переходных металлов, коэффициенты распределения для которых существенно выше, чем для непереходных. Это явление было использовано для создания универсальной технологии малотоннажной производства высокочистых алкилборатов, включавшей реакционно-экстракционную и ректификационную стадии

Содержание примесей металлов в очищенных продуктах представлено в табл. 2.

Таблица 2. Содержание примесей металлов в особо чистых алкилборатах. (%мас.х10<sup>-6</sup>).

Металл	Fe	Cr	Ni	Mn	V	Ca	Mg	Al	Sn	Pb	Co
Содерж.	2	1	0,5	0,1	0,1	1	0,5	1	1	1	0,2

Применение реакционно-экстракционного метода получения алкилборатов позволяет существенно упростить аппаратурно-технологическую схему производства широкого ассортимента продуктов.

## ЭКСТРАКЦИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТВОРА ФЕРМЕНТАЦИИ В СИСТЕМЕ ПЭГ-1500 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

**Зиновьева И.В.<sup>1</sup>, Заходяева Ю.А.<sup>1</sup>, Вошкин А.А.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский политехнический университет, Москва, Россия

*iz@igic.ras.ru*

Молочная кислота широко используется в пищевой, химической и фармацевтической промышленности. Являясь сырьем для биоразлагаемого полимера, в последнее время спрос на молочную кислоту значительно увеличился, наряду с постоянным спросом в пищевой отрасли и фармацевтике [1,2].

Большинство карбоновых кислот получают в промышленном масштабе химическим синтезом. Но высокая стоимость нефтехимического сырья, истощение мировых запасов нефти и требования к разработке экологически чистых технологий привели к динамичному исследованию биопроизводства карбоновых кислот. В последние десятилетия изучению биотехнологического производства молочной кислоты посвящено множество работ, как зарубежных, так и отечественных авторов [3,4].

Ключевым вопросом является этап выделения полученной кислоты из раствора ферментации. Чаще всего для выделения карбоновых кислот используют традиционные экстракционные системы, которые являются вредными, ввиду содержания токсичных и пожароопасных органических растворителей [5-7]. Из-за недостатков таких систем, большую перспективу применения имеют двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров, как альтернативный и эффективный способ выделения карбоновой кислоты из ферментационного раствора [9-12].

Нами проведен цикл исследований, направленный на изучение межфазного распределения молочной кислоты в двухфазной водной системе ПЭГ-1500 (15 мас. %) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9 мас. %) – H<sub>2</sub>O. Исследование выполнено с использованием как модельных, так и реальных растворов. Были установлены количественные характеристики экстракции молочной кислоты в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля. Изучено влияние исходной концентрации кислоты, состава системы, молекулярной массы полимера, температуры, значений рН на распределение исследуемой кислоты в двухфазной системе.

Результаты работы показали возможность использования двухфазных водных систем на основе полиэтиленгликоля для извлечения молочной кислоты из раствора ферментации.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-03-00521 и 18-29-06070.*

## Литература

1. Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A., Makshina E., Sels B.F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis // *Energy Environ. Sci.*, 2013, Vol. 6, p. 1415–1442.
2. Maki-Arvela P., Simakova I.L., Salmi T., Murzin D.Y. Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities // *Chem. Rev.*, 2014, Vol. 114, p. 1909–1971.
3. Komesu A., de Oliveira R., Johnatt A., da Silva M., Luiza H. Lactic Acid Production to Purification: A Review // *Bioresources*, 2017, Vol. 2, No 2, p. 4364-4383.
4. Дворецкий Д.С., Зюзина О.В., Маркин И.В., Козодаева М.В., Устинская Я.В. Совершенствование условий биосинтеза молочной кислоты лактобактериями // *Вест. техн. ун.*, 2017, Т. 20, № 8, с. 126-130.
5. Xu S., Lan K., Li J., He T., Hu C. Separation of lactic acid from synthetic solutions and the mixture directly derived from corn stover by aqueous two phase extraction // *Sep.Purif. Tech.*, 2018, Vol. 204, p. 281–289.
6. Djasa M., Henczk M. Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review // *Sep.Purif. Tech.*, 2018, Vol. 201, p. 106–119.
7. Belova V. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Extraction of carboxylic acids with neutral extractants // *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2017, Vol. 51, No 5, p. 786-794.
8. Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Extraction and separation of carboxylic acids by liquid-liquid extraction and chromatography // *Theoretical Foundations of Chemical Eng.*, 2013, Vol. 47, No 4, p. 461-466.
9. Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Межфазное распределение монокарбоновых кислот в системе полиэтиленгликоль – сульфат натрия – вода // *Химическая технология.*, 2018, Т. 18, № 11, с. 499-503.
10. Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Шкинев В.М. Межфазное распределение ароматических кислот в системе полиэтиленгликоль – сульфат натрия – вода // *Химическая технология.*, 2018, Т. 19, № 7, с. 303-307.
11. Pereira J.F.B., Santos V. C., Johansson H.O., Teixeira J.A.C., Pessoa Jr. A. A stable liquid–liquid extraction system for clavulanic acid using polymer-based aqueous two-phase systems // *Sep. Purif. Tech.*, 2012, Vol. 98, p. 441–450.
12. Wu X., Li G., Yang H., Zhou H. Study on extraction and separation of butyric acid from *Clostridium tyrobutyricum* fermentation broth in PEG/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous two-phase system // *Fluid Phase Equilibria.*, 2015, Vol. 403, p. 36–42.

## ПРОСТЫЕ ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИЯ НА СОРБЕНТАХ, НЕ ПРОЯВЛЯЮЩИХ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ

Иванов А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
*sandro-i@yandex.ru*

Метод ионообменной хроматографии при формировании градиента рН в слое сорбента внутри колонки - хроматофокусирование (ХФ) – широко применяют для разделения белков и других биполярных соединений или препаративного выделения их фракций. Биполярные вещества разделяются в условиях градиента рН по их изоэлектрическим точкам. Градиент внутри сорбента создают, уравнивая стартовым буферным раствором сорбент до начального значения рН, а затем пропускают полиамфолитный элюент (т.н. полибуфер) при рН, соответствующем конечной точке градиента. Изменение рН в слое сорбента происходит плавно, практически линейно за счет буферных свойств ионообменной системы в целом. Преимущество ХФ – сочетание стадий концентрирования и разделения аналитов на одной хроматографической колонке. Традиционно в ХФ используют слабоосновные аниониты или слабокислотные катиониты, обладающие буферными свойствами: в анионообменных системах формируют нисходящий градиент рН, в катионообменных – восходящий. Наблюдается устойчивая тенденция к замене дорогостоящих полибуферов для ХФ на простые (одно- или двухкомпонентные) элюенты.

Низкомолекулярные биполярные вещества (пептиды) разделяют на сильнокислотных сульфокатионитах с внешними ступенчатыми градиентами рН. Ступенчатые градиенты также применяют для разделения компонентов лекарственных препаратов в варианте обращенно-фазовой хроматографии. Внутренние линейные градиенты рН, полученные по технике ХФ, имеют ряд преимуществ по сравнению с внешними ступенчатыми градиентами. Применение техники ХФ для градиентного разделения на сульфокатионитах или на сорбентах с обращенными фазами позволит расширить возможности метода для новых аналитов; однако при этом надо учитывать, что эти сорбенты не должны обладать буферными свойствами. Особый интерес вызывает создание градиента рН в таких системах простыми элюентами.

На сульфокатионном сорбенте (Hamilton PRP-X200) простыми элюентами (лимонная кислота/Трис или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ /Трис) созданы внутренние градиенты, линейные в области рН 3-7. Предпочтительнее подвижные фазы на основе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (5-10 мМ) + Трис (5 мМ) как обладающие низким фоновым УФ-сигналом, что позволяет разделить и детектировать до 10-15 пептидов, полученных трипсинолизом из человеческого сывороточного альбумина. Добавки сильного электролита (0,05-0,3 М NaCl) в стартовый раствор и/или в элюент способствуют более плавному изменению рН.

При формировании внутреннего градиента рН на обращенно-фазовых сорбентах (Диасорб Д-130-С<sub>18</sub> и Диасорб-100-CN-моно) практически отсутствуют кислотно-основные, ионообменные равновесия; возможны экстракционные равновесия между неполярными группами сорбента и полярным элюентом и гидрофобные взаимодействия аналитов с сорбентом. Роль подвижных фаз в таких условиях существенно возрастает. Достигнуто разделение компонентов препаратов "Максиколд" и Эффералган-С на сорбенте Диасорб-100-CN-моно при использовании стартового раствора и элюента на основе  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (4 и 25 мМ, соответственно) с добавками 25%  $\text{CH}_3\text{CN}$  в обе подвижные фазы для снижения вклада гидрофобных взаимодействий.

## ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ КАК ВОЗМОЖНЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА

Иванов П.И., Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Хорошилов А.В.  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*freman.doc@mail.ru*

Промышленное разделение стабильных изотопов бора ( $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ ), первый из которых широко применяется в ядерной энергетике [1] и ядерной медицине [2], основано на применении систем газ – жидкость с использованием трифторида бора  $\text{BF}_3$  [3, 4], являющегося токсичным газом.

В качестве альтернативы имеющимся промышленным методам может служить экстракция борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  из фазы водного раствора в фазу органического комплексообразователя (например, вторичного амина или его раствора). Величины однократных изотопных эффектов и фазовых коэффициентов распределения бора в некоторых экстракционных системах ранее рассматривались в работах [5, 6], при этом в работе [6] отмечалась соизмеримость величин коэффициентов разделения изотопов бора в экстракционных системах с коэффициентами разделения изотопов бора промышленных способов.

В качестве экстрагентов (комплексообразователей) в данной работе были использованы: диэтиламин  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , дибутиламин  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ , диамиламин  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ . В качестве характеристики фазового распределения борной кислоты между водной и органическими фазами были получены соответствующие изотермы экстракции борной кислоты (Рис. 1) при температуре (293 – 298) К, соотношении объемов фаз 1:1 и варьировании исходной концентрации борной кислоты в пределах (0,10 – 0,75) М.

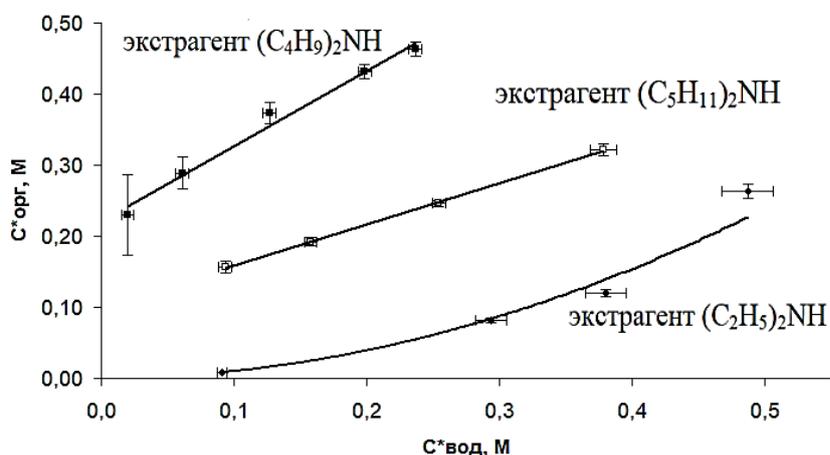


Рис. 1. Изотерма экстракции борной кислоты при использовании 0,5 М раствора диэтиламина в о-ксилоле, диамиламина и дибутиламина без растворителей

По полученным изотермам экстракции (Рис. 1) можно сделать вывод о преимущественном концентрировании борной кислоты в органической фазе при использовании дибутиламина. При этом стоит отметить, что при использовании указанных вторичных аминов точка насыщения органической фазы борной кислотой не была достигнута, а значения коэффициентов распределения изменялись в пределах: при использовании 0,5 М раствора диэтиламина в о-ксилоле увеличивались от  $(0,095_6 \pm 0,005_4)$  до  $(0,54_1 \pm 0,03_0)$ ; при использовании диамиламина и дибутиламина

уменьшились с  $(1,6_8 \pm 0,1_2)$  до  $(0,85_2 \pm 0,03_1)$  и  $(11,6 \pm 4,0)$  до  $(1,95_8 \pm 0,05_7)$ , соответственно. Таким образом, для осуществления процесса разделения изотопов, при использовании рассматриваемых вторичных аминов, может быть наиболее целесообразно использование дибутиламина, работая в начальной области изотермы экстракции борной кислоты, что может позволить использовать меньший объем органической фазы по сравнению с используемым объемом водной фазы.

Рассматривая полученные данные по экстракции борной кислоты вторичными аминами с точки зрения возможной величины коэффициента разделения изотопов бора, учитывая данные работы [6], в первом приближении можно спрогнозировать, что величина однократного изотопного эффекта должна находиться в интервале от  $1,006_7 \pm 0,003_5$  до  $1,025_0 \pm 0,005_0$ , что соответствует экстракционным системам «водный раствор борной кислоты – трибутилфосфат» (коэффициент распределения борной кислоты  $\approx 0,2$  [6]) и «водный раствор борной и винной кислот – триоктиламин в о-ксилоле» (коэффициент распределения борной кислоты  $>1$  [6]). При этом концентрирование изотопа  $^{10}\text{B}$  будет происходить в органической фазе [5, 6, 7], а процесс обращения потока (количественный перевод бора из органической фазы в водную) может быть осуществлен путем реэкстракции при повышенной температуре с дальнейшим упариванием полученной водной фазы до рабочего объема. В зависимости от свойств компонентов экстракционной системы, может быть возможно осуществить перевод бора из органической фазы в водную путем термического извлечения из системы растворителя органической фазы, что может повлечь перенос бора в водную фазу вместе с используемым экстрагентом.

*Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.*

#### Литература

1. Рисованный В.Д., Захаров А.В., Ключков Е.П., Гусева Т.М. Бор в ядерной технике. Димитровград: ФГУП ГНЦ РФ НИИАР, 2003, 345 с.
2. Yamamoto T., Tsuboi K., Nakai K., Kumada H. et al. Boron neutron capture therapy for brain tumors // Translational Cancer Research, 2013, Vol. 2, No 2, p. 80-86.
3. Nettley P.T., Cartwright D.K., Kronberger H. The production of  $^{10}\text{B}$  by low-temperature distillation of boron trifluoride // In: Proc. Of the Intern. Symp. on isotope separation. Amsterdam: North Holl. Pub. Co., 1958, p. 385-407.
4. Katalnikov S.G. Physico-chemical and Engineering Principles of Boron Isotopes Separation by Using  $\text{BF}_3 - \text{Anisole} \cdot \text{BF}_3$  System // Separation Science and Technology, 2001, Vol. 36, No 8&9, p. 1737-1768.
5. Demin S.V., Zhilov V.I., Tsivadze A. Yu. Lithium and boron isotope effects in extraction systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No 5, p. 633-637.
6. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 1099.
7. Полевой А.С. Состояние работ в области исследования некоторых противоточных процессов разделения изотопов бора // Противоточные процессы в разделении изотопов и глубокой очистке веществ. Труды Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева, 1989, вып. 156, с. 75-105.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ НЕФТИ

**Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А.**

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
Москва, Россия**

*katasonova\_ol@mail.ru*

Общая концентрация серы в нефти варьирует от десятой доли процента до 12-14% в зависимости от природы и типа месторождения нефти. Сера находится в нефтяном сырье в различных формах: растворенной элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов и сложных соединений серы с кислородом, азотом и другими элементами. Ряд соединений серы обладает высокой коррозионной активностью, что негативно сказывается на сроках эксплуатации оборудования для транспортировки и переработки нефти [1].

В настоящее время для обессеривания углеводородного сырья успешно используются экстракционные, адсорбционные, окислительные, электрохимические методы извлечения соединений серы, гидро- и биодесульфуризация [2]. Одним из широко известных и изученных методов обессеривания нефти является экстракция. Экстракция имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами десульфуризации: минимальное воздействие экстрагента на исходный образец без разрушения углеводородных компонентов нефти, возможность проведения процесса при комнатной температуре и давлении. Предложено значительное количество экстракционных реагентов для извлечения соединений серы из нефти и нефтепродуктов. Среди органических экстрагентов стоит отметить метанол, диметилформамид (ДМФ), ацетонитрил, N - метилпирилоидон [3].

В настоящей работе извлечение соединений серы из нефти проводили в центробежных экстракторах. Принцип работы центробежного экстрактора основан на проведении двух основных технологических операций: перемешивания нефти и экстрагента в камере смешения, где и осуществляется процесс экстракции и разделения образовавшейся эмульсии в камере разделения ротора для получения чистых фаз. Для количественного извлечения соединений серы из нефти планируется применение каскада центробежных экстракторов в двух режимах подачи фаз: прямотока и противотока.

Исследовано влияние рабочих и конструктивных параметров прибора, физико-химических свойств экстракционных систем на эффективность извлечения соединений серы из нефтяного сырья. Стоит отметить, что для каждого образца нефти необходим индивидуальный подбор экстрагента. Для выбора эффективных экстракционных систем был рассмотрен широкий ряд реагентов: от минеральных кислот и щелочей до органических растворителей и ионных жидкостей. Исследования проводили на образцах нефти Татарстана и Башкортостана, с содержанием серы от 2-5% масс. Экстракционные системы на основе метанола и ДМФ позволили извлечь до 13.1 и 18.4% серы за одну ступень экстракции.

Для выделения сульфидов, тиофенов и их производных использовали окислительное обессеривание с последующей экстракцией. Окисление до сульфоксидов и сульфонов проводили 15-30% пероксидом водорода в присутствии 50% уксусной кислоты, а также озонированием. Ультразвуковое воздействие и нагревание образца нефти до 50°C в течении 1 часа способствовало интенсификации процесса окисления. Последующая экстракция метанолом и ДМФ позволила выделить до 37% и 61% серы из нефти за первую стадию экстракции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00904-а.*

### **Литература**

1. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, способы очистки и модификации // Соровский образовательный журнал. Т.6. № 7. С. 42-46.
2. Srivastava V.C. An evolution of desulfurization technologies // RSC Advances. 2012. V.2. P. 759-783.
3. Javadli R., Klerk A. Desulfurization of heavy oil // Appl Petroleum Res. 2012 V.1. P.3-19.

## **ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ОКСИДНОГО СЫРЬЯ**

**Купцова М.Ю., Полякова А.С., Мурашова Н.М.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*kupczovam@list.ru***

В настоящее время переработка вторичного техногенного сырья с целью извлечения цветных металлов является важной задачей. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из твёрдого сырья, в том числе вторичного с помощью экстрагент-содержащих микроэмульсий. По сравнению с жидкостной экстракцией микроэмульсионное выщелачивание наиболее эффективно, поскольку селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли микроэмульсии (экстракция) происходит уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания) [1, 2].

В данной работе была исследована возможность применения микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (SDS) – бутанол-1 – керосин – вода в присутствии экстрагентов: ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и капроновой кислоты - для микроэмульсионного выщелачивания цинка.

Микроэмульсии в исследуемой системе имеют широкую область существования и стабильны в интервале температур от 20 до 80 °С. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсий при значении мольного соотношения  $W = C_{H_2O}/C_{SDS} = 40$  и концентрациях экстрагентов от 0,00 до 2,00 моль/л находится в диапазоне 5–14 нм [3].

Выщелачивание было проведено на модельной системе с оксидом цинка. Соотношение твёрдой и жидкой фаз составило 1:50. Процесс выщелачивания осуществлялся при  $T = 80^\circ\text{C}$ , перемешивании со скоростью 1000 об/мин и ультразвуковом воздействии мощностью 26,2 Вт. Реэкстракцию цинка из микроэмульсии проводили путём смешивания пробы с 10%-й  $\text{HNO}_3$  в соотношении 1:3. После разделения фаз содержание катионов цинка в водной фазе оценивалось методом комплексонометрического титрования.

В ходе исследования было установлено, что для процесса выщелачивания цинка из оксидного сырья наиболее эффективной оказалась экстрагент-содержащая микроэмульсия в системе SDS – бутанол-1 – керосин – вода в присутствии Д2ЭГФК. После выщелачивания концентрация цинка в микроэмульсии составила 106 ммоль/л, что в два раза больше, чем в экстрагент-содержащей микроэмульсии в системе SDS – бутанол-1 – керосин – вода в присутствии капроновой кислоты. Полученные результаты являются основой для разработки методов извлечения цинка из оксидного сырья.

## Литература

1. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твёрдофазного сырья // Патент RU № 2349652 (Россия) от 17.03.2007 г., опубликовано 20.03.2009., бюл. № 8.
2. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy, 2018, V. 175, p. 278-284.
3. Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Фёдоров Д.А., Назарова Е.Н., Мурашова Н.М. Микроэмульсии додецилсульфата натрия как наноструктурированные среды для извлечения металлов // Успехи в химии и химической технологии, 2018, Т. XXXII, № 10, с. 41-43.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ЦИНКА В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ - СУЛЬФАТ АММОНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

**Максимова В.В.<sup>1,2</sup>, Дженлода Р.Х.<sup>2</sup>, Шкинев В.М.<sup>2</sup>, Заходяева Ю. А.<sup>3</sup>,  
Вошкин А.М.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет),  
Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
*maksimova.vv@phystech.edu*

Системы на основе водорастворимых полимеров имеют ряд преимуществ перед традиционными методами получения частиц, например сокращение времени и снижение температуры синтеза. Также важным преимуществом является способность растворять исходные гидрофильные соединения и стабилизация получаемых наночастиц в процессе синтеза. Твердые частицы могут быть получены только при определенной последовательности введения реагентов в экстракционную систему. При изменении параметров синтеза (концентрация реагентов, температура смеси), возможен контроль размеров частиц. Данным методом были синтезированы оксиды железа [1], цинка [2], титана [3].

Методика синтеза состоит из приготовления двухфазной системы полиэтиленгликоль - сульфат аммония, ее разделения и добавление прекурсора в фазу полиэтиленгликоль и щелочи в солевую фазу. Прекурсором металлов являются смесь солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiOSO}_4$ . Осадитель –  $\text{NaOH}$ . Фазы сливаются вместе, на границе раздела фаз происходит реакция и образуется осадок.

Полученные частицы были охарактеризованы методом сканирующей электронной микрокопии (JSM 6700), методом динамического светорассеяния (Zetasizer Nano ZS) и рентгеновской дифрактометрией (D2 Phaser). Частицы оксида цинка имеют форму шестигранных призм. Средний размера 2-6 мкм длиной и толщиной 100-200 нм (Рис.1). Все частицы имеют структуру вюрцита. Частицы оксида железа получены сферической формы, средний размер 50-200 нм. Кристаллическая структура частиц - магнетит. Форма частиц оксида титана - сферическая. Частицы диоксида титана имели так же сферическую форму, средний размер 50-200 нм (Рис.2). Полученные частицы оксида титана имеют структуру анатаза.

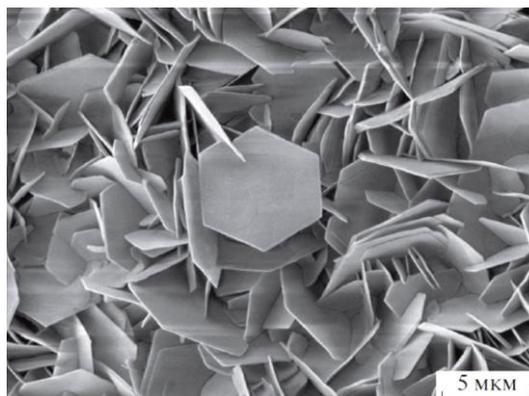


Рис. 1. СЭМ-изображение наночастиц  $ZnO$ , полученных в системе полиэтиленгликоль - 6000 –  $(NH_4)_2SO_4$ ;  $t = 25\text{ }^\circ C$ ,  $C(NaOH) = 0.1$  моль/л.

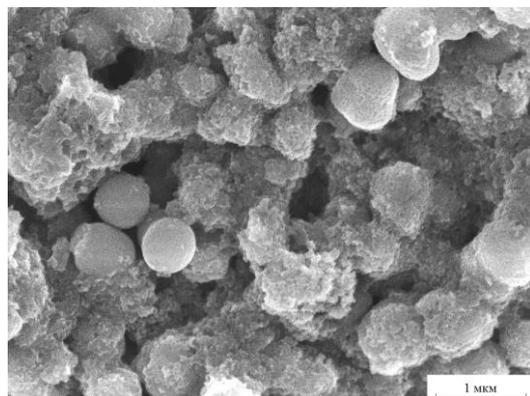


Рис. 2. СЭМ-изображение наночастиц  $TiO_2$ , полученных в системе полиэтиленгликоль - 4000 –  $(NH_4)_2SO_4$ ;  $t = 50\text{ }^\circ C$ ,  $C(NaOH) = 0.1$  моль/л.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-03-00106 и 16-03-00528.*

### Литература

1. Shkinev, V. M., Zakhodyaeva, Y. A., Dzenloda, R. K., Mokhodoeva, O. B., Voshkin, A. A. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol–ammonium sulfate–water extraction system // *Mendelev Communications*, 2017, 27(5), 485–486.
2. Вошкин А. А., Шкинев В. М., Заходяева Ю. А. Новый Экстракционный Метод Получения Наночастиц Оксида Цинка в Двухфазных Водных Системах // *Журнал Физической Химии*, 2018, (2), 227–229.
3. Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М. Синтез наночастиц диоксид титана в водных двухфазных системах полиэтиленгликоль - сульфат аммония // *Успехи в химии и химической технологии*, 2018, 32(10), 30-32.

# ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМОКОБАЛЬТМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СОЛЯМИ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ В ТОЛУОЛЕ

**Мельникова И.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

*irina.sokolova95@yandex.ru*

При содовом выщелачивании отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора (АКМ) образуются карбонатные растворы содержащие 10-65 г Мо/л, 2,5-6,0 г Al/л и не более 0,005 г Со/л. Остаточное содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворах после выщелачивания составляет 5-30 г/л [1]. Выделение молибдена из таких растворов сорбционными методами затруднено из-за высокой концентрации в них целевого металла, а применение осадительных методов связано с необходимостью нейтрализации остатков щелочного реагента и трудностью утилизации образующихся солевых растворов. В тоже время для выделения молибдена из карбонатных растворов автоклавно-содового выщелачивания шеелитовых и вольфрамитовых концентратов используют жидкостную экстракцию солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и, в частности, карбонат метилтриалкиламмония (МТАА) [2]. Реализация экстракционного метода позволяет не только эффективно выделять, концентрировать и очищать молибден от примесей, но и организовать оборот карбонатных рафинатов после подкрепления на стадию выщелачивания отработанного катализатора.

В работе исследована экстракция молибдена из растворов содового выщелачивания отработанного АКМ катализатора в двухфазных экстракционных системах жидкость-жидкость и трехфазных экстракционных системах жидкость-жидкость-углекислый газ с использованием в качестве экстрагента толуольных растворов карбоната и молибдата МТАА и МТОА. Показано, что в отсутствие углекислого газа экстракция молибдена определяется анионообменным равновесием, а величина  $D_{\text{Mo(VI)}}$  зависит от концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , а также их соотношения в растворе. Установлено, что в присутствии газообразного  $\text{CO}_2$ , происходит значительное увеличение  $D_{\text{Mo(VI)}}$  благодаря образованию полимерных соединений молибдена в результате протекания процессов полимеризации, катализируемых протоном угольной кислоты, что в свою очередь приводит к вытеснению других соэкстрагированных примесей и очистке от них целевого продукта. При реализации полимеризационной экстракции облегчаются процессы реэкстракции, т.к. она протекает не по механизму анионного обмена, который затруднён в исследуемых системах, а по реакции деполимеризации, например в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В зависимости от условий реэкстракцию молибдена возможно проводить в жидкофазном варианте с получением аммиачных растворов содержащих 100-300 г/л молибдата аммония или в твердофазном варианте с получением кристаллического  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## Литература

1. Гостеева Н.В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания. Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. Москва, 2008.
2. Гиганов В.Г., Болотин М.Г., Степанов С.И. Физико-химические проблемы химических производств// Сборник научных трудов МХТИ им. Д.И.Менделеева. - М., - 1990. С.3-7.

# ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI) И ВАНАДИЯ(V) ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ В ТОЛУОЛЕ

**Мельникова И.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

*irina.sokolova95@yandex.ru*

В настоящее время актуальной задачей является переработка различного вида отработанных хром- и ванадийсодержащих растворов образующихся при переработке различных промышленных отходов, в частности карбонатных растворов образующихся при выщелачивании ванадия из конвертерных шлаков. Такие растворы помимо ванадия(V) могут содержать и хром(VI), в результате чего возникает задача разделения и очистки этих металлов от примесей.

Применение процессов экстракционного концентрирования и очистки хрома и ванадия от примесей позволяет возратить их соединения в виде товарной продукции. В качестве экстрагента для извлечения и разделения хрома и ванадия из карбонатных растворов может быть использован карбонат метилтриоктиламмония (МТОА).

При экстракции Cr(VI) и V(V) как из индивидуальных, так и из смешанных карбонатных растворов, величины  $D_{Cr(VI)}$  и  $D_{V(V)}$  снижаются с ростом концентрации  $Na_2CO_3$ . Причем увеличение концентрации  $Na_2CO_3$  в большей степени подавляет экстракцию Cr(VI) и в меньшей степени V(V).

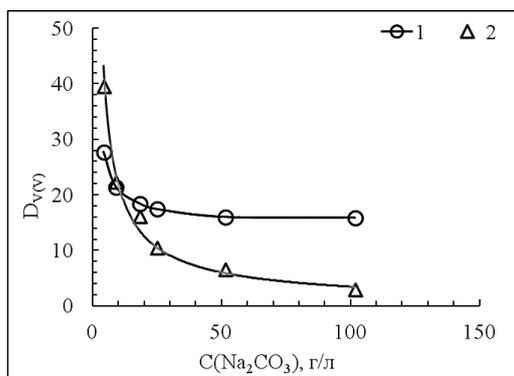


Рис. 1. Зависимость  $D_{V(V)}$  от концентрации  $Na_2CO_3$ . Экстракция 25% карбонатом МТОА в толуоле, при  $O:B=1:5$ ,  $t=20\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\tau_K=15$  мин.  
1 – р-р:  $C_{V(V)}=3,5$  г/л,  $C_{Cr(VI)}=3,5$  г/л ;  
2 – р-р:  $C_{V(V)}=3,5$  г/л.

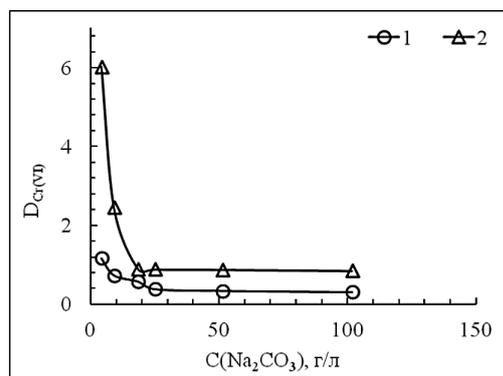


Рис. 2. Зависимость  $D_{Cr(VI)}$  от концентрации  $Na_2CO_3$ . Экстракция 25% карбонатом МТОА в толуоле, при  $O:B=1:5$ ,  $t=20\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\tau_K=15$  мин.  
1 – р-р:  $C_{V(V)}=3,5$  г/л,  $C_{Cr(VI)}=3,5$  г/л ;  
2 – р-р:  $C_{Cr(VI)}=3,5$  г/л.

Величина коэффициента разделения Cr(VI) и V(V) возрастает с 23,8 до 48,2 с увеличением концентрации  $Na_2CO_3$  в исходном смешанном растворе с 4,3 г/л до 101,8 г/л, что позволяет говорить о возможности эффективного разделения этих металлов в изученной карбонатной системе.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАЦИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Новоятлова П.С., Кухаренко А.В., Киенская К.И.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

Антоцианы – водорастворимые пигменты, содержащиеся в растениях, относящиеся к группе гликозидов. Антоцианы обладают широким спектром терапевтического действия – препятствуют разрушению коллагена, предотвращают агрегацию кровяных телец, препятствуют разрушению тромбов, способствуют увеличению скорости образования родопсина [1]. Благодаря этому они распространены в составах различных лекарственных препаратов.

В работе была проведена экстракция антоцианов из препарата, в состав которого входит черника сублимированной сушки, дигидрокверцетин, бета-каротин, селексен. Помимо антоцианов, препарат содержит нерастворимые в воде компоненты, поэтому экстракцию проводили в несколько этапов. Для сравнительного анализа были выбраны высушенные измельченные ягоды черники.

На первом этапе была проведена водная экстракция при нагревании. 5 капсул препарата помещали в стеклянную колбу объемом 300 мл и добавляли 100 мл воды. Затем проводили экстракцию путем нагрева на водяной бане при температуре 65 -70 °С в течение 15 минут при перемешивании. После этого экстракт отфильтровывали. Параллельно был приготовлен отвар высушенных и измельченных ягод черники.

Вторым этапом была экстракция с помощью прибора Сокслета. В качестве растворителя был выбран хлороформ. После экстракции хлороформенный раствор отфильтровывали и на роторном испарителе отгоняли растворитель, в результате получили сухой остаток коричнево-оранжевого цвета.

Оставшееся после экстракции содержимое гильз вместе с фильтровальной бумагой помещали в две конические колбы, в одну из них добавляли 50 мл спирта, в другую – 100 мл водно-спиртового раствора. Экстракты настаивали 6-7 дней, затем вытяжки отфильтровывали с помощью фильтровальной бумаги.

Полученные сухой экстракт (образец 1), спиртовую (образец 2) и водно-спиртовую настойки (образец 3) контролировали аналитически.

Присутствие антоцианов в исследуемых образцах определяли по качественным реакциям (ГФ XI [2]). При добавлении 10 %-ного водного раствора гидроксида натрия ко всем трем образцам появлялось оливково-зеленое окрашивание, что свидетельствует о наличии антоцианов.

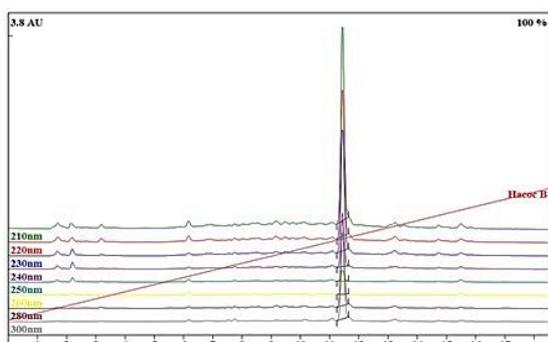


Рис. 1. Хроматограмма фиолетовой водно-спиртовой вытяжки

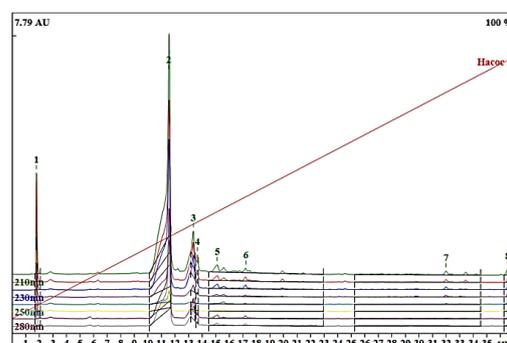


Рис. 2. Хроматограмма раствора сухого экстракта в смеси вода-ацетонитрил.

Методом ВЭЖХ было определено количественное содержание дигидрокверцетина в водно-спиртовой вытяжке (2,52 мг/мл) (рис.1), а также в растворе сухого остатка (0,375 мг/мл) (рис.2).

Для полученных экстрактов были записаны данные хромато-масс спектрометрии. В результате был обнаружен пик дигидрокверцетина в водно-спиртовой вытяжке (рис.3) и растворе сухого экстракта, растворенного в хлороформе (рис.4). Также определился четкий пик дельфинидина, цианидина, мальвидина – ионов антоцианов. Содержание антоцианов также подтверждается результатами анализа тонкослойной хроматографии (силуфол, элюент – этанол и смесь хлороформ-этанол).

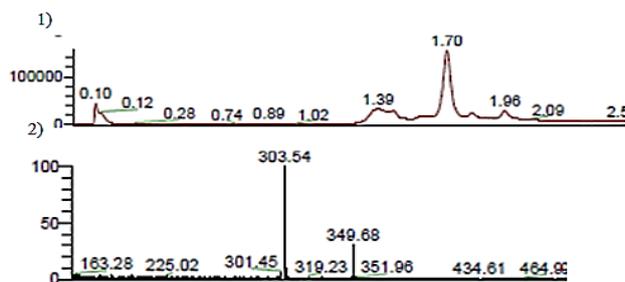


Рис. 3. Хроматограмма и масс-спектр водно-спиртовой вытяжки

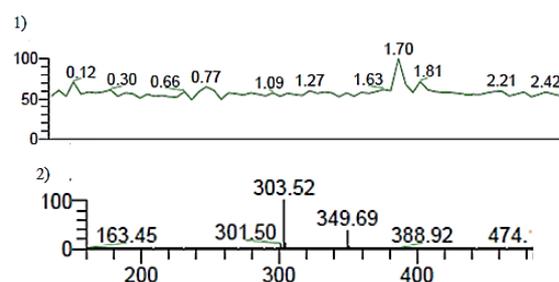


Рис. 4. Хроматограмма и масс-спектр раствора сухого экстракта, разбавленного хлороформом

Проведенный анализ методом ИК спектроскопии позволил предположить наличие в исследуемых образцах  $\beta$ -каротина.

### Литература

1. Российская энциклопедия биологически активных добавок к пище: Учебное пособие/ Под общей ред. В. И. Петрова, А. А. Спасова. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2007. – 1056 с.
2. Государственная Фармакопея. Одиннадцатое издание. Выпуск 1.

## ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

**Полякова А.С., Мурашова Н.М.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**

**Москва, Россия**

*anast.polya@gmail.com*

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур для извлечения и разделения веществ [1]. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов техногенного сырья с помощью микроэмульсий. Данный метод предполагает извлечение металлов из частиц твердой фазы путём их обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе [2, 3].

Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём

составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители. Данным требованиям может соответствовать микроэмульсия додецилсульфата натрия (SDS), имеющая широкую область существования в присутствии соПАВ – алифатических спиртов, например, бутанола-1 [4].

Целью данной работы было исследование возможности применения микроэмульсии в системе SDS – бутанол-1 – керосин – вода, содержащей экстрагенты ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК); смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты; капроновую кислоту для микроэмульсионного выщелачивания металлов из оксидного сырья.

Было показано, что микроэмульсии в исследуемой системе имеют широкую область существования в присутствии указанных экстрагентов. Все исследуемые микроэмульсии стабильны в интервале температур от 20 до 80 °С. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсий в системах SDS – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода при значении мольного соотношения  $W = C_{H_2O}/C_{SDS} = 40$  и концентрациях экстрагентов от 0,00 до 2,00 моль/л находится в диапазоне 5 – 14 нм.

На модельной системе с оксидом меди (II) было изучено выщелачивание меди микроэмульсиями в системе SDS – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода. Выщелачивание проводили при  $T = 80$  °С, перемешивании со скоростью 1000 об/мин и ультразвуковом воздействии мощностью 26,2 Вт. Соотношение твёрдой и жидкой фаз составило 1:50. Были выбраны микроэмульсии SDS, содержащие следующие экстрагенты: Д2ЭГФК; капроновая кислота; смесь ТБФ и уксусной кислоты. Реэкстракцию меди из микроэмульсии проводили путём смешивания пробы с трёхкратным по объёму количеством 10%-й азотной кислоты. После разделения фаз анализировали содержание меди в водной фазе спектрофотометрическим методом.

Было исследовано влияние концентрации капроновой кислоты на процесс выщелачивания меди. Показано, что в системе SDS – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода скорость выщелачивания на начальном этапе возрастает в 30 раз (от 0,33 моль/м<sup>3</sup>\*с до 9,91 моль/м<sup>3</sup>\*с) при повышении концентрации капроновой кислоты в микроэмульсии от 0,24 моль/л до 2,00 моль/л. Степень извлечения меди через 5 часов выщелачивания при этом увеличивается от 1,9% до 49,7%. Увеличение молярного соотношения концентраций соПАВ (смесь бутанола-1 и капроновой кислоты) и SDS  $S = [соПАВ]/[SDS]$  при концентрации капроновой кислоты в микроэмульсии 2,00 моль/л приводит к повышению устойчивости микроэмульсии во время выщелачивания. Так, при  $S = 5,6$  микроэмульсия теряет устойчивость и расслаивается уже через 3 часа после начала выщелачивания. При повышении значения  $S$  до 10 микроэмульсия остаётся стабильной в течение 5 часов процесса.

Было изучено влияние ПАВ, образующего микроэмульсию, на выщелачивание меди микроэмульсиями, содержащими Д2ЭГФК. Сравнивали микроэмульсию в системе SDS – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода и микроэмульсию в ранее исследованной системе Д2ЭГФКNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [5]. Концентрации Д2ЭГФК в обеих микроэмульсиях составили 0,25 моль/л. На начальном участке кинетических кривых скорость выщелачивания меди микроэмульсией SDS, содержащей экстрагент Д2ЭГФК, составляет 18,7 моль/м<sup>3</sup>\*с, что в 5,8 раза выше скорости выщелачивания меди микроэмульсией Д2ЭГФКNa, содержащей Д2ЭГФК. Степень извлечения меди через 5 часов выщелачивания при этом составляет 45,5% для микроэмульсии SDS и 12,0% для микроэмульсии Д2ЭГФКNa.

Для сравнения было изучено выщелачивание меди микроэмульсией SDS, содержащей в качестве экстрагента смесь ТБФ и уксусной кислоты. Показано, что при концентрации ТБФ в микроэмульсии 0,75 моль/л и уксусной кислоты – 0,35 моль/л процесс выщелачивания протекает с низкой скоростью, и степень извлечения меди через 5 часов процесса не превышает 5%. При более высоких концентрациях данного экстрагента микроэмульсия теряет устойчивость через 2 часа выщелачивания.

Таким образом, можно предположить, что для использования в процессах выщелачивания металлов из оксидного сырья наиболее пригодны микроэмульсии SDS, содержащие в качестве экстрагента капроновую кислоту с концентрацией 2,00 моль/л, либо Д2ЭГФК с концентрацией 0,25 моль/л. Такие микроэмульсии демонстрируют более высокую скорость выщелачивания и степень извлечения меди, чем микроэмульсия в ранее исследованной системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода.

### Литература

1. Мурашова Н.М., Полякова А.С., Юртов Е.В. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия, 2017, № 3 (73), с. 46-54.
2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твёрдофазного сырья // Патент RU № 2349652 (Россия) от 17.03.2007 г., опубликовано 20.03.2009., бюл. № 8.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология, 2010, т.11, № 8, с.479-483.
4. Nieuwkoop J.V., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/ 1-butanol/ water/ heptane //Journal of colloid and interface science, 1985, vol.103, No 2, p. 417-435.
5. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy, 2018, vol. 175, p. 278-284.

### АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ВОЗДУХА

**Решетникова Ю.А.<sup>1</sup>, Чумак К.А.<sup>1</sup>, Дудолодов А.О.<sup>1</sup>, Алехина М.Б.<sup>1</sup>,  
Цыганков П.Ю.<sup>1</sup>, Иванов А.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Москва, Россия  
*rajulia13@mail.ru*

При разделении воздуха адсорбционным методом с использованием цеолитов максимальная концентрация кислорода в продуктивном потоке составляет 95% (5% приходится на аргон). Для селективного выделения аргона из кислородо-аргоновой смеси необходимо разработать адсорбент с энергетически однородной поверхностью, что способствовало бы преимущественной адсорбции аргона за счет дисперсионных сил.

Аэрогели на основе альгината кальция являются перспективными материалами для этой цели, вследствие возможности направленного регулирования их структуры с помощью внедрения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) [1]. Существенным недостатком этих материалов является их низкая насыпная плотность.

Образцы аэрогелей Alg-Ca+5 мас.% МУНТ(субл), Alg-Ca+10 мас.% МУНТ(субл) и Alg-Ca+10 мас.% МУНТ(терм) были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и био-технологий (МУНЦ фармацевтических и био-технологий) при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Методика получения аэрогелей с МУНТ представлена на рисунке 1, а также в [1].

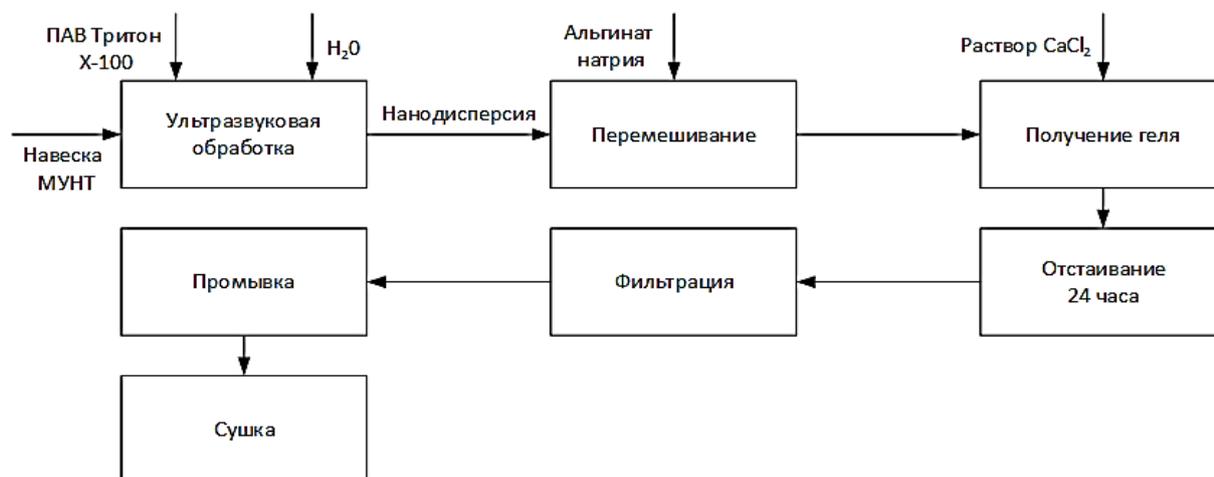


Рис. 1. Методика получения аэрогелей на основе альгината кальция, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками

Для модифицирования использовали многослойные углеродные нанотрубки со следующими характеристиками: химический состав: С > 90 мас. %, О 1-6 мас. %, Cl < 1 мас. %, Со < 5 мас. %, Мо < 1 мас. %; насыпная плотность 0,12-0,20 г/см<sup>3</sup>, геометрические размеры: диаметр 30-40 нм, длина 1 мкм; удельная поверхность по БЭТ 1200-1500 м<sup>2</sup>/г. Нанодисперсию МУНТ в дистиллированной воде вводили на стадии получения золь перед гелеобразованием.

Для получения материалов с повышенной насыпной плотностью ключевым этапом являлась сушка. При получении двух первых образцов использовалась сублимационная сушка (t=0-20°C, p<3ГПа) и при синтезе последнего – термическая в сушильном шкафу при 50°C.

В данной работе также была изучена адсорбция аргона на образце сорбента, синтезированного в АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС». Данный адсорбент представляет собой кремнезем (силесквиоксан) с имидазольными группами. Перед адсорбционными измерениями образец был дегидратирован в токе азота при 200°C.

Структурно-энергетические характеристики образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образцов

Образец	S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	E <sub>0</sub> (ДР), кДж/моль	W <sub>0</sub> (ДР), см <sup>3</sup> /г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г
Alg-Ca + 10% МУНТ (субл)	17,3	12,5	0,01	0,03
Silsesquioxanes	361	11,9	0,17	0,22

Удельную поверхность (S<sub>уд</sub>) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, объем адсорбционного пространства микропор и характеристическую энергию адсорбции (W<sub>0</sub>, E<sub>0</sub>) рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича. Суммарный

сорбционный объем мезо- и микропор ( $V_s$ ) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995.

Равновесные емкости по кислороду и аргону были определены на основании кинетических кривых адсорбции этих газов при 25 °С и атмосферном давлении, снятых на волюмометрической установке. Значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода. Полученные значения сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Адсорбция кислорода и аргона исследованных адсорбентов

Адсорбент	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /г		Коэффициент разделения смеси Ar/O <sub>2</sub>
		кислород	аргон	
Alg-Ca + 5 мас.% МУНТ (субл)	0,24	5,5	7,4	1,3
Alg-Ca + 10 мас.% МУНТ (субл)	0,11	5,2	5,5	1,1
Alg-Ca + 10 мас.% МУНТ (терм)	0,53	2,6	2,5	1,0
Alg-Ca + 30 мас. % МУНТ (сушка в сверхкритическом CO <sub>2</sub> )	0,06	9,3	18,5	2,0
Силсесквиоксан	-	1,20	2,61	<b>2,2</b>

Среди образцов аэрогелей наибольший коэффициент разделения смеси Ar-O<sub>2</sub> был у образца Alg-Ca+5 мас.% МУНТ(субл), равный 1,3. Образцы Alg-Ca+10 мас.% МУНТ(терм) и Alg-Ca+10 мас.% МУНТ(субл) не проявили селективности в отношении аргона. Полученные образцы уступают по селективности к аргону при сравнении с лучшим образцом, полученным ранее [1]. Наилучший результат при сравнении значений коэффициента разделения достигнут на образце силсесквиоксана.

### Литература

1. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н. Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И. Аэрогели на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированные углеродными нанотрубками, для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом. //Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385-1391.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Pt(IV), Pd(II) И Rh(III) ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНК

**Рудик И.С.<sup>1</sup>, Катасонова О.Н.<sup>1</sup>, Моходоева О.Б.<sup>1,2</sup>, Марютина Т.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО «Инжиниринговый центр МФТИ», г. Долгопрудный, Россия  
rudik-irina.91@yandex.ru

Благодаря своим уникальным свойствам Pt, Pd, Rh находят самое широкое применение в современном производстве катализаторов для химической, нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, медицине, электронике, а также военной и космической технологиях. Перспективной остается задача разработки новых способов выделения, концентрирования и разделения платиновых

металлов (ПМ) из технологических растворов, полученных при переработке техногенного сырья. Экстракционные методы выделения и разделения комплексов ПМ характеризуются высокой селективностью, возможностью концентрирования компонентов из сильно разбавленных растворов, щадящими условиями экстракции, возможностью регенерации экстрагента. Для экстракционного извлечения ПМ в основном используют соли четвертичных аммониевых оснований [1], амины [2], азотсери- и фосфорсодержащие экстрагенты [3,4].

В настоящей работе экстракционное разделение ПМ проводили во вращающихся спиральных колонках (ВСК). ВСК представляет собой тefлоновую трубку, намотанную в виде однослойной или многослойной спирали на жесткий или гибкий сердечник. Органическая фаза двухфазной экстракционной системы удерживается в ВСК без использования твердого носителя за счет воздействия поля массовых сил, возникающего при вращении колонки вокруг своей оси и одновременном ее обращении вокруг центральной оси планетарной центрифуги, при непрерывном прокачивании водной фазы (технологический раствор или реэкстрагенты) [5]. Удерживаемая в ВСК органическая фаза, содержащая экстрагент, называется неподвижной фазой, а прокачиваемая через ВСК фаза выделяемых ПМ – подвижной. Отсутствие сорбента или твердого носителя для удерживания неподвижной фазы в ВСК исключает потери разделяемых веществ за счет взаимодействия с матрицей сорбента, проблемы заполнения и регенерации колонок. В качестве жидкостных систем для ВСК может использоваться практически любая двухфазная жидкостная система, состоящая из двух не смешивающихся между собой жидкостей. Изменение состава фаз в ходе эксперимента позволяет варьировать коэффициенты распределения определяемых компонентов пробы, что в свою очередь, делает возможным концентрирование элементов в неподвижную фазу и сброс матричных элементов с потоком подвижной фазы. Метод имеет высокую препаративную емкость, обусловленную значительной (до 90%) долей удерживаемого объема неподвижной фазы в общем объеме колонки.

Для выделения и разделения Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) из хлоридного раствора (0.1M HCl + 30 г/л Cl<sup>-</sup>) в ВСК в качестве экстрагирующего раствора использовали раствор 0.05M метилтриалкиламмоний хлорида (МТАА) в толуоле. Данную фазу в ВСК удерживали при скорости вращения и обращения колонки – 600 об/мин и скорости прокачивания подвижной фазы 0.5 мл/мин. Выявлено что, присутствие Cl<sup>-</sup>-ионов в исходном растворе приводит к существенному подавлению экстракции Rh(III). При этом Pt(IV) и Pd(II) количественно (99.9%) экстрагируются МТАА. При условии количественной экстракции Pt(IV) и Pd(II) в 0.05M МТАА в толуоле в водной фазе остается только Rh(III). Извлечение и разделение Pt(IV) и Pd(II) из МТАА осуществляли последовательной реэкстракцией растворами тиомочевины разной концентрации. Результаты ступенчатого экстракционного разделения ПМ в ВСК представлены на рисунке 1.

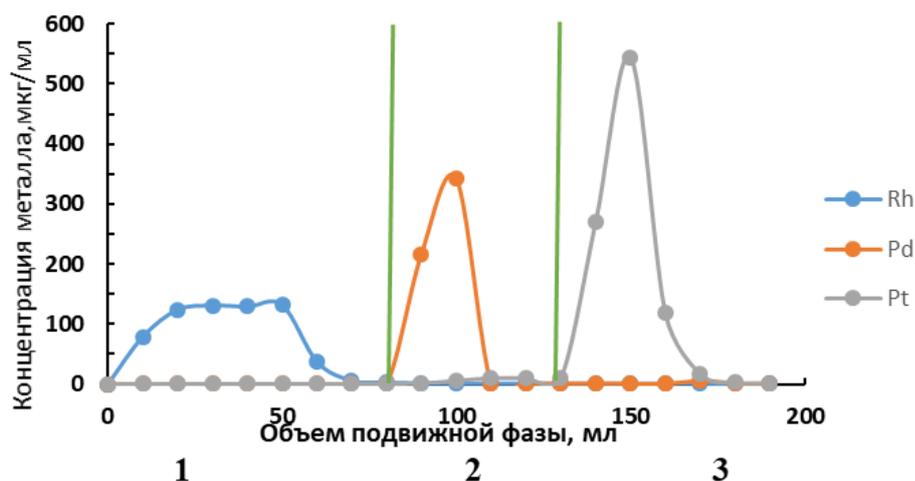


Рис. 1. Ступенчатое разделение Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) в ВСК. Состав неподвижной фазы: 0.05 М раствор МГАА в толуоле. Состав подвижной фазы: (1) (0.1 М HCl + 30 г/л Cl<sup>-</sup>), [Pt]<sub>исх</sub> = 208 мкг/мл, [Pd]<sub>исх</sub> = 117 мкг/мл, [Rh]<sub>исх</sub> = 133 мкг/мл, (2) 0.05 М Thio в 0.5 М HCl, (3) 1 М Thio в 0.5 М HCl.

Степень извлечения металлов по отношению к их исходному количеству после экстракции раствором МГАА и последовательной реэкстракции растворами тиомочевины составила для Rh(III) – 99.6%, Pd(II) – 99.9%, Pt(IV) – 97.4%. Полученные водные фракции родия и платины после выхода из колонки не содержали примеси других платиновых металлов. В водной фракции палладия примесь платины составила всего лишь 0.5%.

### Литература

1. Lee J-Y, J. Kumar R., Kim J-S, Kim D-J., Yoon H-S. Extraction and separation of Pt(IV)/Rh(III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336 // J. Ind. Eng. Chem. 2009. V. 15. P. 359-364.
2. Mirza M. Y. Studies on the extraction of platinum metals with tri-iso-octylamine from hydrochloric and hydrobromic acid: separation and determination of gold, palladium and platinum // Talanta. 1980. V. 27(2). P. 101-106.
3. Sasaki Y., Morita K., Saeki M., Hisamatsu S., Yoshizuka K. Precious metal extraction by N,N,N',N'-tetraoctyl-thiodiglycolamid and its comparison with N,N,N',N'-tetraoctyl-diglycolamide and methylimino-N,N'-dioctylacetamide // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 576-584.
4. Cieszynska A., Wisniewski M. Selective extraction of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 80. P. 385-389.
5. Марютина Т.А. Применение градиента концентрации реагента в неподвижной фазе для разделения палладия(II) и родия(III) методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой // Журнал Аналитической Химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 309 - 312.

## УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КОРНЕЙ ЛОПУХА БОЛЬШОГО

Саметова И.Н., Кухаренко А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*irinasametova@gmail.com*

Традиционным методом получения репейного масла является мацерация корней лопуха большого. Мацерация как метод экстракции недостаточно эффективна, имеет ряд существенных недостатков, таких как длительность (10-14 суток), невысокий выход биологически активных веществ (БАВ).

Существуют методы интенсификации процесса экстракции с целью увеличения выхода БАВ и сокращения время обработки сырья, а именно дробная мацерация, экстракция органическими растворителями, экстракция сжиженными газами, ультразвуковая экстракция, электроимпульсный плазменно-динамический метод и т.д.

Для получения масляного экстракта корней лопуха был выбран метод мацерации корня лопуха в подсолнечном масле с использованием механических колебаний ультразвукового диапазона. Выбор ультразвука обусловлен как экологическими (по сравнению с экстракцией органическими растворителями), так и экономическими (по сравнению с CO<sub>2</sub> экстракцией) факторами.

Под действием ультразвуковых колебаний происходит более быстрое и активное разрушение внутриклеточных тканей растительного сырья, что приводит к интенсификации процесса экстракции и дает возможность увеличить содержание биологически активных соединений в растворе. [1].

Стандартизацию репейного масла можно проводить по липофильным компонентам, содержащимся в корнях лопуха, например, по стероидным соединениям (гамма-ситостерол, стигмастерол, кампестерол) [2]. Но, так как в большинстве коммерческих образцов репейного масла в составе на этикетке указывается инулин (водорастворимый полисахарид), было решено провести анализы для доказательства его отсутствия.

Экстракцию корней лопуха проводили на лабораторном ультразвуковом экстракторе фирмы ООО «Александра-Плюс» (объем аппарата 4,5л, мощность излучателя 0,1 кВт, интенсивность излучения 1,6 Вт/см<sup>2</sup>) при открытой крышке. Для перемешивания использовали верхнеприводную электрическую мешалку.

Экстрагировали сухой, измельченный до 1мм шрот корня лопуха большого. В качестве экстрагента использовали подсолнечное рафинированное дезодорированное масло. Соотношение **сухое сырье : экстрагент** теоретически было выбрано 1:20. Температура поддерживалась в диапазоне 40-45°C.

В ходе экспериментов были выделены следующие режимы работы ультразвукового излучателя при постоянно включенной мешалке:

1. 10 минут УЗ, 30 минут релаксация. Проводили три цикла.
2. 10 минут УЗ, 1 час релаксации. Также проводили три цикла.
3. Дробная мацерация по режиму 1.

Были получены экстракты, для которых измеряли значение перекисного числа и показатель преломления. Существенного отличия между полученными экстрактами в трех разных экспериментах не было выявлено.

Для доказательства отсутствия инулина в репейном масле по примеру работы [3] были получены колебательные спектры сухого растительного сырья, масла-экстрагента, масляных экстрактов и шротов (рис.1) и образцов репейного масла различных производителей (рис. 2) методом ИК спектроскопии НПВО на ИК Фурье спектрометре.

## УСТАНОВЛЕНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ЭКСТРАКТОВЫХ МАСЕЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

**Тихонова Т.В., Нойкина М.Н.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
gluktv@mail.ru**

С древних времен известны способы экстракции биологически-активных веществ из растительного сырья жирными маслами. В современном производстве косметических композиций предъявляются жесткие требования к комплексам активных компонентов, экстрагированных на базе таких углеводов. Поэтому одним из важнейших физико-химических факторов при выборе жирных масел в качестве экстрагентов является полярность масляной фазы.

В работе установлена полярность ряда жидких углеводов (касторовое масло, масло жожоба, парафиновое масло, изопропилмирилат, каприлик/каприк триглицерид, диметикон, циклометикон, сквалан) с помощью сольватохромного жирорастворимого красителя (рис.1).

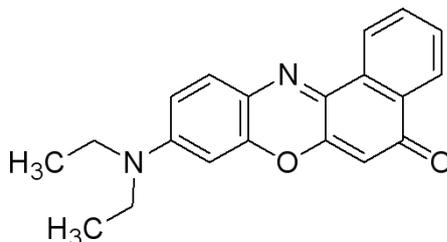


Рис.1. Нильский красный.

Полярность определяли органолептическим методом. Для этого предварительно взвешенные количества красителя растворяли в маслах, которые в зависимости от химического строения приобретали следующую окраску: неполярные масла – желтые тона, сильно полярные масла – красно-фиолетовую окраску, масла со средней полярностью – промежуточные оттенки между желтым и красным (рис.2).



Рис.1. Изменение окраски масел, содержащих сольватохромный краситель.

В таблице 1 представлены результаты определения полярности углеводов, применяемых в экстракции биологически-активных компонентов для косметической промышленности по изменению окраски индикатора Нильского Красного.

Таблица 1. Полярность масел

Масло	Цвет красителя	Полярность
Циклометикон	Бледно-желтый	неполярное
Сквалан	Бледно-желтый	неполярное
Минеральное масло	Бледно-желтый	неполярное
Диметикон 2	Бледно-желтый	неполярное
Жожоба	Ярко-желтый	полярное
Изопропилмиристат	Оранжевый	полярное
Каприлик/каприк триглицерид	Ярко-оранжевый	полярное
Касторовое масло	Алый	полярное
Диметикон 1	Алый	полярное

Величины полярности соотносятся с данными, полученными с помощью измерения межфазного натяжения на границе раздела масло/вода и величинами диэлектрической проницаемости изученных углеводов[1].

#### Литература

1. Тихонова Т. В., Нойкина М. Н., Авраменко Г. В. Полярность масляных компонентов косметических и фармацевтических композиций // Новые химико-фармацевтические технологии: Сб. тез. - М., 2014. - Т. , № 1. - С. 93 – 95.

### МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

**Царева Ю.В., Белова В.В**

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия  
tsareva.juliana@ya.ru

Для извлечения и разделения редкоземельных металлов (РЗМ) широко применяются экстракционные методы. Наряду с экстракционными методами разрабатываются новые перспективные экстракционно-хроматографические процессы [1-3], протекающие в двухфазных системах растворителей, среди которых используются как относительно гидрофильные, так и гидрофобные системы. Выбор подходящей двухфазной системы растворителей является важным условием эффективного экстракционно-хроматографического разделения веществ. Целью данной работы было исследование трехкомпонентных систем состава 1:1:1, включающие гидрофильный (вода), гидрофобный (гексан) компоненты, а также изопропиловый спирт, проявляющий гидрофильные и гидрофобные свойства. Для извлечения РЗМ в органическую фазу (гексан) добавлялись экстрагенты различного состава, в том числе бинарные экстрагенты на основе аминов, а также их смеси.

Изучено распределение нитратов РЗМ из 0.5 М растворов  $\text{NaNO}_3$  диалкилфосфатом триоктиламмония ( $\text{R}_3\text{NHA}$ ) в системе 1:1:1 в зависимости от концентрации бинарного экстрагента (рис. 1).

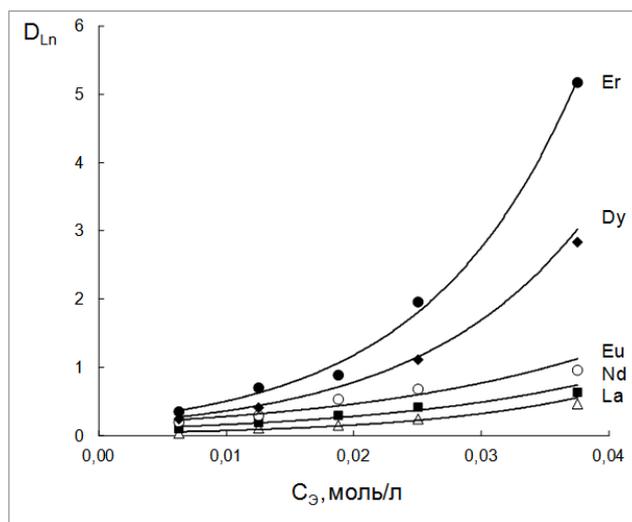


Рис. 1. Экстракция нитратов лантаноидов в системе 1:1:1 в зависимости от концентрации ди-2-этилгексилфосфата триоктиламмония. Система 1:1:1 – 0.5 М раствор  $\text{NaNO}_3$  в воде –  $\text{R}_3\text{NHA}$  в гексане - изопропиловый спирт.  $V_{\text{в}} : V_{\text{о}} = 5 : 4$ .

Установлено, что экстрагируемость лантаноидов увеличивается в ряду  $\text{La} < \text{Nd} < \text{Eu} < \text{Dy} < \text{Er}$ , который соответствует увеличению атомного номера металлов и коррелирует с их экстрагируемостью в исходной экстракционной системе с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [4], однако при концентрациях лантаноидов в органической фазе более 0.01 моль/л наблюдается образование малорастворимых соединений  $\text{LnA}_3$ , как и в экстракционных системах. Поскольку растворимость диалкилфосфатов РЗМ повышается в присутствии карбоновых кислот и их солей с органическими аминами [5], были исследованы различные экстракционные смеси триоктиламина (ТОА), дициклогексиламина (ДЦГА), каприловой кислоты (КК), Д2ЭГФК и Cyanex 272 на примере экстракции нитрата европия из 0.5 М раствора  $\text{NaNO}_3$  в трехкомпонентной системе 1:1:1 (табл. 1).

Таблица 1. Экстракция  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  из 0.5 М раствора  $\text{NaNO}_3$  в системах 1:1:1 в присутствии смесей экстрагентов различного состава ( $C_{\text{Eu исх.}} = 0.02$  моль/л)

Смесь экстрагентов в гексане	$V_{\text{в}} : V_{\text{о}}$
0.22 М ТОА, 0.22 М Д2ЭГФК, 0.22 М Cyanex 272	4.5:4.5
0.33 М ТОА, 0.17 М Д2ЭГФК, 0.17 М Cyanex 272	4.5:4.5
0.22 М ТОА, 0.22 М Д2ЭГФК, 0.22 М КК	4.5:4.5
0.22 М ТОА, 0.17 М Д2ЭГФК, 0.17 М КК	4.5:4.5
0.25 М ТОА, 0.25 М ДЦГА, 0.25 М Д2ЭГФК	5:4
0.22 М ТОА, 0.11 М ДЦГА, 0.33 М Д2ЭГФК	4.5:4.5
0.22 М ТОА, 0.11 М ДЦГА, 0.22 М Д2ЭГФК, 0.11 М КК *	4.5:4.5

\* в системе отсутствуют осадки

Было установлено, что в системах со смесью двух бинарных экстрагентов – диалкилфосфата триоктиламмония и каприлата дициклогексиламмония ( $\text{RNH}_2\text{HA}$ ) с соотношением 2:1, в отличие от других систем, не образуются осадки, при этом наблюдается количественное извлечение  $\text{Eu}$  в органическую фазу ( $C_{\text{Э}}=0.33$  М,  $C_{\text{Eu}}=0.02$  М). Изучено распределение нитратов  $\text{La}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Er}$  из 0.5 М растворов  $\text{NaNO}_3$  в системах 1:1:1 в присутствии смесей  $\text{R}_3\text{NHA}$  и  $\text{RNH}_2\text{HA}$  в зависимости от суммарной концентрации экстрагентов и показано, что диалкилфосфат триоктиламмония и каприлат дициклогексиламмония при совместном присутствии (2:1) проявляют

высокую экстракционную способность. Следует отметить достаточно высокие коэффициенты разделения лантаноидов в данной системе, которые увеличиваются с ростом суммарной концентрации бинарных экстрагентов.

Можно сделать вывод, что система 1:1:1 со смесями экстрагентов  $R_3NHA$  и  $RNH_2NA$  может быть весьма перспективна как для совместного извлечения РЗМ, так и для их разделения, в том числе в экстракционно-хроматографических процессах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00263).*

### Литература

1. Kostanyan A.E., Ignatova S., Sutherland I., Hewitson P., Zakhodjaeva Y.A., Erastov A.A. Steady-state and non-steady state operation of counter-current chromatography devices // J. Chromatogr. A. 2013. Vol. 1314. p. 94-105.
2. Kostanyan A.E. Modeling of closed-loop recycling counter-current chromatography: Analytical solutions and model analysis // J. Chromatogr. A. 2015. Vol. 1406. p. 156-164.
3. Kostanyan A.E., Erastov A.A. Steady state preparative multiple dual mode counter-current chromatography: Productivity and selectivity. Theory and experimental verification // J. Chromatogr. A. 2015. Vol. 1406. p. 118-128.
4. Sato T. Liquid-liquid extraction of rare earths elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds // 1989. Hydrometallurgy. Vol. 22. p. 121-140.
5. Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A. Binary extraction of lanthanide(III) chlorides using carboxylates and dialkylphosphates of secondary and tertiary amines // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 151. p. 116-121.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ВОДЫ ВЫСОКОПОРИСТЫМ ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛОМ

**Широких С.А., Ванесян А.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.**  
**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**  
**Москва, Россия**

Аварийные разливы нефтепродуктов являются серьёзной проблемой из-за трудности сбора с поверхности воды тонкой масляной плёнки. Примером материалов, способных наиболее эффективно удалять нефтепродукты после разлива, являются высокопористые полимерные материалы [1, 2].

В зависимости от типа водного объекта и его географического положения концентрация растворённых солей может существенно различаться, что в свою очередь может оказывать влияние на эффективность поглощения нефтепродуктов сорбентом. В данной работе было изучено влияние наличия растворённых солей на скорость поглощения воды высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола с различным размером пор. Было проведено сравнение скорости поглощения воды и скорости поглощения нефтепродуктов, таких как керосин и трансмиссионное масло, высокопористым полимерным материалом на основе сополимера стирола и дивинилбензола. В качестве модели «морской» была использована вода с содержанием солей согласно ГОСТ 31959-2012 (ISO 14669:1999). На рис. 1 представлены зависимости скорости поглощения бидистиллированной и «морской» воды, а также керосина и трансмиссионного масла от размера пор высокопористого полимерного материала. Из полученных зависимостей видно, что скорость поглощения воды высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола слабо зависит от наличия растворённых в ней солей. При этом скорость поглощения воды и трансмиссионного

масла практически одинакова при использовании сорбента со средним размером пор 3,5 мкм, а скорость поглощения керосина значительно выше. С увеличением размеров пор скорость поглощения керосина, "морской" и дистиллированной воды возрастает, трансмиссионного масла практически не изменяется.

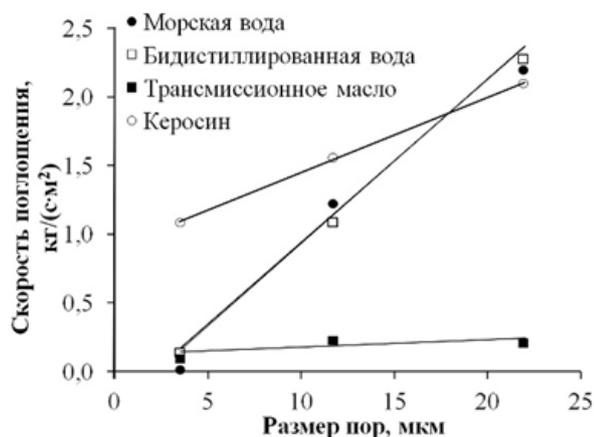


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения воды высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола от размера пор.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ - грант 10.4650.2017/6.7.*

#### Литература

1. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли(стирола-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии, 2016, Т. 30, № 12 (181), с. 40-42.
2. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоидный ж., 2018, Т. 80, № 3, с. 290-299.

### РАЗДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ СМЕСЯМИ ALIQUAT®336–ТБФ

**Шулин С.С., Галиева Ж.Н., Чижевская С.В., Рогов Г.Ю.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**

*ShulinSergei@yandex.ru*

В настоящее время для разделения среднетяжелых редкоземельных элементов (РЗЭ) используют кислые (P507, Cyanex®272, Д2ЭГФК), основные (Aliquat®336, ТОМАН) экстрагенты или их смеси с нейтральными фосфорорганическими соединениями (ТБФ), обеспечивающие наиболее высокие коэффициенты разделения ( $\beta$ ) смежных пар РЗЭ [1]. Переработка концентратов РЗЭ на предприятиях включает поэтапное разделение на соответствующие группы с последующим выделением индивидуальных РЗЭ. Для этого, как правило, используют несколько экстракционных систем в зависимости от избирательности смесей экстрагентов к разделяемой паре

смежных РЗЭ. Так, для разделения по линии Eu/Gd, например, применяют синергетные смеси экстрагентов на основе четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и нейтральных фосфорорганических соединений. Технология разделения среднетяжелых РЗЭ с использованием ЧАО и ТБФ на АО «Московский завод полиметаллов» и на АО «Иртышский химико-металлургический завод», реализованная в бывшем СССР, позволяла получать европий и гадолиний разной степени чистоты, но не предусматривала разделение более тяжелых РЗЭ.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности разделения среднетяжелых РЗЭ смесями экстрагентов на основе Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ.

В экспериментах использовали концентрат среднетяжелой группы РЗЭ производства ОАО «Соликамский магниевый завод», состав которого представлен в табл. 1.

Таблица 1. Состав карбоната СТР «СЕГ» производства ОАО «СМЗ»

TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Масс.%	70,07	10,58	13,74	1,13	2,74	0,32	0,22	0,02	0,02	1,18

Концентрация  $\Sigma TR_2O_3$  в исходных растворах выбрана на основании ранее проведенных экспериментов для достижения максимального насыщения экстрагентов в условиях эксперимента [2]: 240 г/л для смесей Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ, рН = 2. В качестве экстрагентов использовали ТБФ (ОАО «Волжский Оргсинтез»), Aliquat<sup>®</sup>336 – трикаприлметиламмоний хлорид (Ltd. «BASF»). Разбавителем служил РЭД-3М (жидкость углеводородная нефтяная) (ООО «Электрогорский Нефтехим»). Aliquat<sup>®</sup>336 предварительно переводили в нитратную форму, а затем промывали горячей водой до отсутствия в промывном растворе хлорид-ионов.

Экстракцию проводили при комнатной температуре, при перемешивании фаз в течение 15 минут. Суммарная концентрация экстрагентов составляла 1,5 и 1,9 М. Объемные соотношения Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ (60:40 и 35:65) были выбраны на основании ранее проведенных исследований.

На рис. 1 представлены коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции смесями Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ различного состава.

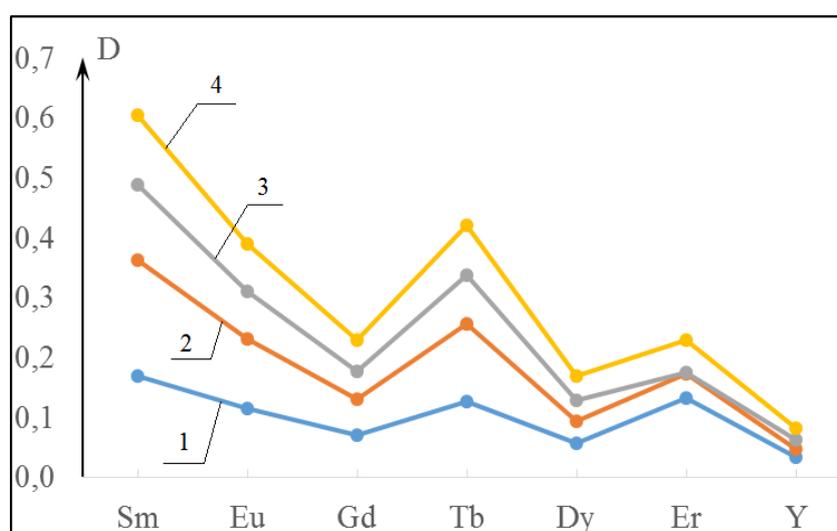


Рис. 1. Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции смесями Aliquat<sup>®</sup>336 – ТБФ с разными суммарными концентрациями и объемными соотношениями: 1, (3) – 1,75М (1,9М) 60:40; 2, (4) – 1,75М (1,9М) 35:65

Анализ данных, представленных на рис. 1, свидетельствует о том, что порядок экстрагируемости для обеих смесей экстрагентов отличается от обычно наблюдаемого. Так, в частности, Gd экстрагируется лучше, чем Tb, и лантаниды в порядке возрастания экстрагируемости располагаются следующим образом: Sm, Tb (Eu), Gd, Dy. Этот факт позволяет говорить о том, что при использовании смесей Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ выбранных составов возможно изменение стадий разделения суммарного среднетяжелого концентрата и отделение Tb, как одного из наиболее дорогостоящих РЗЭ, на более ранних стадиях.

Расчет коэффициентов разделения показал, что для смесей состава 60:40 наиболее высокие коэффициенты по всем линиям наблюдаются только при суммарной концентрации экстрагентов 1.75М. Это связано с плохой смешиваемостью экстрагентов, высокой вязкостью смесей и затрудненным (вследствие этих проблем) массопереносом. В то же время, для выбранных концентраций смеси экстрагентов, взятых в соотношении 35:65, наблюдаются одинаковые значения  $\beta$ .

Близкие значения  $\beta$  для обеих систем получены только по линии Eu/Sm, во всех остальных случаях смеси состава 35:65 оказались более предпочтительными по сравнению со смесями состава 60:40. Так, наиболее высокие коэффициенты разделения по линиям Gd/Eu, Gd/Tb, Dy/Tb для смеси Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ (35:65) – 1.8, 1.9 и 2.6 соответственно, что в среднем на 0.2–0.4 единицы больше значений для смеси состава 60:40.

Полученные значения коэффициентов разделения РЗЭ свидетельствуют о том, что смеси Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ (1.75М) состава 35:65 могут быть использованы при реализации процесса в промышленном масштабе, однако окончательные рекомендации могут быть даны только после изучения поведения концентрата, обогащенного тяжелыми РЗЭ.

#### Литература

1. Abreu R.D., Morais C.A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents // Minerals Engineering. 2014. № 61. P. 82–87.
2. Шулин С.С., Галиева Ж.Н., Чижевская С.В., Плетюхина Ю.В., Савельев Н.С. Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомольными смесями Aliquat<sup>®</sup>336–ТБФ и Cyanex<sup>®</sup>572–ТБФ из нитратных сред // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 519–523.

## GREEN EXTRACTION OF ANTHOCYANINS WITH NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS

**Kulchenko Ya.Yu.<sup>1,2</sup>, Deineka V.I.<sup>1</sup>, Rob van Haren<sup>2</sup>, Miao Yu<sup>2</sup>**  
<sup>1</sup>Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia  
<sup>2</sup>Hanze University of Applied Sciences, Groningen, Netherlands  
*kulchenko.1992@mail.ru*

Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) represent a green chemistry alternative to utilization of common hazardous organic solvents. They were introduced by Abbott et al. [1], and were found to have a wide range of compositions and favorable properties. NADES are typically obtained by mixing hydrogen-bond acceptors (HBA), with hydrogen bond donors (HBD), leading to a significant depression of the melting point. The availability of components, simple preparation, biodegradability, safety, reusability and low cost are the significant advantages that call for research on their analytical applications. Three methods are most commonly used for preparing NADES: a) heating and stirring: the mixture until a clear liquid is formed; b) evaporating solvent from components solution with a rotatory evaporator; c) freeze drying of aqueous solutions [1].

The common solvents for the extraction of anthocyanins are acidified mixtures of water with ethanol, methanol, or acetone [2]. The anthocyanins extracts are susceptible to degradation due to high temperature, and the solvent properties (e.g. high pH) and the whole process can often be time-consuming. Extraction of anthocyanins from red cabbage by four NADES was investigated. The results are presented in Table 1.

Table 1 Extraction of red cabbage with NADES and 0,1M HCl

No	NADES solution and conventional method	Ratio cabbage: NADES	g/100g anthocyanins per NADES	Relative extraction efficiency, %
1	Malic acid: $\beta$ -alanine: water: 1:1:3	1:14	0.115	37
2	Malic acid: choline chloride: water: 1:1:2	1:10	0.128	41
3	Lactic acid: glucose: water: 5:1:3	1:7	0.320	102
4	2-propanediol: choline chloride: water: 1:1:1	1:12	0.258	82
5	Extraction with 0,1 M HCl		0.314	100

Thus, NADES No.3 has comparable extraction efficiencies with conventional method No.5 with 0.1 M water solution of HCl. This indicates a possibility of utilization the Green chemistry extraction processes as a promising new green-extraction technology with low cost efficiency and environment friendly technology for production of safe food additives.

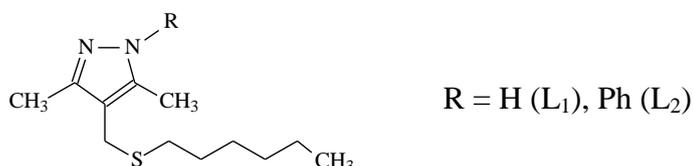
### References

1. Bajkacz S., Adamek J. Development of a Method Based on Natural Deep Eutectic Solvents for Extraction of Flavonoids from Food Samples // Food Anal. Methods, 2018, Vol. 11, p. 1330–1344.
2. Ongkowijoyo P., Luna-Vital D.A., Gonzalez de Mejia E. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: An update // Food Chem., 2018, Vol. 250, p. 113–126.

## 4-(ГЕКСИЛТИОМЕТИЛ)ЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРАЗОЛЫ – НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

**Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Муринов Ю.И.**  
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия  
*sulfur@anrb.ru*

Введение в структуру аминосульфида слабоосновного пиразольного кольца может повысить селективность экстрагента при сохранении достаточно быстрой кинетики экстракции палладия(II). В связи с этим нами синтезированы новые слабоосновные комплексообразующие полидентатные реагенты 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразол ( $L_1$ ) и 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол ( $L_2$ ), характеризующиеся низкой растворимостью в воде (0.098 и 0.071 г/л соответственно) и хорошей - в малополярных разбавителях.



Изучена экстракция соляной кислоты и палладия(II) из солянокислых растворов реагентами  $L_1$  (разбавитель хлороформ) и  $L_2$  (толуол) при температуре  $21 \pm 1$  °C и В : О = 1 : 1. Установлено, что извлечение соляной кислоты реагентом  $L_1$  возрастает с увеличением ее концентрации в водной фазе выше 0.1 М. При кислотности водной фазы более 5 М HCl степень протонирования реагента приближается к 100%. Сольватное число HCl, определенное методами насыщения и сдвига экстракционного равновесия, равно единице. Значение концентрационной константы экстракции соляной кислоты по механизму нейтрализации  $K_{ex} = 15.4 \pm 0.6$  подтверждает слабоосновные свойства реагента  $L_1$ . Данные ИК, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  спектроскопии для экстрагируемого соединения  $L_1 \cdot HCl$ , выделенного из насыщенного экстракта, свидетельствуют о протонировании реагента  $L_1$  по атому N(2) пиразольного кольца. Заметная экстракция кислоты реагентом  $L_2$  начинается при кислотности водной фазы выше 1 М HCl, что указывает на меньшую основность данного реагента.

Время установления равновесия экстракции палладия(II) зависит от кислотности водной фазы и основности реагента (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость времени установления равновесия экстракции палладия(II) от кислотности водной фазы и состава экстрагента

Экстрагент	$C_{p, \text{вод.}}$ , М	$\tau$ , мин		
		0.1 М HCl	1 М HCl	4 М HCl
0.0030 М $L_1$ (хлороформ)	0.0052	5	5	20
0.0040 М $L_2$ (толуол)	0.0057	40	60	60

Реагент  $L_1$  с высокой скоростью извлекает палладий(II) из растворов 0.1-1 М HCl. Известно, что экстракция палладия(II) из солянокислых растворов N-додецилтиоэтилпиперидином и алкилтиоэтиламинами осуществляется через быструю стадию межфазного анионного обмена с последующей депротонизацией амина в органической фазе и внедрением донорных атомов азота и серы во внутреннюю координационную

сферу палладия(II) [1]. По-видимому, первой стадией экстракции палладия(II) протонирующимся реагентом  $L_1$  является анионный обмен. Более медленная экстракция палладия(II) менее основным реагентом  $L_2$  при данной кислотности водной фазы позволяет предположить координационный механизм его экстракции непротонированной формой реагента без стадии межфазного переноса ионных ассоциатов. При концентрации кислоты 3.5 М экстракция палладия(II) реагентами  $L_1$  и  $L_2$  быстрее, чем N-децилпиразолом (хлороформ) [2], в 9 и 3 раза соответственно.

Значения сольватных чисел палладия(II), определенные методом насыщения органической фазы при экстракции ионов металла из растворов 1 М HCl реагентами  $L_1$  и  $L_2$ , равны единице. Изучение экстрагируемого реагентом  $L_1$  соединения палладия(II) методами элементного анализа, ЭСП, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии показало, что оно является полимерным комплексом  $[\text{PdCl}_2\mu\text{-L}_1]_n$  ( $n > 2$ ), в котором мостиковый лиганд координирован к ионам палладия(II) через донорные атомы S и N(2). Состав соединения  $\text{Pd}:\text{L} = 1:1$  согласуется со значением сольватного числа.

На рис. 1 показано, что палладий(II) с высокой эффективностью извлекается реагентом  $L_1$  из растворов 0.1-3 М HCl и реагентом  $L_2$  в области 0.05-5 М HCl ( $D_{\text{Pd}} \sim 10^3$ ) и может быть селективно отделен от платины(IV) ( $D_{\text{Pt}} = 0.04\text{-}0.31$ ), меди(II) ( $D_{\text{Cu}} = 0.0\text{-}0.09$ ), а также от никеля(II) и железа(III), не экстрагирующихся в данных условиях. Палладий(II) полностью реэкстрагируется солянокислым раствором тиомочевины.

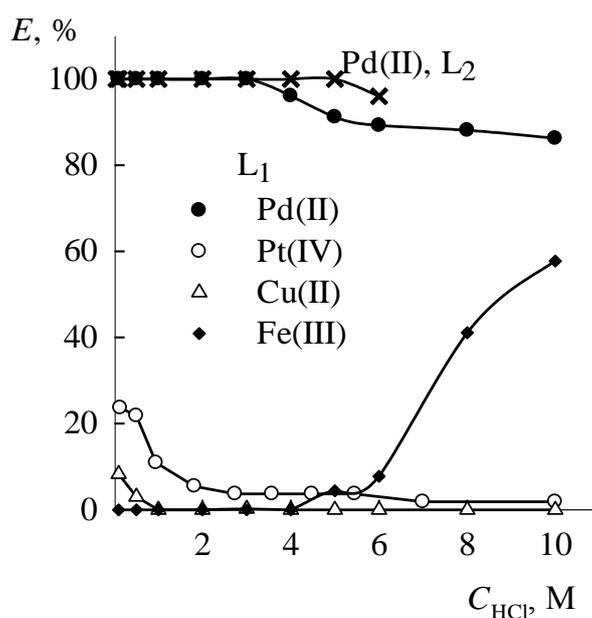


Рис. 1. Зависимость степени извлечения палладия(II) реагентами  $L_1$  и  $L_2$ , платины(IV), меди(II) и железа(III) реагентом  $L_1$  от концентрации соляной кислоты в водной фазе.  $C_{\text{Pd}} = 0.0056$  М,  $C_{\text{Pt}} = 0.0054$  М,  $C_{\text{L}} = 0.010$  М;  $C_{\text{Cu}} = 0.010$  М,  $C_{\text{Fe}} = 0.009$  М,  $C_{\text{L}} = 0.030$  М;  $\tau = 20$  мин ( $L_1$ ), 60 мин ( $L_2$ ).

*Работа выполнена по темам № АААА-А17-117011910033-1 и АААА-А17-117011910030-0 госзадания.*

#### Литература

- Муринов Ю.И., Майстренко В.Н., Афзалетдинова Н.Г. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. М.: Наука, 1993. 192 с.
- Du Preez J.G.H., Knoetze S.E., Ravindran S. Nitrogen reagents in metal ion separation. Part X. The separation of palladium from platinum in hydrochloric acid solution by pyrazole derivatives // Solv. Extr. Ion Exch., 1999, Vol. 17, № 2, p. 317-332.

## ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА(III) ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю.И.  
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия  
*hisam@anrb.ru*

Содержание висмута в земной коре незначительно  $2 \cdot 10^{-5}\%$  по массе. В рудах висмут находится как в форме собственных минералов, так и в виде примеси в некоторых сульфидах и сульфосолях других металлов. В мировой практике около 90 % всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке руд и концентратов, содержащих сотые и иногда десятые доли процента висмута. Соляная кислота при металлургической переработке руд участвует, как выщелачиватель в сочетании с такими окислителями как хлор, гипохлорид натрия, хлорид железа. В последнее время многие авторы изучают разнообразные экстрагенты для извлечения и отделения висмута от сопутствующих металлов из солянокислых растворов. В литературе имеются работы посвященные исследованию экстракции некоторых металлов дигексилсульфоксидом [1]. Настоящая работа посвящена изучению экстракции висмута(III) из солянокислых сред одним из представителей индивидуальных сульфоксидов - дигексилсульфоксидом (L).

Изучение влияния концентрации соляной кислоты на извлечение висмута(III) показало, что с увеличением ее концентрации значение коэффициента распределения висмута(III) уменьшается, что связано, вероятно, с возрастанием в растворе доли трудно извлекаемых, высокозарядных хлорокомплексов висмута (III).

Экспериментальные данные для зависимости  $\lg D - f(\text{nlg}[\text{H}^+])$  при постоянной ионной силе раствора, равной 1.5 показало, что коэффициенты распределения висмута(III) остаются практически неизменными, что указывает на извлечение висмута(III) в органическую фазу в нейтральной форме  $\text{BiCl}_3$

При сравнении спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  ДГСО со спектром экстрагируемого комплекса висмута (III), выделенного из 1.0 моль/л раствора  $\text{HCl}$  следует, что наибольшие изменения химических сдвигов испытывают сигналы атома углерода находящиеся в непосредственной близости к атому кислорода сульфоксидной группы в области слабого поля.

В ИК спектре экстрагента полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{S}=\text{O})$  группы проявляется в виде интенсивной полосы при  $1017 \text{ см}^{-1}$ , а в экстрагируемом комплексе висмута с ДГСО - при  $966 \text{ см}^{-1}$ , смещаясь на  $51 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область, что подтверждает наше предположение о вхождении молекул сульфоксида во внутреннюю координационную сферу иона висмута с координацией по атомам кислорода сульфоксидной группы. На основании полученных экспериментальных данных нами показано, что в органическую фазу висмут(III) извлекается по координационному механизму.

*Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера - азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» № АААА-А17-117011910033-1.*

### Литература

1. Sato T., Ishikawa I., Sato K., Noguchi Yosh. Solvent extraction of iron(III) from hydrochloric acid solutions by dihexyl sulfoxide. ISEC 2002, p. 366-370.

## ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА(III) ПРОИЗВОДНЫМ 1,2,4 ТРИАЗОЛА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю.И.  
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия  
*hisam@anrb.ru*

Незначительная часть висмута добывается непосредственно при первичной обработке его минералов, в основном, как побочный продукт при рафинировании меди, свинца, олова, серебра и др. металлов. В связи с высокой востребованностью висмута в разных отраслях промышленности, постоянно проводится поиск эффективных и селективных экстрагентов для извлечения его из солянокислых растворов. В литературе практически отсутствуют работы по экстракции висмута(III) производными триазола, замещенными в положении 1. Настоящая работа посвящена исследованию экстракции висмута(III) одним из производных триазола - пропиконазолом (1-2-(2,4-дихлорфенилпропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил-1H-1,2,4-триазол (L) из солянокислых растворов.

Для выбора оптимальных условий извлечения висмута(III) реагентом была изучены зависимости экстракции коэффициента распределения  $D_{\text{Bi(III)}}$  от времени контакта фаз и концентрации соляной кислоты в водной фазе. В последующем все эксперименты проводили при времени контакта фаз 5 мин и концентрации соляной кислоты в водной фазе 1 моль/л.

Для установления механизма экстракции висмута(III) исследована зависимость коэффициента распределения  $D_{\text{Bi(III)}}$  от концентрации ионов водорода. Из логарифмической зависимости  $\lg D = f(\lg[H^+])$  следует, что с ростом концентрации ионов водорода экстракция увеличивается. Тангенс угла наклона прямой равен 2, что указывает на извлечение висмута в форме двухзарядного ионного ассоциата, содержащего в своем составе комплексный анион висмута состава  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ .

Полоса поглощения в электронном спектре экстракта висмута(III) с производным 1,2,4 - триазола в хлороформе при  $30640 \text{ см}^{-1}$ , отнесена согласно литературным данным поглощению хлорокомплекса висмута состава  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ .

Для подтверждения извлечения висмута(III) по ион-ассоциативному механизму были записаны ИК спектры экстрагента и его извлекаемых комплексов с висмутом и соляной кислотой. В ИК-спектре реагента наблюдаются полосы поглощения характерные для скелетных колебаний триазолового кольца при  $1585 \text{ см}^{-1}$  (с.),  $1557 \text{ см}^{-1}$  (ср.) и  $1506 \text{ см}^{-1}$  (с.). В экстрагируемых комплексах реагента как с HCl, так и с Bi(III) интенсивность полосы поглощения при  $1558 \text{ см}^{-1}$  увеличивается, а полосы поглощения реагента при  $1506 \text{ см}^{-1}$  уменьшается. Наблюдаемая идентичность в изменениях полос поглощения как скелетных колебаний триазолового кольца, так и скелетных колебаний связи  $\nu(\text{CN})$  в триазоловом кольце подтверждает извлечение висмута(III) по ион-ассоциативному механизму.

Таким образом, нами предположено, что в исследованной экстракционной системе висмут(III) извлекается в форме ионного ассоциата состава  $(\text{HL})^+ \cdot 2[\text{BiCl}_5]^{2-}$ , что не противоречит литературным данным по экстракции его алкиламинами, замещенными анилинами, октиламинопиридином.

*Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полиденатных сера- азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» № АААА-А17-117011910033-1.*

# ЭКСТРАКЦИЯ ЭРБИЯ(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИАЦИЛИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНАМИНОВ

**Бондарева С.О., Муринов Ю.И.**

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

*bondarevaso@anrb.ru*

На примере извлечения эрбия(III) из нитратных растворов изучена возможность применения для экстракции редкоземельных металлов (РЗМ) новой смеси на основе неодакановой кислоты (НДК) и этиленаминов, диацелированных НДК. В структуре ацилированных этиленаминов помимо аминогрупп присутствуют и амидные группы. Чтобы оценить взаимодействие между НДК и диацелированными этиленаминами, были записаны ИК спектры НДК и ее смесей с реагентом, в молекуле которого присутствуют только амидные группы (**1**), и реагентом, содержащим наряду с амидными группами аминогруппу (Табл. 1):

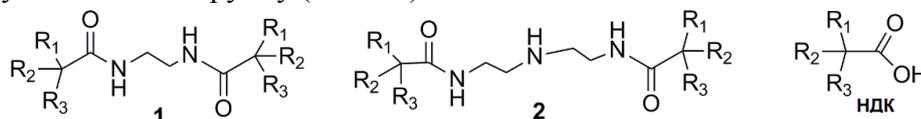
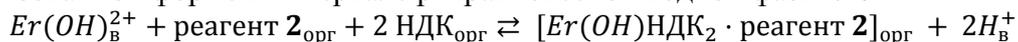


Таблица 1. Частоты характеристических колебаний неодакановой кислоты и ее смесей (1:1) с диацелированными этиленаминами **1** и **2**

Реагент	Частоты характеристических колебаний, см <sup>-1</sup>	
	$\nu$ C=O (интенсивность полосы)	$\delta$ OH (интенсивность полосы)
НДК	1698 (сильная)	941 (средняя, уширена)
НДК + <b>1</b>	1699 (сильная)	922 (слабая, сильно уширена)
НДК + <b>2</b>	1713 (очень слабая); 1660–1650 (сильная)	-

При добавлении к НДК реагента **1** интенсивная полоса валентного колебания связи C=O с максимумом при 1698 см<sup>-1</sup> не претерпевает заметных изменений, о слабом взаимодействии компонентов смеси свидетельствует уширение полосы деформационного колебания OH карбоксильной группы и уменьшение ее интенсивности. С реагентом **2** НДК образует достаточно прочный ассоциат, что подтверждается смещением максимума полосы  $\nu$  C=O на 40–50 см<sup>-1</sup>. На основании данных ИК спектроскопии, амидные группы реагентов мало влияют на взаимодействие исследуемых компонентов экстракционной смеси.

Как и ожидалось, добавление реагента **1** к НДК не вызывает смещения экстракционной кривой и почти не влияет на степень извлечения эрбия. Однако в процессе экстракции реагент **1** проявляет слабое сольватирующее действие по отношению к экстрагируемому комплексу. При добавлении реагента **2** к НДК происходит смена механизма экстракции, эрбий эффективно извлекается в гидролизованной форме в интервале pH равновесной водной фазы 6–9:



Так, смесь 0.05 моль/л реагента **2** и 0.1 моль/л НДК в толуоле при pH  $\geq 7$  практически полностью (E~100%) извлекает эрбий из раствора, содержащего 0.030 моль/л Er(III) в 3.0 моль/л растворе NaNO<sub>3</sub>.

*Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера- азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» № АААА-А17-117011910033-1.*

## ОЧИСТКА ГОРЧИЦЫ ОТ СИНИГРИНА В ЭКСТРАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Голованчиков А.Б., Чёрикова К.В., Курбатова Д.А.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*tchyorickowa.xenia@yandex.ru*

Экстракция эффективно используется для выделения в чистом виде различных продуктов органического и нефтехимического синтеза, извлечения редких элементов, очистки сточных вод.

Экстракционные процессы непрерывного действия в аппаратах идеального перемешивания и противоточных колоннах идеального вытеснения достаточно хорошо разработаны с точки зрения физического и математического моделирования и алгоритмизации их расчетов [1-3].

Алгоритм расчета выщелачивания неподвижного слоя из твердообразных дисперсных частиц (семян горчицы) экстрагентом (горячей водой), непрерывно фильтруемой через этот слой представлен в статье [4].

Среднее время пребывания экстрагента в слое дисперсной фазы (жмыха) определяется по интегральной кинематической кривой, определенной в экспериментальных исследованиях и равной  $\tau=1,2$  часа (рис. 1), когда 1 кг неподвижного жмыха с концентрацией  $x_f = 0,035 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$  промывался со скоростью  $\omega_c$  до достижения остаточной концентрации синигрина в жмыхе  $x_r = 0,004 \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$ ,  $\tau=1,2$  час.

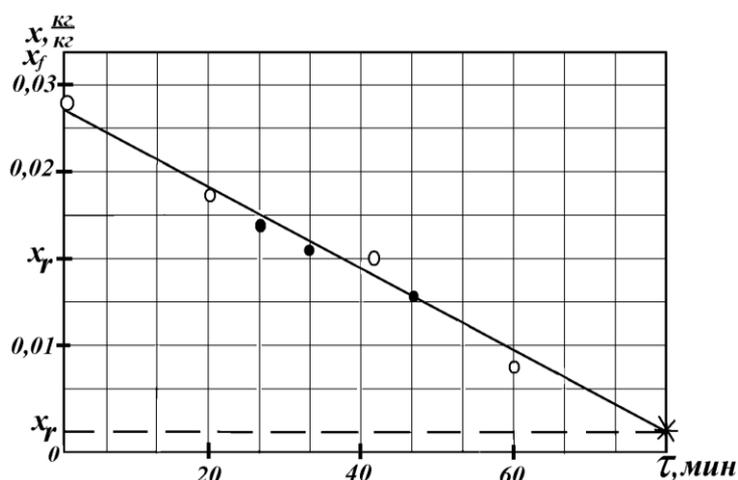


Рис. 1. Интегральная кинетическая кривая, характеризующая изменение концентрации синигрина в аппаратах с неподвижным слоем семян горчицы при отмывании их горячей водой

В результате расчетов лучшие технические показатели для выщелачивания синигрина из семян горчицы имеет метод непрерывного экстрагирования в противоточной колонне непрерывного действия.

Это подтверждается и теоретическими выводами об экстракции подсолнечного масла из жмыха после прямого отжима [5], а также экспериментальными исследованиями и промышленными процессами экстракции и выщелачивания в химических и пищевых процессах.

Рекомендовано уменьшать расход экстрагента при многократном перекрестном экстрагировании в аппаратах с мешалками, но увеличивать время контакта экстрагента

с непрерывным слоем семян в колонне. Но даже в этом случае при уменьшении расхода экстрагента через неподвижный слой семян горчицы в 10 раз с 1002 кг/час до 100,2 кг/час удельный расход экстрагента снижается с 42,6 кгW/кгС до 9,94 кгW/кгС, то есть немногим более чем в 4 раза, а производительность падает более чем в 2 раза с 23,5 кгС/час до 10,1 кгС/час.

Таким образом, подтверждается преимущество противоточного выщелачивания синигрина из семян горчицы в колонне непрерывного действия по сравнению с однократным экстрагированием в аппарате с мешалкой, многоступенчатом перекрестном экстрагировании в каскаде аппаратов с мешалками, и колонной периодического действия, когда экстрагент фильтруется через неподвижный слой семян.

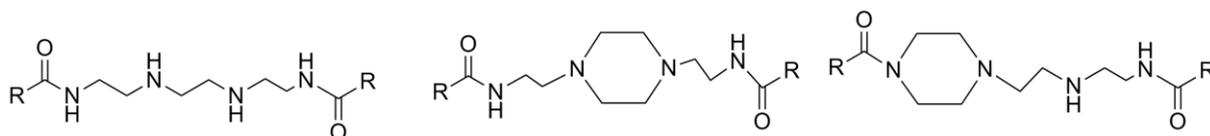
### Литература

1. Основные процессы и аппараты химической технологии / Г. С. Борисов [и др.] ; под ред. Ю. И. Дытнерского, 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1991. – 496 с.
2. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии : учебник для вузов / А. Г. Касаткин. – М. : ООО ИД «Альянс», 2008. – 750 с.
3. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков ; под ред. П. Г. Романкова. – 10-е изд., перераб. и доп. – М. : Альянс, 2013. – 576 с.
4. Выщелачивание синигрина горячей водой из семян горчицы в экстракторе / А.Б. Голованчиков, К.В. Черикова, Г.Г. Русакова, Н.В. Грачева // Энерго- и ресурсосбережение: промышленность и транспорт. - 2017. - № 1 (18). - С. 72-77.
5. Машины и аппараты пищевых производств. Книга 1 / под ред. В.А. Панфилова. - М. : Высшая школа, 2001. - 703 с.

## ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III), ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(IV) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИАМИДАМИ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Бондарева С.О., Муринов Ю.И.**  
Уфимский Институт Химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия  
*hisam@anrb.ru*

С целью поиска новых, доступных и эффективных экстрагентов благородных металлов в УФИХ РАН «one-pot» методом термической конденсации технического триэтилентетрамина с неодакановой кислотой синтезирована смесь диамидов неодакановой кислоты:



Изучена экстракция родия(III), палладия(II) и платины(IV) смесевым реагентом из солянокислых растворов (Рис. 1).

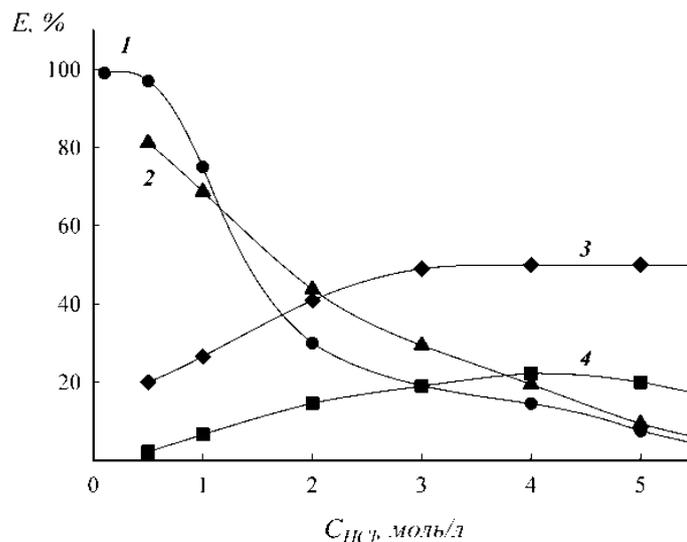


Рис. 1. Влияние концентрации соляной кислоты на извлечение палладия(II) (1), платины(IV) (2), свежеприготовленных (3) и состаренных растворов родия(III) (4) раствором реагента:  $C_M = 0.002$  моль/л,  $C_{\text{реагент}} = 0.008$  моль/л. Время контакта фаз 10 мин,  $t = 20^\circ\text{C}$ , разбавитель толуол + 15 об.% *n*-деканол.

В отличие от родия(III) палладий(II) и платина(IV) наиболее эффективно экстрагируются из 0.1–1.0 моль/л солянокислых растворов, что дает возможность совместного извлечения этих металлов из сложных растворов. В области кислотности водной фазы 0.1–2.0 моль/л HCl железо(III) и медь(II) не извлекаются (Табл.1) и могут быть селективно отделены от палладия(II) и платины(IV).

Таблица 1. Степень извлечения Cu(II) и Fe(III) 0.04 моль/л раствором реагента в зависимости от концентрации соляной кислоты,  $C_M = 0.03$  моль/л, разбавитель толуол + 15 об.% *n*-деканол

$C_{HCl}$ , моль/л	0.1	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$E_{Cu(II)}$ , %	0	0	0	3	10	15
$E_{Fe(III)}$ , %	0	0	2	19	60	82

Смесь диамидов неодакановой кислоты может быть рекомендована в качестве реагента для экстракционного концентрирования и выделения суммы палладия(II) и платины(IV) из сложных технологических и аналитических растворов, а также для их отделения от родия(III), меди(II) и железа(III).

*Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» № АААА-А17-117011910033-1.*

## ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ(II) И СЕРЕБРА(I) ИЗ ХЛОРИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНОГО АМИНА

Дьякова Л.В., Кшуманева Е.С., Касиков А.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева, Апатиты, Россия  
*dykova@chemy.kolask.net.ru*

В данной работе исследовалась экстракция меди(II) и серебра(I) из никелевых растворов с различным содержанием хлора состава, г/л: Ni – 30÷98; Fe – 1.9÷14.5; Cu – 5.2÷25.5, Ag – 0.24÷0.70, смесями третичного амина фракции C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> (ТАА) с алифатическими спиртами или кетонами, которые служили модификаторами, препятствующими образованию третьей фазы [1].

Экстракция меди(II) из хлоридных никелевых растворов при различном хлоридном фоне показала, что наибольшую степень извлечения (>93%) обеспечивает смесь ТАА с 2-октанолом при 7 моль/л Cl<sup>-</sup>. Как следует из рис. 1, на котором приведена изотерма экстракции меди(II) смесью данного состава, для глубокой очистки раствора от Cu(II) необходимы 3 степени экстракции при O:B=1:1.

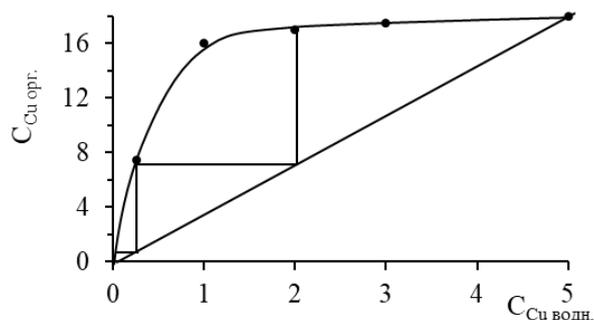


Рис. 1. Изотерма экстракции Cu(II) смесью 30% ТАА+40% 2-октанон в Эскайде-100, C<sub>Cu</sub> - концентрация меди(II), г/л.

При извлечении серебра(I) установлено, что лучшими показателями экстракции обладает смесь триалкиламина с добавками 2-октанона - за одну ступень удавалось извлечь серебро(I) до остаточной концентрации 0.037 г/л.

Исследование влияния хлоридного фона на экстракцию серебра(I) показало, что с увеличением концентрации хлорид-иона фона коэффициенты распределения серебра(I) уменьшаются (рис. 2).

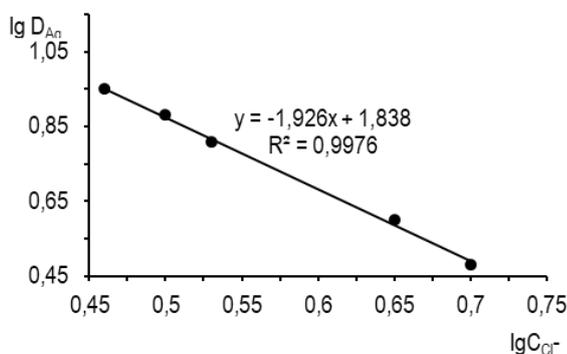


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения серебра(I) от концентрации хлорид-ионов Cl<sup>-</sup> (моль·л<sup>-1</sup>)

При совместном присутствии меди и серебра в растворе установлено, что на извлечение и их разделение влияет концентрация ТАА в смеси и концентрация хлорид-ионов. Коэффициент распределения меди растет с увеличением концентрации экстрагента и достигает максимальной величины для 30%-ого ТАА, при этом соэкстракция серебра(I) увеличивается незначительно из-за конкурирующей экстракции меди(II), поэтому коэффициенты разделения этих элементов остаются достаточно высокими ( $\beta_{Cu/Ag} = 132$ ).

Из табл.1 следует, что степень извлечения серебра(I) смесью 30% ТАА+40% 2-октанон достигает 86.7 % из раствора с концентрацией хлорид-иона 2.8 моль/л и 5.8% из раствора с концентрацией хлорид-иона 7.0 моль/л. При этом степень извлечения меди(II) тем же экстрагентом превышает 75% только при концентрации хлорид-иона  $\geq 4.5$  моль/л. Таким образом, достигаются условия разделения Ag(I) и Cu(II) на стадии экстракции.

Таблица 1. Экстракция меди(II) и серебра(I) смесью 30% ТАА+40% 2-октанон при различном хлоридном фоне из растворов состава, г/л: Cu(II) -18.5, Ag(I) -0.62, O:B = 1:1

Конц. Cl <sup>-</sup> моль/л	Концентрация в рафинате, г/л		Коэффициент распределения, D		Степень извлечения, E, %		Коэффициент разделения, $\beta_{Ag/Cu}$
	Cu	Ag, мг/л	Cu	Ag	Cu	Ag	
2.8	6.5	83.0	1.8	6.5	65.0	86.7	3.6
4.5	4.8	116.2	2.8	4.3	74.2	82.0	1.5
5.5	3.3	160.4	4.6	2.9	92.2	73.8	0.6
7.0	1.4	584.3	12.2	0.06	92.5	5.8	0.005

При изучении влияния соотношения органической и водной фаз на процесс экстракции установлено, что при невысоком соотношении O:B серебро(I) практически не экстрагируется, его остаточная концентрация в рафинате значительно снижается лишь с увеличением соотношения фаз при минимальной остаточной концентрации меди(II) в рафинате.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в случае использования смеси 30% ТАА+40% 2-октанон степень извлечения меди(II) превышает 90% при хлоридном фоне  $\geq 4$  моль/л. В области невысокой концентрации хлорид-иона ( $\leq 3$  моль/л) достигается высокий коэффициент распределения серебра(I), что позволяет извлекать серебро из хлоридных никелевых растворов до остаточной концентрации  $\leq 0.1$  мг/л. Различия в условиях экстрагирования серебра(I) и меди(II) из водных растворов их солей позволяют разделить данные металлы при их совместном присутствии при варьировании хлоридного фона и соотношения водной и органической фаз.

### Литература

1. Дьякова, Л. В., Касиков А.Г., Кадырова Г.И. Влияние природы и концентрации модификатора на экстракцию кобальта(II) из хлоридных растворов триоктиламином // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1884-1887.

# МАССОПЕРЕДАЧА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРЕЗ СФЕРИЧЕСКУЮ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ В УСЛОВИЯХ КОНЦЕНТРАЦИОННО-КАПИЛЛЯРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

**Ермаков С.А.<sup>1</sup>, Ермаков А.А.<sup>2</sup>, Мельник И.С.<sup>1</sup>, Русинова З.Р.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ООО НТП “Тетра”, Екатеринбург, Россия

*ermakov836@yandex.ru*

Одним из способов интенсификации массообменных процессов является их проведение в условиях гидродинамической неустойчивости межфазной поверхности. Возникающая в этих условиях в приповерхностных слоях контактирующих фаз самопроизвольная межфазная конвекция (СМК) способствует более быстрому обновлению поверхности и приводит к значительному увеличению скорости массопередачи [1].

При проведении процесса массопередачи через сферическую границу раздела фаз из-за различных гидродинамических режимов в дисперсной и сплошной фазах процесс переноса вещества в капле и сплошной фазе неодинаков. Важное значение для решения задач массообмена имеет направление массопереноса из капли в сплошную фазу и, наоборот. При этом необходимо учитывать фазовые сопротивления, которые в первую очередь зависят от величины коэффициента распределения. При соотношении кинематических вязкостей фаз равном единице, возникновение межфазной неустойчивости зависит, также, от соотношения коэффициентов диффузии и поверхностной активности переносимого вещества.

В работе рассмотрены кинетические закономерности массопереноса карбоновых кислот в условиях самопроизвольной межфазной конвекции через сферическую границу раздела фаз на одиночной капле.

Ниже представлены зависимости коэффициента массопереноса от движущей силы и времени движения капли. Из рис.1 видно, что время существования режима СМК для пропионовой кислоты составляет 0,4 с, коэффициент массопередачи в диффузионном режиме  $K_D$  равен  $1 \cdot 10^{-4}$  м/с, коэффициент массопередачи в режиме межфазной конвекции  $K_M$  находится в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  м/с. Для уксусной кислоты (рис. 2) значения этих показателей следующие: время существования режима СМК – 2,4 с,  $K_D = 2 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $K_M = 2 \cdot 10^{-4} \div 8 \cdot 10^{-4}$  м/с.

Таким образом, можно сделать вывод, в случае проведения процесса массопереноса в условиях СМК коэффициент массопередачи увеличивается в 5-10 раз.

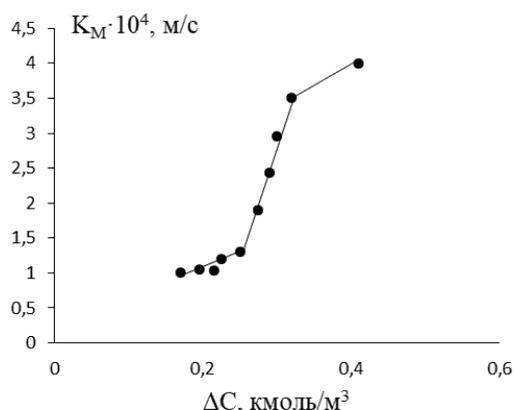


Рис. 1. Зависимость мгновенного значения коэффициента массопередачи от движущей силы процесса при массопереносе пропионовой кислоты из капли в  $CCl_4$  в воду (сплошная фаза),  $C_0 = 0,7$  кмоль/м<sup>3</sup>;

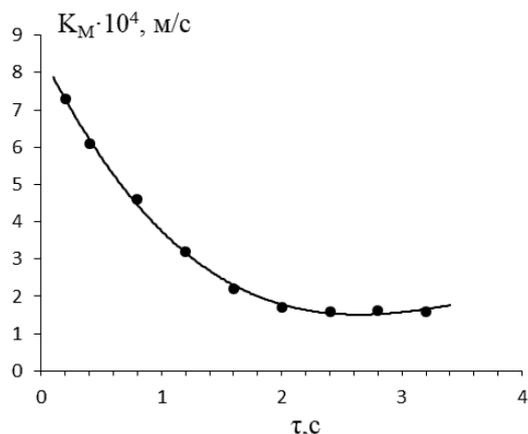


Рис. 2. Зависимость мгновенного значения коэффициента массопередачи от времени движения капли при массопереносе уксусной кислоты из бензола (сплошная фаза) в водную каплю,  $C_0 = 0,5$  кмоль/м<sup>3</sup>.

### Литература

1. Жидкостная экстракция. Современное состояние. Последние достижения в области жидкостной экстракции / Под ред. К. Хансона. Москва: Химия, 1974, 448 с.

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА(III) АЗОЗАМЕЩЕННЫМИ ЭТОКСИАКРИДИНА

**Исмаилов Н.И., Османова С.Н., Мамедова М.В., Ахвердиева Т.М.**  
**Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева НАН**  
**Азербайджана, Баку, Азербайджан**  
*o.sevinc1985@rambler.ru*

Основные диазиновые красители отличаются высокой интенсивностью собственной окраски и устойчивостью по отношению к кислотности среды, что способствует разработке более эффективных методов экстракционно-фотометрического определения ряда элементов: Ga, Te(IV), Tl(III), Sb(V), In(III) и т.д.

В данной работе приводятся результаты исследования ассоциатов хлораурата с азозамещенными этоксиакридина АЭАДПА (2-окси-6- (4- N,N-дипропилфенилазо)-9-аминоакридин и АЭАН(2-этокси-6- (2-гидроксиафтаилазо)-9-аминоакридин.

Определены факторы, влияющие на образование и экстракцию ионных ассоциатов.

В качестве экстрагента использована смесь хлороформа с ацетоном (3:2). Установлено, что оптимальным условием образования и экстракции ассоциатов хлораурата является для АЭАДПА- 4,0 N, для АЭАН - 5,0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Оптимальный объем водной и органической фаз равен 5 мл.

Максимумы светопоглощения экстрактов ассоциатов АЭАДПА и АЭАН наблюдаются при 510 и 520 нм соответственно.

Определены оптические, физико-химические и химико-аналитические характеристики ассоциатов ( $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon_k$ ,  $\beta_{kD}$ ,  $\lg K_{ex}$ , D, R %).

Состав экстрагируемых ассоциатов изучен рядом спектрофотометрических методов и найдено, что соотношение компонентов в ассоциате составляет



Разработаны высокочувствительные и избирательные экстракционно-фотометрические методы определения золота. Закон Бугера-Ламберта-Бера

соблюдается в интервале 0,5-15,0мкг золота для АЭАДПА и 0,5-20,0мкг для АЭАН в объеме 5 мл водной фазы.

Выполнение определения:

В ряд пробирок с притертыми пробками помещали по 0,5-20,0 мкг Au(III), добавили 0,2 мл 1,0 М LiCl, 0,2 мл 4,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

К смеси прибавляли 0,5 мл 0,1%-ного спиртного раствора АЭАН, объем растворов доводили до 5 мл дистиллированной водой, ассоциаты экстрагировали 5 мл смесью хлороформа с ацетоном (3:2).

Органическую фазу отделяли от водной и измеряли светопоглощение экстрактов в кювете с  $l=0,5$  см при длине волны 490 нм на КФК-2.

На основании проведенных исследований разработаны методики экстракционно-фотометрического определения золота в виде хлоридного комплекса.

Установлено влияние посторонних ионов точность определения золота использованными азозамещенными этоксиакридинами. Нижеследующие ионы не мешают этому определению: щелочные, щелочноземельные, редкоземельные элементы, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, Ti, In, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Cr, Mo, W, Co, Ni.

Разработанный метод применен к определению золота в сложных промышленных материалах.

## **ЭКСТРАКЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Кадомова А. В.**

**Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород,  
Россия**

*kadomtseva@nizhgma.ru*

В настоящее время перспективным направлением является синтез биологически активных координационных соединений и создание на их основе эффективных фармакологических препаратов, биоматериалов, модуляторов ферментов.

Теоретический и экспериментальный материал о методах синтеза, составе, структуре, физико-химических свойствах полученных комплексов германия (IV), представляет собой важную составную часть современной координационной и супрамолекулярной химии.

Проблема алиментарного дефицита микроэлементов, в том числе и германия, является актуальной для современного человечества. Названный элемент обеспечивает наиболее эффективное усвоение кислорода в клетках организма, оказывает антиоксидантное и антистрессовое действие, нормализует проведение нервных импульсов, устраняя или сокращая эффекты нарушенной проводимости клеток в пределах очага воспаления.

Ранее также описан онкотерапевтический эффект органического производного соединения германия сесквиоксида. В природе элемент встречается в основном в форме комплексных производных тиогерманиевой кислоты (такowymi являются минералы реньерит и аргиродит).

Поскольку германий – элемент малодоступный (его в земной коре содержится приблизительно  $1,5 \cdot 10^{-4}$  %, в то время как кремния – 87 %), основной областью практического применения германийорганических соединений отводится медицине.

Установлено, что винно- и лимонно-германиевые кислоты можно использовать для экстракционного выделения германия (IV). Его полнота зависит от концентрации

исходной кислоты. При количестве, меньшем стехиометрически необходимого для связывания германия в соответствующий комплекс, процент извлечения последнего мал. Это связано с тем, что присутствующий в растворе незакомплексованный германий не экстрагируется посредством органических оснований из слабокислых сред.

Максимальное извлечение германия наблюдается при концентрациях гидроксикарбоновых кислот, превышающих стехиометрический минимум. Вероятно, этот избыток необходим для подавления диссоциации комплексов. Следует особо отметить, что избыточное количество кислоты не оказывает конкурирующего действия на экстракцию комплексов.

Полнота выделения германия в органическую фазу зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются прочность образующихся «тройных» комплексов, а также растворимость их в органическую фазу. Прочность экстрагируемых комплексов при прочих равных условиях определяется природой амина.

Еще более успешным оказался флотоэкстракционный метод извлечения германия в виде винногерманиевого комплекса (полнота 80-100%). В итоге был сделан вывод, что комплексы германия с винной и лимонной кислотой могут быть рекомендованы для выделения германия из разбавленных слабокислых растворов методами экстракции, флотоэкстракции и ионной флотации.

Следует отметить, что в настоящее время, актуально изучение методов экстракции германийорганических соединений с целью синтеза биологически активных соединений, обладающих иммуномодулирующей, противоишемической, антипсихотической, антигипоксической, гепатопротекторной, антиоксидантной и мембраностабилизирующей активностью.

### **Литература**

1. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э. Координационные соединения германия (IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко – Одесса: «Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова», 2015. – 148 с. ISBN 978-617-689-115-4

## **ЭКСТРАКЦИЯ РАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

**Капустина А.А., Шапкин Н.П., Либанов В.В., Рюмина А.А.**  
**Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия**  
*kapustina.aa@dvfu.ru*

Применение метода механохимической активации для получения полиэлементоорганосилоксанов (ПЭОС) позволяет значительно сократить время их синтеза [1-5]. Однако возникает проблема разделения реакционной смеси после механохимического воздействия. Для решения данной проблемы нами выбран метод экстракции растворимой фракции органическим растворителем в аппарате Сокслета. Экстракцию осуществляли до постоянной массы нерастворимой фракции.

В таблице 1 представлены массовые доли растворимых фракций, полученных при экстракции толуолом. Механохимическую активацию всех исходных веществ осуществляли в течение 1 часа в одинаковых условиях в активаторе колебательного типа, с рабочей частотой 25 Гц, при использовании шаров диаметром 15 мм и соотношении массы насадки к массе полезной загрузки 1.8. Приведенные в таблице

данные свидетельствуют о том, что время экстракции мало зависит от природы реагирующих веществ, но зависит от природы получающихся продуктов. При увеличении растворимости продукта время экстракции уменьшается. Массовая доля растворимых фракций зависит от природы реагирующих веществ, их способности к взаимодействию. Так, например, низкая массовая доля растворимой фракции при использовании ацетилацетоната меди объясняется обратимостью процесса, который в ходе механохимической активации смещается в сторону исходных веществ [1]:

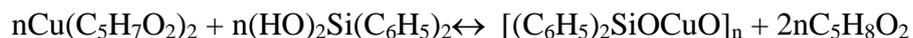


Таблица 1 Относительная массовая доля растворимой фракции ПЭОС после механохимической активации исходных веществ

п/п	Исходное производное металла (Me)	Исходное кремнийорганическое производное	Исх. Si/Me	Время экстракции, час	Относительная массовая доля растворимой фракции, %
1	FeCl <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiOONa) <sub>n</sub>	3	4 час	58.3
2	CrCl <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiOONa) <sub>n</sub>	3	4 час	61.1
3	AlCl <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiOONa) <sub>n</sub>	3	4 час	84.3
4	CoCl <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiOONa) <sub>n</sub>	2	4 час	47.7
5	Cu(AcAc) <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub>	2	4 час	38.4
6	Fe(AcAc) <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub>	3	3 час	69.3
8	GeO <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1.5</sub> ) <sub>n</sub>	4	3 час	81.0
9	SnO <sub>2</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1.5</sub> ) <sub>n</sub>	4	3 час	80.0
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1.5</sub> ) <sub>n</sub>	3	4 час	53.2
11	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1.5</sub> ) <sub>n</sub>	4	3 час	83.9
12	Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SiO <sub>1.5</sub> ) <sub>n</sub>	2	1 час	99.6

Оксид алюминия обладает меньшей способностью к разрыву силоксановой связи по сравнению с оксидами олова и германия, поэтому массовая доля растворимой фракции при его использовании меньше, несмотря на большее время экстракции. При использовании дибутилоксида олова получился практически полностью растворимый продукт и для его экстракции затрачено наименьшее количество времени. В синтезах 1-4 кроме целевого нерастворимого продукта образовывался хлорид натрия, что, по-видимому, влияло на время экстракции растворимого продукта.

Нерастворимые фракции представляли собой смесь сшитых полиэлементоорганосилоксанов и побочных продуктов, массовая доля обоих компонентов зависела от природы металла. Так, например, склонность хлорида кобальта к гидролизу с образованием металлоксановых фрагментов приводила к

выведению большей части кобальта в нерастворимую в органических растворителях фракцию со следовыми количествами кремния. Кроме толуола в качестве экстрагента применяли хлороформ. Закономерности те же.

### Литература

1. Капустина А.А., Шапкин Н.П., Гаврилова Н.И., Калугина М.Ю., Бессонова В.И. Изучение возможности синтеза полимедьорганосилоксанов методом механохимической активации // Журнал общей химии, 2000, Т. 70, №2, с.258-260.
2. Капустина А.А., Шапкин Н.П., Иванова Е.Б., Ляхина А.А. Возможность синтеза полигермано- и полиоловоорганосилоксанов в условиях механохимической активации // Журнал общей химии, 2005, Т. 75, № 4, с. 610-614.
3. Shapkin N.P., Kapustina A.A., Talashkevich E.A. Effect of mechanochemical activation on synthesis of metalloorganosiloxanes // Russian Journal of inorganic chemistry, 2000, V. 45, N 4, p. 601-604.
4. Shapkin N.P., Gardionov S.V., Khalchenko I.G. Interaction of Polyphenylsiloxane with Magnesium Acetylacetonate // Russian Journal of General Chemistry, 2015, V. 85, p. 1487-1490.
5. Shapkin N.P., Kapustina A.A., Gardionov S.V., Khal'chenko I.G., Libanov V.V., Tokar E.A. Studies of Interaction of Polyphenylsiloxane with Vanadyl Bis-Acetylacetonate // Silicon, 2017, pp 1–6.

## МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИБРОМИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДЛЯ ИХ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**Крылов В.А., Мосягин П.В., Вдовина И.А.**

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия**

*E-mail: mospv@mail.ru*

Одной из общих мировых экологических проблем современности является загрязнение окружающей среды стойкими органическими загрязнителями. Важное место среди них занимают эфиры ортофосфорной кислоты и полибромированные бифениловые эфиры, которые нашли широкое применение в качестве антипиренов, т.е. добавок в полимеры, придающие материалу огнезащитные свойства. Эти вещества являются весьма токсичными, поступление их в организм приводит к возникновению раковых опухолей, заболеваниям печени, почек, репродуктивных органов. Содержание в воде указанных выше аналитов необходимо контролировать на уровне  $10^{-1}$  мг/л и менее.

Для решения этой проблемы были разработаны методики высокочувствительного газохроматографического определения хлорпроизводных эфиров ортофосфорной кислоты (трихлорэтилфосфат, трихлорпропилфосфат, трихлоризопропилфосфат) и полибромированных бифениловых эфиров (BDE-47, BDE-100, BDE-153, BDE-183).

Концентрирование примесей из исследуемых водных образцов проводилось методом жидкофазной микроэкстракции с ультразвуковым диспергированием экстрагента. В качестве экстрагента использованы растворители с плотностью, меньше, чем у воды: бензол, гексан, октанол-1, гептанол-1. Агрегирование фазы экстракта осуществлялось центрифугированием, далее применялся капиллярный сбор экстракта. Объем агрегированного экстракта составлял 3-5 мкл. Наилучшие результаты были

получены при использовании в качестве экстрагента бензола и гексана. Коэффициенты концентрирования составили 120-350.

Анализ экстракта проводили методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим и электрозахватным детектированием. Для дополнительного концентрирования аналитов применено термофокусирование на начальном участке хроматографической колонки. Исследованы факторы, приводящие к образованию м-образных пиков (объем пробы, начальная температура колонки) и предложен подход для устранения этого явления.

Благодаря сочетанию эффективного концентрирования и высокочувствительного детектирования удалось реализовать низкие пределы обнаружения (10-100 нг/л), обеспечивающие надежное определение следовых количеств аналитов, что позволит контролировать экологическую обстановку задолго до наступления критической ситуации.

## МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ МАСЕЛ, ОБРАЗОВАННЫХ РАДИКАЛАМИ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ

Нгуен Ван Ань, Дейнека В.И.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия  
vananhkhoahoasp2@gmail.com

Масла с сопряженными двойными связями представляют интерес в фармакологии и в лакокрасочной промышленности. Но при этом соединения с сопряженными двойными связями обладают высокой химической активностью, легко вступая в ряд превращений. Для получения масла из семян обычно используют два метода: отжим и экстракцию из исходного материала органическими растворителями. Метод отжима используют для сырья с высокой масличностью, применимый не ко всем семенам масел с сопряженными двойными связями, предполагает последующую очистку полученного масла. Традиционная экстракция масла в аппарате Сокслета кипящим растворителем для высоко реакционноспособных масел исключена, поэтому мы использовали экстракцию растворителями из измельченных семян при комнатной температуре. Результаты экстракции масла на примере семян момордики харантия четырьмя растворителями различной полярности (по 10 мл на 1.5 г семян) представлены на рис 1.А и в табл. 1.

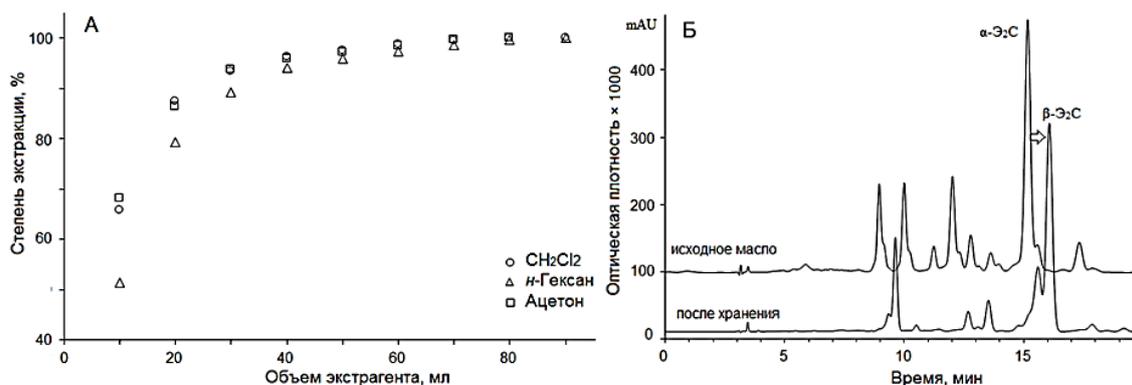


Рис. 1. Экстракция масла *Momordica charantia* тремя растворителями (А) и хроматограммы масла после хранения в течение 6 месяцев (Б)

Таблица 1. Параметры экстрагирования масла момордики харантия

Растворитель	<i>n</i> -гексан	петролейный эфир	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ацетон
R'	0.1	-	3.4	5.4
Масличность (%)	48.3 ± 0.4	47.8 ± 0.5	47.7 ± 0.5	48.1 ± 0.5
<i>n</i> *	1.5035	1.5045	1.5041	1.5045

\* показатель преломления полученного масла при 23°C

При выборе растворителей учитывалась их способность растворять масла. Из представленных данных следует, что, во-первых, все использованные растворители позволяют извлечь примерно одинаковое количество масла. Во-вторых, для уменьшения числа последовательных стадий экстракции желательнее использовать дихлорметан или ацетон. Но при хранении полученных масел после отгонки растворителей масло, полученное экстракцией дихлорметаном, подвергается интенсивной изомеризации, рис.1Б, поэтому для получения таких масел можно рекомендовать использование либо углеводов, либо ацетона.

## ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ АЦИЛИРОВАННЫХ И НЕАЦИЛИРОВАННЫХ АНТОЦИАНОВ

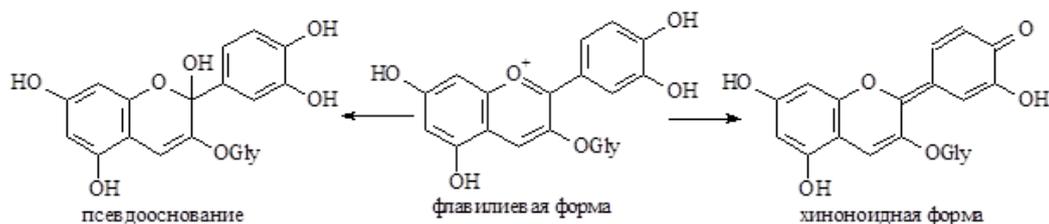
**Олейниц Е.Ю., Павлов А.А., Манси Ахмад Хатем Ахмад, Дейнека В.И.**

**Белгородский государственный научно-исследовательский университет,**

**Белгород, Россия**

*812887@bsu.edu.ru*

В настоящее время существует множество работ, посвященных экстракции антоцианов из растительного сырья. При этом в некоторых работах не обращают внимание на pH экстрагента, что принципиально неверно, т.к. наиболее устойчивая (флавилиевая) форма антоцианов существует только в сильно кислых средах (при pH < 1). При повышении pH существует два пути превращений флавилиевой формы: 1) в бесцветную форму псевдооснования (и, далее, - в халконные формы) и 2) в незаряженные (а затем и заряженные) хиноноидные структуры. Соответственно, результаты экстракции могут сильно зависеть от условий экспериментов.



В настоящей работе исследовано влияние pH на экстракцию антоцианов из плодов *Aronia mitchurinii* и корнеплодов пурпурной моркови. Плоды аронии содержат только неацелированные гликозиды цианидина, а окраска пурпурной моркови обусловлена большей частью гликозидами цианидина, ацелированными производными коричной кислоты. Результаты выполненных исследований представлены в Табл.1.

Таблица 1. Концентрация антоцианов в экстрактах

Плоды <i>Aronia mitchurinii</i>				
Состав экстрагента	0,1М HCl	0,01М HCl	0,001М HCl	H <sub>2</sub> O
Концентрация антоцианов, г/100г	0.696	0.536	0.114	0.034
%	100	77.1	16.4	4.8
Пурпурная морковь				
Состав экстрагента	0,1М HCl	0,01М HCl	0,001М HCl	H <sub>2</sub> O
Концентрация антоцианов, г/100г	0,226	0,183	0,151	0,124
%	100	81.4	66.8	54.9

Результаты, представленные в таблице, были получены спектрофотометрическим методом после подкисления исходного экстракта соляной кислотой до pH 1.0 – 1.5 для перевода всех форм во флавилиевую. И хотя по нашим данным для полного перехода реально требуется время порядка суток, недоопределение антоцианов при таком методе не превышает 2-5 %.

Как следует из приведенных данных, экстракция при повышенных pH в случае неацилированных антоцианов крайне нежелательна из-за прогрессирующего разрушения антоцианов. В случае ацилированных производными коричной кислоты антоцианов стабильность форм при повышенных pH существенно больше, чем в первом случае. Именно этот эффект следует интерпретировать как более высокую стабильность ацилированных (причем только производными коричной кислоты) антоцианов.

## **ОСОБЕННОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ МАСЛА И СКВАЛЕНА ИЗ ЖМЫХА СЕМЯН РАСТЕНИЙ РОДА AMARANTHUS**

**Павлова О.В., Мирошниченко Л.А., Виноградова А., Калистратова А.В.,  
Офицеров Е.Н.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева  
*ofitser@mail.ru***

В настоящем докладе будут приведены оригинальные данные по особенностям разрабатываемой нами технология эссенциального биологически активного соединения сквалена из жмыха и отходов производства масла из семян уникальной пищевой культуры амаранта.

Данная культура привлекает к себе внимание зарубежных и отечественных исследователей, а также практиков сельского хозяйства высокими адаптационными возможностями и приростом биомассы, богатством и сбалансированностью белка, повышенным содержанием витаминов, минеральных солей.

В ряде государств мира разработаны специальные программы научного исследования и введения в культуру этого растения, а некоторые страны организовали мощные научно-исследовательские центры по его изучению и широкому внедрению.

Пищевая ценность белка амаранта в сравнении с “идеальным” белком ФАО очень высока и по сумме незаменимых аминокислот составляет 75%. Для сравнения: молочный белок казеин оценивается в 72%, соевый – 68%, белок пшеницы – 58%, кукурузы – 44%. Отмечено, что в состав амаранта входят следующие основные компоненты: углеводы 69-78% (из них 20-25% – пектиновые вещества), белки 16-18%, жиры 6-8%, рутин 0.8-2.7%, витамин С 43.3 мг/100г, витамин В<sub>6</sub> рибофлавин 0.158мг/100г.

Липидная фракция семян амаранта содержит комплекс витамина *F* и до 10% сквалена, являющегося одним из важных компонентов человеческой кожи.

Сквален – это углеводород, производное изопрена, предшественника тритерпенов и стероидных соединений. Он может использоваться для производства стероидных гормональных препаратов, для профилактики онко- и кардиозаболеваний, для косметических целей. Кроме того, амарантовое масло содержит до 2% токоферолов, до 10% фосфолипидов и до 2% фитостероинов, обладающих также лечебным действием.

В ходе исследования решались следующие задачи, связанные с процессом экстракции:

- влияние объема экстрактора при сверхкритической экстракции масла и сквалена на возможности масштабирования (использовались экстракторы на 0.5, 1.5, 5 и 30 л);
- влияние давления и температуры на содержание сквалена в экстракционном масле (выход сквалена зависит симбатно росту давления);
- влияние степени измельчения сырья на выход масла и сквалена;
- влияние конфигурации экстракционной корзины на скорость экстракции и выход масла.

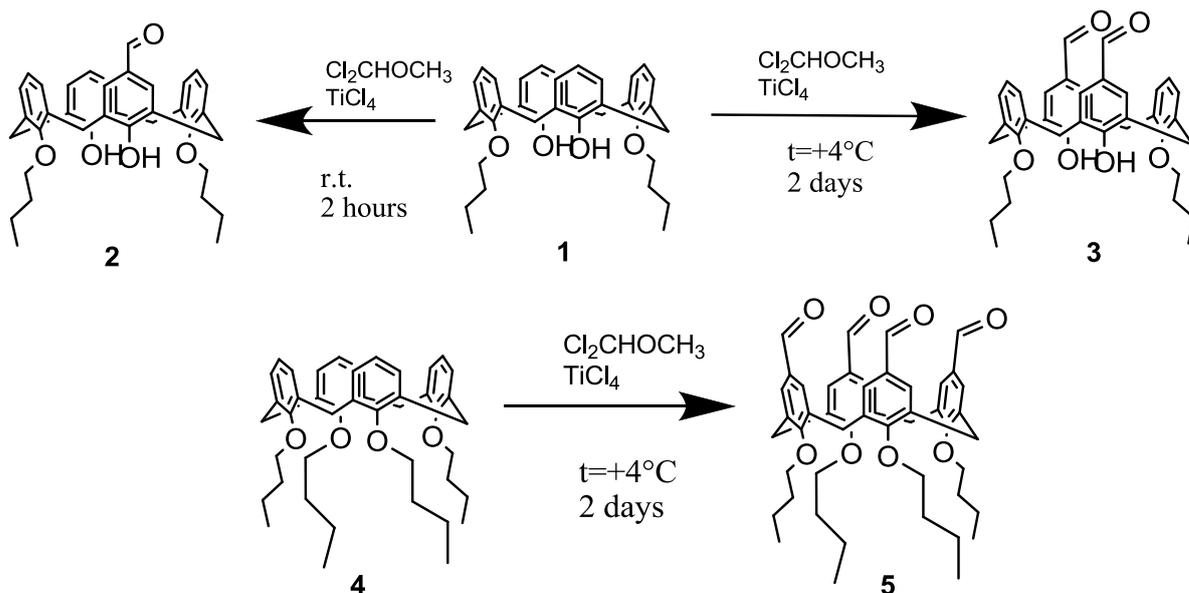
Разработанная нами технология комплексной переработки семян амаранта предусматривает получение трех целевых продуктов: масло, мука, шрот и сквален. Последний находит применение в косметике, медицине (новое направление - скваленирование), в качестве одного из лучших адъювантов при производстве вакцин. На продукте его гидрирования вращаются диски всех компьютеров мира.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМИЛПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА

**Прохорова П.Е., Титов Г.Д., Михайлова В.П., Моржерин Ю.Ю.**  
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия  
*p.e.prokhorova@urfu.ru*

Стратегической целью нашей работы является создание структур на основе каликс[4]арена, способных к экстракции [1] и мембранному переносу [2] катионов различных металлов. Для получения многофункциональных производных каликс[4]арена представляется перспективным введение формальдегидной группы по верхнему ободу, т.к. эта группа является реакционноспособной и расширяет возможности дальнейших модификаций. Наличие же различного количества формильных групп увеличивает возможности для функционализации соседних ароматических колец каликсарена.

Нами были отработаны реакции селективного введения формильной группы в диалкилированный каликс[4]арен **1**. В качестве формирующего агента использовали дихлорметилметилловый эфир в 2,6-кратном избытке по отношению к каликс[4]арену. В роли кислоты Льюиса выступил хлорид титана (10-кратный избыток). Так, получены продукты моно- и диформилирования каликс[4]арена **2** и **3**. Для синтеза тетраформилпроизводного каликс[4]арена **5** применяли дихлорметил-метилловый эфир в 5-кратном избытке в присутствии хлорида титана (10-кратный избыток).



Таким образом, нами был наработан ряд каликс[4]аренов, содержащих реакционноспособную формильную группу.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00755.*

#### Литература

1. Ramakrishna V., Suresh E., Boricha V.P., Bhatt A.K., Paul P. Synthesis, crystal structures and competitive complexation property of a family of calix-crown hybrid molecules and their application in extraction of potassium from bittern // *Supramolecular Chemistry*. 2015. Vol. 27. P. 706-718.
2. Kaya A., Onac C., Alpoguz H.K., Yilmaz A., Necip A. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 283. P. 141-149.

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

**Пьяе Пьо Аунг, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**

**Москва, Россия**

*tid@rctu.ru.ru*

Нанесенные на твердую поверхность носителя экстрагенты позволяют в сорбционном варианте оборудования эффективно извлекать редкие элементы. Емкостные и кинетические характеристики таких материалов определяются в основном пористостью носителя, типом и состоянием экстрагента в матрице. Характерной особенностью импрегнатов является отсутствие химической связи между экстрагентом и полимерной матрицей. Благодаря подвижности жидкой фазы эти материалы обладают улучшенными кинетическими характеристиками [1].

Цель работы – извлечение скандия, одного из наиболее редких элементов, импрегнатами, содержащими фосфорорганические экстрагенты (ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, этилгексилфосфорную кислоту, фосфиноксид

разнорадикальный) из серноокислых растворов, моделирующих растворы подземного выщелачивания урана и рения.

В качестве носителя этих экстрагентов в импрегнатах использовали сверхсшитый полистирол и стирол-дивинилбензолный сополимер.

Импрегнаты были получены в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте элементоорганических соединений РАН и Акционерном обществе «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО ВНИИХТ).

В работе сорбцию скандия проводили с использованием импрегнатов, содержащих фосфорорганические кислоты и фосфиноксид [2, 3].

Получены равновесные, кинетические и динамические характеристики при извлечении скандия из растворов различных минеральных кислот.

Проведенные исследования по изучению сорбционных характеристик импрегнатов на основе носителей и экстрагентов различного типа по отношению к скандию показывают перспективность их использования для решения задач комплексной переработки полиметалльного сырья.

### Литература

1. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. химич. журнал, 2017, т. LXI, № 4, с. 54-65.
2. Пьяе Пью Аунг, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы, 2017, т. 17, № 1, с. 45-53.
3. Пьяе Пью Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2017, Т. 60, № 8, с. 28-30.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ДЛЯ НОВЕЙШЕЙ «ЗЕЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ» ЭКСТРАКЦИИ ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Разгонова М.П.<sup>1</sup>, Каленик Т.К.<sup>2</sup>, Захаренко А.С.<sup>1</sup>, Голохваст К.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>НОЦ «Нанотехнологии», Инженерная школа, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*razgonova.mp@dyfu.ru*

<sup>2</sup>Школа биомедицины, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*kalenik.tk@dyfu.ru*

Использование сверхкритической флюидной экстракции (SFE) стало предметом большого интереса, особенно для экстракции натуральных продуктов. Как процесс, сверхкритическая экстракция SFE имеет потенциальные преимущества перед обычными процессами извлечения, например: уменьшенное время экстракции, уменьшенный объем органического растворителя, и возможность более селективной экстракции (Taylor, 1996). Сверхкритические жидкости имеют относительно высокую плотность, а также относительно низкую вязкость и высокую диффузность (Lang et al., 2001). Сверхкритические флюидные процессы, которые используют жидкость выше критической температуры и критического давления – активная область исследования

для сепарации и экстракции, особенно натуральных продуктов. SFE предлагает экстракцию по типу обычных органических растворяющих методов, но используя минимальные суммы органических модификаторов, таким образом проводя процесс при намного более мягких условиях.

Эти свойства объединились в уникальный растворитель, который является эффективным при растворении материала, а также в проникновении через твердую матрицу материала (Taylor 1996). Сверхкритический углекислый газ ( $scCO_2$ ), в частности, является привлекательным сверхкритическим растворителем из-за низких критических температур использования (30-40 °C), его нетоксичности и инертности. Недостаток использования чистого  $CO_2$  для экстракции и фракционирования следующий: нет чистого дипольного момента,  $CO_2$  является неэффективным растворителем для материалов с более высокой полярностью (Lang et al., 2001). Для преодоления этого недостатка, могут использоваться полярные модификаторы, чтобы увеличить общую полярность жидкой фазы во время извлечения. Кроме того, модификаторы помогают увеличить экстракцию твердых материалов.

Дальневосточный женьшень *Panax ginseng C.A. Meyer* является многолетним растением, используемым в течение тысячелетий в традиционной восточной медицине. Наиболее полностью исследованные активные компоненты женьшеня, известные как гинзенозиды, представляют из себя гомологический ряд тритерпеноидных сапонинов с различным профилем гликолизирования. Гинзенозиды имеют разнообразное положительное лекарственное действие: противоопухолевый, химиопрофилактический, иммуномодулирующий и антидиабетический эффекты (Ren et al., 1999).

Однако из-за тепловой нестабильности некоторых гинзенозидов, выработка и качество экстрактов из дальневосточного женьшеня зависит от экстракционного метода (Wood et al., 2006). Некоторые обычные методы экстракции требуют долгого экстракционного периода и больших количеств растворителя, что может привести к тепловому разрушению целевых компонентов (Kwon et al., 2003). Кроме того, часто требуется последующий шаг фильтрации и/или концентрации, чтобы удалить твердый остаток (Wang et al., 2006). Сверхкритическая флюидная экстракция (SFE), использующая  $CO_2$  и полярный модификатор, показала значительные преимущества при экстракции лекарственных растений (Reverchon, De Marco, 2006).

#### **Экстрагирование *Panax ginseng C.A. Meyer***

$CO_2$ -экстрагирование было выполнено с помощью сверхкритической системы флюидной экстракции. Углекислый газ был сжат до желаемого давления при помощи компрессора аппарата сверхкритической экстракции (Thar SFC, S.N. 3526551, США). Емкость экстрагирования была нагрета с помощью горячего кожуха, температура контролировалась термостатом ( $\pm 1$  °C). Давление контролировалось дозирующим клапаном. Измельченные корни женьшеня (9,5 г) были загружены в однолитровый экстрактор и экстрагированы сверхкритическим флюидным  $CO_2$  в скорости потока жидкости 250 г/минута. Шесть SFE-экстрактов были получены при различных условиях давления углекислого газа (200, 300 и 400 бар) и температурах (31-70 °C). Модификатором в минимальных дозах был выбран этанол. Давление и температура углекислого газа сверхкритической флюидной экстракции было оптимизировано, чтобы достигнуть максимального выхода продукта при экстрагировании.

Разделение образцов было выполнено высокоэффективной жидкостной хроматографией HPLC на колонке Shodex ODP-40 4E (250mm×4.6mm, particle size 4, число теоретических тарелок >17.000, Shodex, Япония) при комнатной температуре с двойной мобильной фазой, состоящей из ацетонитрила (растворитель А) и воды (растворитель В) при скорости потока 1.0mL/min. Программа элюции градиента была следующей: 0,01-4 мин, 100%А; 4-60 мин, 100-25% А; 60-75 мин, 25-0% А; контрольная

промывка 75-120 мин 0% А. Весь анализ HPLC был сделан с DAD-детектором на уровне 230 нм и 330 нм.

Содержание гинсенозидов в сверхкритических CO<sub>2</sub> экстрактах было проанализировано с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии HPLC.

Для анализа соединений использовался жидкостный обратнофазный хроматограф Shimadzu LC-20 Prominence UFLC с квадрупольным хроматомасс-спектрометром LCMS-2020 (Япония), оборудованный ультрафиолетовым датчиком и колонкой обратной фазы Shodex ODP-40 4E (250mm×4.6mm, particle size 4, число теоретических тарелок >17.000, Shodex, Япония), контроль был на уровне 230 нм и 330 нм. Объем инъекции был 20 µL, температура термостата была 17С, и скорость потока жидкости составляла 0.4 мл/минуты.

### Выводы

В работе впервые была исследована сверхкритическая флюидная CO<sub>2</sub>-экстракция корня дальневосточного дикорастущего женьшеня Panax Ginseng С.А. Meyer при различных температурах и давлениях. После начала экспериментов с переменным давлением, температурой и количеством модификатора было найдено, что использование модификатора давало самый значительный эффект на количество экстрагируемых гинсенозидов (Таблица 1).

Таблица 1. Количественный выход шести гинсенозидов при сверхкритической CO<sub>2</sub>-экстракции в зависимости от экстракционного давления.

№	Rb1 (мг/г)	Rb2 (мг/г)	Rc (мг/г)	Rd (мг/г)	Re/Rg1 (мг/г)	Общий выход гинсенозидов (мг/г)	Температура при экстракционном давлении 200 бар
1	34,3	1,35	4,78	7,64	17,4	65,47	31
2	35,3	1,01	6,12	5,88	19,1	67,41	40
3	36,1	1,14	4,69	6,18	18,5	66,61	45
4	36,4	0,78	5,03	7,38	18,2	67,79	50
5	37,4	1,25	4,57	7,04	18,4	68,66	55
6	18,6	0,35	2,32	5,12	14,5	40,89	60
7	18,9	0,89	2,27	4,94	13,2	40,2	70

Количество экстрагируемых гинсенозидов было очень небольшим при низком объеме модификатора (1-2 мг/г в количествах модификатора, т. е. меньше, чем 1г модификатора / 1г женьшеня), также были изучены более высокие объемы применения модификатора. Используя CO<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH как модель, несколько экспериментальных условий были исследованы в диапазоне давлений 200-400 бар, процентах этанола от 3 до 5% в жидкой фазе, при температуре в пределах 40-70 °С. Была проведена высокоэффективная жидкостная хроматография всех полученных экстрактов и установлено количественное содержание гинсенозидов в полученных анализах. Хроматографический анализ HPLC экстракции указал на присутствие шести общих гинсенозидов Rb1, Rb2, Rc, Rd, Re, Rg1. В дополнение к этим общим гинсенозидам, четыре кислотных гинсенозида, которые называют «дынные» гинсенозиды, также представлены в значительных количествах в женьшене.

### Литература

1. Kwon J.H., Belanger J.M., Pare J., Yaylayan V.A. Application of the microwave-assisted process (MAPTM) to the fast extraction of ginseng saponins. // Food Research International, 2003, Vol 36, p. 491–498.

2. Lang Q., Wai C.M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review. // *Talanta*, 2001, Vol.53, p.771–782.
3. Ren G., Chen F., Degradation of ginsenosides in American ginseng (*Panax quinquefolium*) extracts during microwave and conventional heating. // *J. Agric. Food Chem.*, 1999., Vol.47, p.1501–1505.
4. Reverchon E., De Marco I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. // *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, Vol. 38, p. 146–166.
5. Taylor L.T. *Supercritical Fluid Extraction*. // Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1996, p.181
6. Wang L., Weller C.L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. // *Trends in Food Science & Technology*, 2006, Vol.17, p. 300–312.
7. Wood J.A., Bernards M.A, Wankei W. and Charpentier P.A. Extraction of ginsenosides from North American ginseng using modified supercritical carbon dioxide. // *J. of Supercritical Fluids*, 2006, Vol. 39, p. 40–47.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕЛЬ-СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ С ОДНОВРЕМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НЕФТЯНОЙ ФАЗЫ

**Романова Ю.Н.<sup>1,2</sup>, Марютина Т.А.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

<sup>2</sup> **ООО «Центр изучения и исследования нефти», Москва, Россия**

<sup>3</sup> **Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
Москва, Россия**

*romanova-u@mail.ru*

Устойчивые водонефтяные эмульсии образуются в результате интенсификации добычи нефтей и применения различных комплексов реагентов для увеличения нефтеотдачи пласта. Как известно, в настоящее время в нефти определено более 60 микроэлементов, большая их часть представлена редкими металлами, многие из которых входят в число стратегических (Be, Li, Mo, Zr, Se, Ge, Ni, V, Co, Mn, Cr, Nb, Re, U, РЗМ (Y)) [1]. При этом, металлы и сера, входящие в состав нефти, являются, пожалуй, единственными ее компонентами, которые не только не востребованы в нефтепереработке, но и являются каталитическими ядами. Более того, содержание большого количества элементов в нефти осложняет условия ее транспортировки и вызывает коррозию оборудования. Для увеличения количества и качества нефти, пригодной для дальнейшей переработки, предложен оригинальный способ разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии для выделения нефтяной фазы с одновременной ее очисткой от микроэлементов с применением экстракции.

Для разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии было использовано ультразвуковое воздействие совместно с добавкой суспензии нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле, которое привело к разделению водной и нефтяной фаз [2]. Результаты анализа водной и нефтяной фаз методом АЭС-ИСП показали, что использование ацетонитрила приводит к извлечению некоторых микроэлементов из нефтяной фазы в водную. Таким образом, добавление незначительного количества ацетонитрила, помимо разрушения водонефтяной эмульсии, способствует извлечению ряда металлов из нефти (Табл. 1). Подбор оптимального состава добавки к волновому воздействию на водонефтяную эмульсию позволит повысить качество выделяемой нефтяной фазы.

Таблица 1. Степень очистки нефтяной фазы после разрушения водонефтяной эмульсии с использованием ацетонитрила

Металл	Степень очистки нефтяной фазы, %
Литий (Li)	100
Молибден (Mo)	100
Свинец (Pb)	100
Кобальт (Co)	100
Барий (Ba)	95
Железо (Fe)	76
Стронций (Sr)	58

### Литература

1. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука. 2012. 222 с.
2. Романова Ю.Н., Мусина Н.С., Марютина Т.А. Влияние различных видов волнового воздействия на разрушение стойких гельсодержащих водонефтяных эмульсий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Том 84. № 7. С. 7-15.

### ЭКСТРАКЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В СИСТЕМЕ: ALIQUAT 336 (ТОМАР) - $\text{LnCl}_3$ - $\text{NH}_4\text{NCS}$ - $\text{H}_2\text{O}$

**Самиева Д.А.<sup>1,2</sup>, Юрасова О.В.<sup>1</sup>, Михайличенко А.И.<sup>2</sup>, Федулова Т.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Гиредмет», Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

*dinara-samieva@mail.ru*

Масштабы потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) с каждым годом увеличиваются. Причем отмечается спрос на тяжелые лантаноиды иттриевой подгруппы. Их дефицит объясняется относительно малым содержанием в минеральном сырье и трудностью выделения из групповых концентратов по сравнению с элементами цериевой подгруппы. Данная работа посвящена исследованию экстракционного процесса разделения элементов иттриевой подгруппы и получения высокочистого оксида лютеция ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) коммерческим экстрагентом Aliquat 336.

Aliquat 336 относится к классу четвертичных аммониевых оснований, его основным компонентом является нерастворимый в воде три-н-октиламмоний хлорид (ТОМАХ). Исследования выполнены на экстрагенте Aliquat 336 переведенном в роданидную форму – триоктиламмоний роданид (ТОМАР), путем трехкратного контактирования органической фазы с 6М роданидом аммония.

Экстракцию РЗЭ проводили из хлоридных, роданидных и хлоридно-роданидных растворов 1 моль/л Aliquat 336. В качестве разбавителя использовали уайт-спирит. Установлено, что система ТОМАР -  $\text{LnCl}_3$  -  $\text{NH}_4\text{NCS}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  характеризуется лучшими показателями по извлечению и разделению РЗМ.

При изучении экстракции РЗЭ в системе ТОМАР -  $\text{LnCl}_3$  -  $\text{NH}_4\text{NCS}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  экспериментально определено время установления равновесия, равное 1 минуте, рассмотрен механизм экстракции РЗЭ. На примере лютеция выполнены исследования с использованием метода сдвига равновесия, метода Фишера и ИК-спектроскопии,

показано, что лантаноид извлекается в органическую фазу в виде безводного анионного комплекса, в состав которого входят 6 ионов роданида и три молекулы экстрагента. Определен состав экстрагируемого комплекса в органической фазе, который может быть представлен формулой:  $\{(R_3R'N)_3^+ \cdot [Lu(NCS)_6]^{3-}\}_n$ . Установлено методом ИК-спектроскопии, что координация родано-групп к лютецию в экстрагируемом комплексе осуществляется через атом азота.

В системе ТОМАР -  $LnCl_3$  -  $NH_4NCS$  -  $H_2O$  определены значения коэффициентов распределения (D) при экстракции на фоне смеси лантаноидов. Установлено, что с ростом порядкового номера элемента коэффициенты распределения лантаноидов увеличиваются, значение D иттрия находится между Sm и Tb, что указывает на расположение иттрия в области средней группы РЗЭ. Определено, что факторы разделения ( $\beta$ ) смежных лантаноидов, входящих в группу тяжелых РЗЭ, превышают показатель 2,0 ( $\beta_{Er-Tm}=3,03$ ,  $\beta_{Tm-Yb}=3,56$  и  $\beta_{Yb-Lu}=2,44$ ).

На основании полученных результатов сделан вывод, что исследуемая экстракционная система может представлять интерес в технологии разделения лантаноидов тяжелой подгруппы, в том числе для отделения иттрия от примесей РЗЭ иттриевой подгруппы, а также получения лютеция высокой степени чистоты.

*Работа выполнена в рамках Соглашения 14.579.21.0138 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57916X0138.*

## **ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭМУЛЬСИОННЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ**

**Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В., Крылов В.А.**

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,**

**Нижний Новгород, Россия**

*roman\_sirotkin94@mail.ru*

К настоящему времени для аналитической химии характерна тенденция миниатюризации процессов анализа: использование микроколичеств различных реагентов, определение все меньших концентраций примесных компонентов благодаря техническому развитию, совершенствованию аналитических приборов. Однако зачастую выбор метода анализа диктуется не высокой чувствительностью аппаратуры, а простотой и доступностью реагентов и оборудования. Улучшить аналитические характеристики методики и расширить ее возможности в таких случаях позволяет применение микроэкстракционного концентрирования.

Одними из наиболее опасных загрязнителей водных сред являются хлоруксусные кислоты. Они могут содержаться в воде различного происхождения (водопроводная, природная, бутилированная), такого рода загрязнения обычно носят антропогенный характер (деятельность промышленных предприятий, процессы хлорирования водопроводной воды). Ионная хроматография, несмотря на свою универсальность и эффективность в анализе водных объектов, не всегда может обеспечить достаточную чувствительность, необходимую для контроля низких концентраций хлоруксусных кислот в воде. Применение микроэкстракционного концентрирования позволит повысить чувствительность анализа.

Ионохроматографическое определение моно-, ди- и трихлорацетат-ионов проводили с использованием анионита «Канк-Аст» в двухколоночном варианте ионной хроматографии с аминокислотным элюентом и кондуктометрическим

детектированием. Разработаны два способа эмульсионного микроэкстракционного концентрирования: с последующим центрифугированием и температурно-программируемым концентрационным пересыщением. В качестве экстрагентов рассмотрены метилтретбутиловый (МТБЭ) и диэтиловый эфиры. Формирование эмульсии эфира в воде осуществляли под действием ультразвукового облучения. В качестве оптимального варианта выбрано эмульсионное микроэкстракционное концентрирование с последующим центрифугированием, экстрагент - МТБЭ. Достигнуты пределы обнаружения 0.003 (моно- и дихлоруксусная кислоты) и 0.04 мг/л (трихлоруксусная кислота). Методика апробирована при анализе проб водопроводной воды, взятых из разных районов г. Нижнего Новгорода.

## **ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВОДНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Хасанов В.В., Макарычева А.И., Слизов Ю.Г.**

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия**

*xasanov@chem.tsu.ru*

Полимерные сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом и N-винилпирролидоном [1] можно применять для извлечения и концентрирования из водных растворов микропримесей органических соединений, которые не извлекаются (или плохо извлекаются) твердофазной экстракцией на картриджах, заполненных силикагелем с привитой обращенной фазой C18. Практика показала, что концентрирование из водных образцов возможно даже с использованием полимерных носителей для газовой хроматографии, таких как Полисорб-1, Порапаки (Porapak®<sup>TM</sup>) Q, P, N, Хромосорб (Chromosorb®) 101 и аналогичные, несмотря на то, что их зернение крупнее, чем у специально выпускаемых для этих целей сорбентов Strata-X® (Phenomenex) или Oasis HLB® (Waters). Концентрирующие картриджи с полимерным сорбентом дают более воспроизводимые результаты, устойчивы к крайним значениям pH водной среды и могут быть многократно использованы повторно, в отличие от картриджей с силикагелем C18.

Однако наряду с несомненными достоинствами, полимерные сорбенты имеют и характерные общие недостатки. Набухание под действием органических растворителей и последующая усадка при высушивании или контакте с водой не является большой проблемой, хотя требует определенного внимания. При определении микропримесей в водных объектах на уровне десятков и единиц ppb (мкг/л), существенное влияние оказывает загрязнение образца за счет самих концентраторов.

Главными соединениями, извлекаемыми из картриджей в образцы, являются бензойная, а также пальмитиновая, стеариновая кислоты, и эфиры фталевой кислоты. Нами было установлено, что при эксплуатации происходит контакт сорбента с кислородом воздуха, приводящий к окислению полимера и выделению в экстракт бензойной кислоты. Эти процессы протекают на холоду в такой степени, что бензойная кислота из сорбента вымывается в количествах от долей до единиц микрограмм из сорбента массой 200 мг. Количество бензойной кислоты уменьшается в повторных элюатах, однако после хранения картриджа ее количество вновь возрастает. Вероятно, в результате окисления кислородом в материале сорбента возникают перекисные

соединения, которые разрушаются далее при контакте с водой и основаниями, выделяясь в виде бензойной кислоты.

Главным же источником загрязнения образцов стеариновой и пальмитиновой кислотами, а также фталатами, является пластиковый корпус картриджа. Загрязнение этими кислотами достигает десятков микрограмм при первом элюировании с нового картриджа, резко уменьшаясь при повторных элюированиях. При анализах фталатов применяют стеклянные картриджи, которые устраняют загрязнение карбоновыми кислотами.

### Литература

1. Qureshi M., Stecher G., Huck C., Bonn G. Preparation of polymer based sorbents for solid phase extraction of polyphenolic compounds // Cent. Eur. J. Chem., 2011, Vol. 9, No 2, p. 206-212.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДА ХОЛИНА И МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Цветов Н.С.<sup>1</sup>, Шаварда А.Л.<sup>2</sup>, Мрясова К.П.<sup>1</sup>, Асминг С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Мурманский арктический государственный университет (филиал в г. Апатиты), Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН Санкт-Петербург, Россия  
*tsvet.nik@mail.ru*

Экстракция биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья является применяется в фармакологии, косметики, пищевой промышленности и производства биологически активных добавок. Наиболее распространенными методами извлечения БАВ является экстракция водой, спиртами (этиловым, метиловым) и некоторыми другими органическими растворителями, а также сверхкритическими и сжиженными флюидами [1]. Однако разработка новых методов экстракции, применение новых экстрагентов для увеличения эффективности извлечения, уменьшения энергозатрат, увеличения экологической безопасности процессов, является актуальной задачей.

Одним из перспективных типов экстрагентов для извлечения БАВ из растительного материала являются глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES), описанные в работе А. Abbott и др.[2], представляющие собой смесь двух веществ - донора и акцептора водородных связей, имеющую температуру плавления значительно меньшую, чем у индивидуальных компонентов. Их достоинствами является низкая токсичность, биodeградируемость и высокая эффективность для экстракции ряда биологически активных веществ [3], например, фенольных компонентов, таких как розмариновая кислота [4].

В настоящей работе была проведена экстракция розмариновой, литоспермовой и сальвианоловой кислот из *Lindelophya Stylosa* с помощью DES на основе хлорида холина и малоновой кислоты. Компоненты DES смешивались в соотношении 1:1 по мол. долям, а затем оставлялись при 50°C на сутки. Для экстракции использовалась смесь DES с водой для понижения вязкости экстрагента. Сухой растительный материал смешивался с экстрагентом в массовом соотношении 1:10. Для сравнения эффективности извлечения целевых компонентов, была проведена экстракция с использованием метанола и воды. Оценка эффективности экстракции проводилась

качественно с использованием ВЭЖХ-МС. Показано, что с использованием экстрагента на основе DES извлекается в 1.5 – 2 раза больше указанных целевых компонентов, чем с использованием метанола и воды.

#### Литература

1. Леонова М.В., Климочкин Ю.Н. Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья: учебно-методическое пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2012, 118 с.
2. Abbott A.P. et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. . 2003. № 1. P. 70–71.
3. Ruesgas-Ramón M., Figueroa-Espinoza M.C., Durand E. Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities // J. Agric. Food Chem. 2017. Vol. 65, № 18. P. 3591–3601.
4. Duan L. et al. Comprehensive Evaluation of Deep Eutectic Solvents in Extraction of Bioactive Natural Products // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. Vol. 4, № 4. P. 2405–2411

## ***Секция «Мембранные методы разделения веществ. Электродиализ, электроосаждение»***

### **НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОЧИСТКЕ МЕТАНА ОТ КИСЛЫХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ С ОБЛЕГЧЕННЫМ ПЕРЕНОСОМ**

**Воротынцев И.В.**

**Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия**  
*ilyavorotyntsev@gmail.com*

В связи с нарастающими энергетическими и экологическими проблемами, природный газ выступает в качестве чистого альтернативного источника энергии и химического сырья по сравнению с углем и нефтью, и его потребление в мире стремительно увеличивается.

В настоящем докладе обобщены последние достижения в области очистки углеводородных газов, включая природный газ, попутные нефтяные газы. Несмотря на репутацию экологически чистого топлива, существует необходимость очистки природного газа от примесей кислого газа, к которым относятся, в основном, диоксид углерода и сероводород, которые оказывают коррозионное воздействие на трубопроводы и уменьшают срок службы оборудования. Решение задачи осложняется тем, что его присутствие в природном газе увеличивает риски на газоперерабатывающих заводах и требует использования специальных коррозионностойких материалов.

Поэтому очистка углеводородных газов от сероводорода и других кислых газов в настоящее время является одной из приоритетных задач газовой отрасли. В настоящем докладе проведено сравнение традиционных методов очистки от кислых газов с новыми подходами по решению этой проблемы, базирующихся на применении мембранных методов газоразделения, а также использования для этих целей гибридных мембранных материалов полученных с использованием нового класса растворителей - ионных жидкостей.

Кроме того, будут освещена деятельность лаборатории мембранных и каталитических технологий в области создания и тестирования новых гибридных мембранных материалов для выделения диоксида углерода и сероводорода из метана. И обсуждены мировые тренды разработок в этой области.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00453.*

## ФОРМОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНОЙ МЕМБРАНЫ В ВИДЕ ПОЛОГО ВОЛОКНА С ПЛОТНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ

Варежкин А.В., Селиваненко О.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

*ale-varezhkin@yandex.ru*

Цель работы – выявить наиболее важные факторы на стадии фазового распада полимерного раствора, которые позволят изготовить мембрану с максимальной производительностью при сохранении собственной селективности полимера.

Создание асимметричной мембраны методом фазовой инверсии позволяет из одного полимера получить мембрану с ультратонким селективным слоем без нанесения дополнительного покрытия. Метод основан на переводе однофазного отливочного полимерного раствора (Золь 1) в состояние фазового распада с образованием двух диспергированных жидких фаз (Золь 2), одна из которых обогащена полимером, а другая растворителем. Фаза, обогащенная полимером, формирует твердую матрицу мембраны, а обедненная – обеспечивает образование пористой структуры.

Типичная структура мембраны для процессов газового разделения и первапорации включает в себя плотный тонкий селективный слой на поверхности и пористую «подложку». Соотношение толщин этих слоев в зависимости от состава полимерного раствора и других параметров формования приблизительно 1: (200 -1000) при толщине селективного слоя 0,1 – 1,0 мкм.

Для успешного изготовления мембраны в деталях должна быть разработана формовочная система. Это понятие включает в себя определение следующих позиций: полимер; выбор способа индуцированного фазового распада; растворитель; состав полимерного раствора; нерастворитель (осаждающий агент); операционные температуры процесса.

В условиях производства формовочная система обычно определяется путем проб и ошибок, так как разработанные академические теории формирования структуры мембран слишком сложны для практического применения. Требования к этим позициям сформулированы в общем виде, но всегда есть необходимость наполнять их конкретным содержанием, что означает проведение многочисленных трудоемких (особенно в случае полволоконных мембран) экспериментов.

Фазовый распад, индуцированный диффузией, можно реализовать тремя способами: осаждением в парах нерастворителя (НР), испарением растворителя, погружным осаждением в НР.

При формовании мембраны в виде полого волокна одновременно имеют место, по крайней мере, два процесса: во внутренней части волокна – погружное осаждение, а с наружной – любой из трех вышеуказанных процессов. Образование раствора золь 2 происходит в зоне L от выхода полимерного раствора из фильеры до поверхности жидкости осаждающей гелеобразующей ванны, где все жидкости, входящие в полимерный раствор, заменяются на НР – Рис.1.

Поскольку структура мембраны определяется в ходе процесса фазового распада, то, при прочих равных условиях, наиболее важным становится процесс удаления растворителя из полимерного раствора, который зависит от коэффициента диффузии растворителя в среду. Пример зависимости характеристик мембраны от коэффициентов диффузии растворителя в различные среды представлен в таблице 1 для 3-х полимеров: полисульфон (ПС), полиэфирсульфона (ПЭС) и полифениленоксида (ПФО) и 3-х растворителей: N-метилпирролидона (N-МП), диметилацетамида (ДМА) и хлороформа (ХФ).

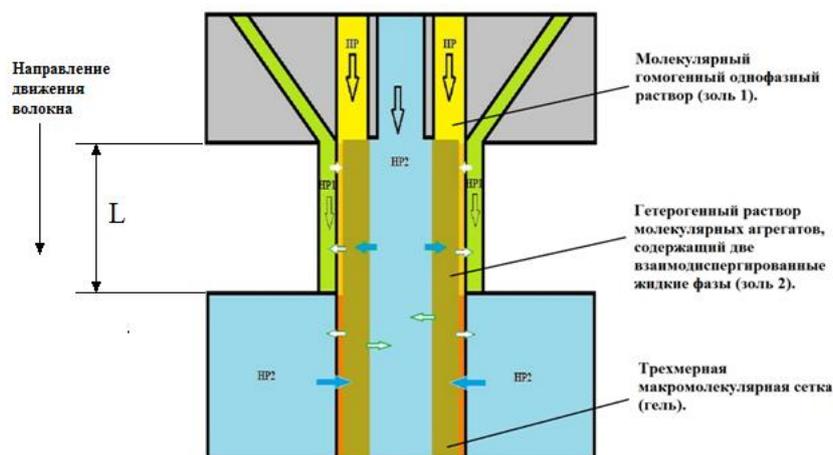


Рис. 1. Схема процесса формирования структуры мембраны, в трехкамерной фильере. (ПР – полимерный раствор, НР – нерастворитель).

Таблица 1. Влияние коэффициента диффузии растворителя во внешнюю среду на сепарационные характеристики мембраны

I – полимер; II – растворитель; III - внешняя среда; IV –  $D_{II \rightarrow III}$ , (20C),  $cm^2/s$ ; V - время пребывания во внешней среде (в зоне L), с; VI - проницаемость по компоненту (1):  $kg/(m^2 \cdot час)$  для жидкости,  $dm^3/(m^2 \cdot час \cdot atm)$  для газа; VII – селективность.

№ п.п.	I	II	III	IV	V	VI	VII
Система изопропанол (1) – вода (2)							
1	ПС	N-МП	Вода	$8,7 \cdot 10^{-6}$	1,1	$0,96 \pm 0,06$	$4,8 \pm 0,5$
2			Этиленгликоль	$6,4 \cdot 10^{-7}$	1,1	$0,28 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,2$
3			Глицерин	$2,0 \cdot 10^{-8}$	1,1	$0,11 \pm 0,02$	$7,3 \pm 0,2$
4			ИАС	$4,4 \cdot 10^{-6}$	1,1	$0,13 \pm 0,01$	$65 \pm 8$
5		2,3				$0,12 \pm 0,02$	$310 \pm 10$
6		ДМА				$4,4 \cdot 10^{-6}$	1,4
7			4,8	$0,33 \pm 0,1$	$320 \pm 50$		
Система диоксид углерода (1) – метан (2)							
8	ПЭС	N-МП	Вода (пары)	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,75	$25 \pm 3$	$3,0 \pm 0,3$
9			1-пентанол	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,40	$10 \pm 1$	$46 \pm 5$
10			Вода (пары)	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,20	$28 \pm 3$	$2,5 \pm 0,3$
11			Глицерин	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,20	$6,9 \pm 0,7$	$53 \pm 5$
Система кислород (1) – азот (2)							
12	ПФО	ХФ	Воздух	0,249	0,36	$90 \pm 9$	$4,9 \pm 0,5$
13					0,18	$140 \pm 14$	$4,7 \pm 0,5$
14					0,04	$180 \pm 18$	$4,6 \pm 0,5$
15			Этанол	$1,3 \cdot 10^{-5}$	1,2	$280 \pm 18$	$4,8 \pm 0,5$
16						Глицерин <sup>*)</sup>	$5,2 \cdot 10^{-6}$

<sup>\*)</sup> - разрушение селективного слоя из-за высокой плотности глицерина

Проведенные исследования показывают, что учет величин коэффициентов взаимной диффузии компонентов формовочной системы позволяет существенно улучшать разделительные характеристики газоразделительной мембраны и сократить поисковый период исследования, причем этот подход может быть применен для различных полимеров.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОРИСТЫХ ДИАФРАГМ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

**Игумнов М.С., Галиева Ж.Н., Дронов Д.В.**

**Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» ГК «Скайград», Королев, Россия**

*Igmike@yandex.ru*

При разработке аппаратуры для осуществления различных электрохимических процессов электрорафинирования, электроэкстракции, электросинтеза и электродиализа часто приходится осуществлять разделение катодного и анодного пространства. Например, при рафинировании меди и серебра или при классическом рафинировании никеля в качестве разделяющей перегородки применяют чехлы из химически стойких плотных пористых тканей, в которые помещают аноды. Ионообменные мембраны в процессах электрохимического рафинирования практически не применяются

При проведении процессов электроэкстракции разделение катодного и анодного пространства чаще всего осуществляют для предотвращения взаимодействия выделившегося на катоде металла с анодными газами. Для этой цели чаще всего применяют пористые керамические диафрагмы. В случаях, когда требуется предотвратить выделение на аноде токсичного хлора при электролизе хлоридных растворов, анодное и катодное пространство разделяют пористой диафрагмой или катионообменной мембраной, а в катодную и анодную камеры подают электролиты с различным анионным составом [1]. Так, в катодную камеру подают хлоридный раствор, а в анодную - раствор, содержащий сульфат или нитрат ионы. При осуществлении процесса электродиализа имеются как минимум три камеры: катодная, анодная и средняя. В катодную камеру помещают катод и ее отделяют с помощью катионообменной мембраны от средней камеры. В анодную камеру помещают нерастворимый анод и ее отделяют от средней камеры анионообменной мембраной. С помощью электродиализа производят опреснение и очистку воды, получение кислот и щелочей из соответствующих солей, очистку молочных продуктов и др. При применении ионообменных мембран на практике для осуществления некоторых электрохимических процессов, например, окисления церия, синтеза рениевой кислоты и др., возникают проблемы, связанные с качеством и стоимостью ионообменных мембран. Предлагаемые отечественной компанией ООО ОХК «Щекиноазот» катионообменные мембраны «МК-40МК-40П» и анионообменные мембраны «МА-41», «МА-41П», а также ионообменные мембраны марки «RALEX AM» и «RALEX CM», выпускаемые чешской компанией «МЕГА», не могут долго работать при температурах выше 50<sup>0</sup>С и разрушаются при контакте с концентрированными кислотами, щелочами и сильными окислителями. Химически и термически устойчивые ионообменные мембраны на перфторуглеродной основе марки «МФ-4СК» в России в промышленном масштабе не выпускают. Американские мембраны марки «НАФИОН» дорогие и выпускаются только в катионной форме.

Нами изучена возможность замены ионообменных мембран в процессах электрохимического окисления (восстановления) на керамические корундовые диафрагмы, полученные плазмохимическим методом на предприятии АО «УРАЛИНТЕХ». Изделия обладают открытой канальной пористостью, удельная проницаемость пор по жидкости лежит в диапазоне 0,01-3,5 г/мин·см<sup>2</sup>. Открытые поры имеют сложную форму разветвленных усеченных конусов переменного сечения, берущих начало на одной поверхности изделия и заканчивающихся на другой [2].

Плазموкерамические диафрагмы изготовлены из чистого корунда и поэтому обладают высокой химической стойкостью. Эксплуатационные свойства пористой корундовой керамики определяются морфологией и фазовым составом.

Использование диафрагм из пористой корундовой плазموкерамики позволило осуществлять в режиме электродиализа электрохимический процесс очистки рения и синтеза рениевой кислоты, рис. 1.

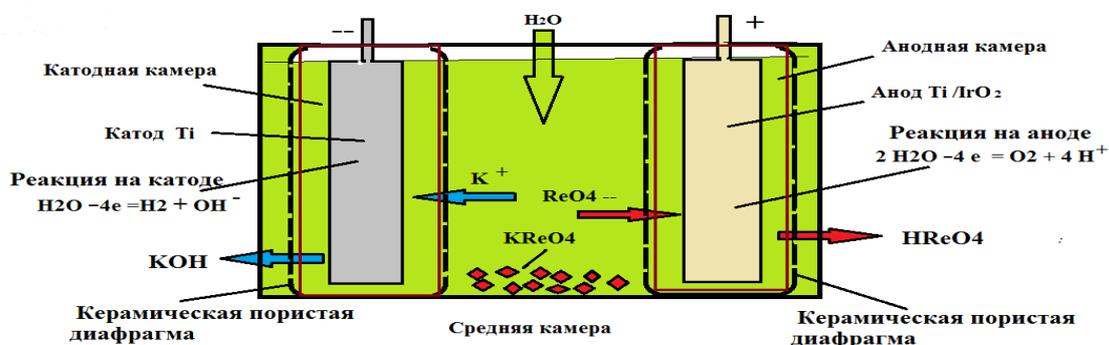


Рис. 1 Синтез рениевой кислоты в электродиализаторе с керамическими диафрагмами.

На аналогичной основе была разработана конструкция опытно-промышленного электролизера для окисления церия и восстановления европия в технологии разделения РЗЭ [3], рис. 2.



Рис.2. Электролизер с пористой керамической диафрагмой для окисления церия ООО «ЛИТ»

Таким образом, в некоторых случаях керамические пористые диафрагмы могут успешно заменить ионообменные мембраны.

### Литература

1. Пат. 2131485 РФ. Способ выделения благородных металлов из солянокислых растворов / В.П. Карманников, М.С. Игумнов, В.Х. Новичков и др. // Бюл. – 1999. – №16. – С. 96.
2. Пат. 2536536 РФ. Способ получения пористого проницаемого керамического изделия / А.В. Ермаков, С.В. Никифоров, А.А. Бочегов и др. // Бюл. – 2014. – №36. – 14 с.
3. Патент РФ № 2605751. Электролизер / А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева и др. // Бюл. – №36. – 2016. – 8 с.

## МЕТОДОЛОГИЯ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*kadri@muctr.ru***

Мембранная технология (в частности, баромембранные процессы) все более широко применяются для решения задач водоочистки как в промышленности, так и в быту. Несомненные преимущества методов, такие как относительно небольшие затраты реагентов, электроэнергии, компактность и модульность оборудования, высокие значения селективности, степени очистки (фактора разделения) и пр. приводят к тому, что все большее количество инжиниринговых фирм занимается расчетом, проектированием и поставкой мембранного оборудования и установок.

В то же время, это ведет к увеличению числа ошибок в расчетах и проектировании и, как следствие, быстрому выходу из строя мембранных систем очистки. Даже при очистке относительно «чистых» и хорошо исследованных природных вод неучёт отдельных факторов системы ведет к быстрому выходу установки из строя и, как следствие, «отрицательной» репутации баромембранных методов в целом.

Намного сложнее дело обстоит с промышленными сточными водами, многообразие которых бесконечно. Шаблонных решений задачи их очистки нет и не может быть. Необходим грамотный научно- и инженернообоснованный подход.

В первую очередь, важна сама постановка задачи: расходы, составы сточной воды и требования к очищенному потоку. Многие ошибочно считают, что необходимо работать «по худшему варианту» и учитывать максимально возможные концентрации компонентов, что в корне неверно, если речь идет о реагентном удалении «загрязнителей». Дозируя в избытке связывающий агент, мы вносим дополнительные вещества в, и без того, сложную многокомпонентную систему.

При этом, необходимо иметь в виду, что человеку свойственно ошибаться, поэтому состав (как качественный, так и количественный) должен быть перепроверен.

Далее необходимо оценить возможные взаимодействия компонентов в системе, их фазовое состояние и расставить приоритеты в очередности удаления тех или иных «загрязнителей».

На заре туманной юности считалось, что мембранной технологией можно решить любую задачу, пренебрегая при этом предварительной подготовкой. Итог прост – системы быстро и безвозвратно выходили из строя. Несомненно, мембранные процессы высокоэффективны, но для их долгой, стабильной и эффективной работы вода должна соответствовать определенным требованиям. В современных системах очистки распределение капитальных вложений между предварительной подготовкой и мембранной очисткой составляет 50/50 % (а, зачастую, и 60/40%).

При проектировании непосредственно мембранной стадии очистки и обессоливания необходимо помнить об областях оптимального применения каждого из процессов, как по качественному, так и количественному составу сточной воды.

После этого необходимо решить задачи утилизации твердых отходов и образующихся концентратов и жидких стоков промывки систем.

В целом, выбор конечной технологии очистки должен базироваться на технико-экономических расчетах и экологических требованиях, а не по принципу «минимально возможной цены», что нередко в порочной практике тендеров.

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН СИМПЛЕКСНОГО ТИПА

**Кононова С. В.<sup>1</sup>, Кручинина Е. В.<sup>1</sup>, Петрова В. А.<sup>1</sup>, Скорик Ю. А.<sup>1</sup>, Орехов А. С.<sup>2</sup>,  
Клечковская В. В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия;

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*SVKononova@list.ru*

Известно, что первапорационные (PV) мембраны симплексной структуры могут быть высоко эффективны при выделении полярных жидкостей и, в первую очередь, воды из водно-органических смесей. Особый интерес представляют полиэлектролитные композитные мембраны, образованные из полимерных противоионов на основе полисахаридов или их производных, имеющих стереорегулярную структуру цепей, относительно высокую жесткость, сильные межмолекулярные взаимодействия [1]. Хитозан (ХЗ) обладает не только уникальными физико-химическими свойствами, но также способностью образовывать нековалентные комплексы, что значительно расширило его практическое применение, в частности, для создания селективных мембран. Процессы взаимодействия сравнительно жесткоцепного хитозана, способного благодаря наличию ионогенных групп к образованию межмолекулярных ион-ионных и ион-дипольных связей с анионами, приводят в благоприятных условиях к формированию полиэлектролитных комплексов (ПЭК), что обеспечивает возможность улучшения физико-механических свойств получаемых материалов.

Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДС) нами изучались структура пленок ХЗ, а также процесс комплексообразования между поликатионом ХЗ и полианионом сульфэтилцеллюлозы (СЭЦ) и структура полученных таким образом композитных пленок [2]. Показано, что вследствие взаимодействия между положительно заряженными группами ХЗ ( $-\text{NH}_3^+$ ) и отрицательно заряженными группами СЭЦ ( $-\text{SO}_3^{2-}$ ) в мультислойной пленке реализуется упаковка ХЗ цепей. Аналогичные выводы были сделаны нами при исследовании структурных особенностей ПЭК хитозана с другими полианионами класса полисахаридов, такими как каррагинан (КАР), гиалуронат натрия (ГУН) или альгинат натрия (АГ) [3]. Полученные результаты привели к необходимости детального анализа структуры ХЗ в зависимости от условий формирования пленок. ХЗ представляет собой аморфно-кристаллический полимер, для которого характерно явление полиморфизма. Композитные пленки получали методом послойного нанесения растворов полиионов. Было установлено, что строение полианиона, а также вид анионной группы оказывают влияние на степень структурирования ХЗ, которая убывала в ряду: ХЗ–СЭЦ > ХЗ– $\kappa/\beta$ -КАР > ХЗ–ГУН > ХЗ–АГ. Представляло интерес получить и изучить транспортные свойства мультислойных мембран на основе ХЗ и биологически активных поликислот, в частности, с применением  $\lambda$ -КАР, молекулы которого имеют конформацию хаотичного клубка и содержат большее количество анионных групп, чем  $\kappa/\beta$ -КАР.

Изучение полученных ПЭК пленок на основе ацетата ХЗ методом низковольтной электронной микроскопии позволило не только оценить толщину ПЭК слоя, но и особенности его структуры (Рис. 1). Результаты показали, что при соотношении концентрации противоионов 1:1 в области формирования ПЭК (область, где методом

ЭДС определяются оба полииона) происходит кристаллизация ХЗ в форме наиболее стабильного безводного полиморфа.

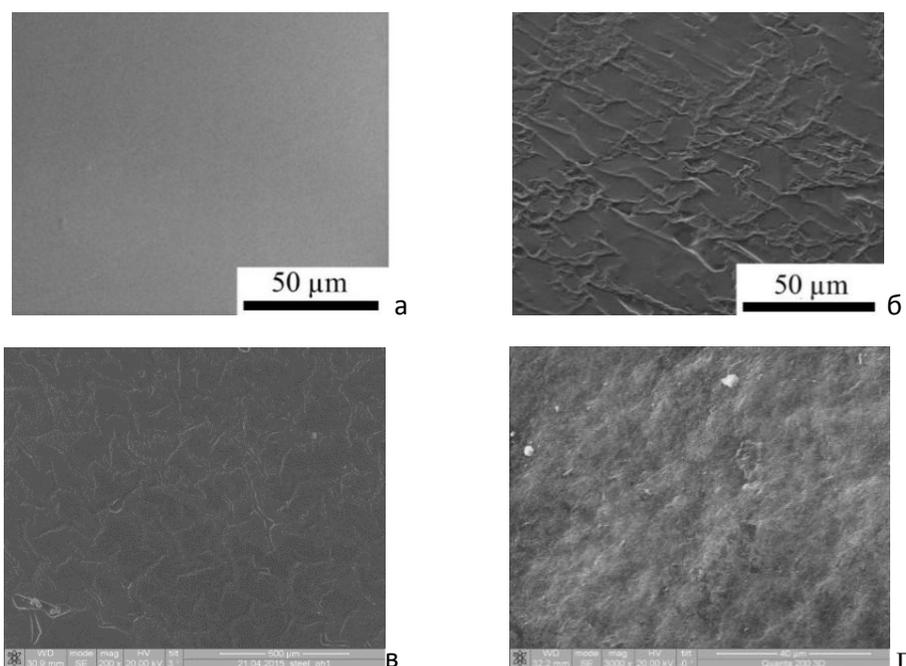


Рис.1. СЭМ изображения поверхностей композитных мембран со стороны ХЗ (а), а также слоя ПЭК после удаления слоя поликислоты: СЭЦ (б) [2], ГУН (в),  $\kappa/\beta$ -КАР (г).

Исследование первавпорационных свойств полученных мембран показало, что все мембраны высоко селективны при разделении смесей этанол - вода, содержащих менее 10 мас. % этанола. Мембрана ХЗ– $\lambda$ -КАР является наиболее селективной в широком диапазоне концентраций разделяемых смесей (содержанию воды в исходной смеси от 5 до 50 мас.% соответствует 99.9–99.8 мас.% воды в пермеате) [4]. Представляется перспективным формирование мультислойных симплексных мембран на микропористых подложках из ароматических полиамидоимидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10536).*

### Литература

1. S. V. Kononova, E. V. Kruchinina, V. A. Petrova, et al. Polyelectrolyte complexes of sulfoethyl cellulose–chitosan: effect of the structure on separation properties of multilayer membranes // Cellulose. 2018. DOI: 10.1007/s10570-018-2050-6
2. Ю. Г. Баклагина, С. В. Кононова, В. А. Петрова и др. Изучение полиэлектrolитного комплекса хитозана с сульфэтилцеллюлозой // Кристаллография. 2013. Т 58, № 2, с. 268; DOI: 10.7868/S0023476113020033
3. В. А. Петрова, А. С. Орехов, С. В. Кононова и др. Получение и анализ структуры мультислойных композитов на основе полиэлектrolитных комплексов // Кристаллография. 2016. Т. 61, № 6, с. 906–914; DOI: 10.7868/S0023476116060114
4. S. V. Kononova, A. V. Volod'ko, V. A. Petrova et al. Pervaporation multilayer membranes based on a polyelectrolyte complex of  $\lambda$ -carrageenan and chitosan // Carbohydrate Polymers. 2018. V. 181, P. 86–92; DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.050

## БАРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИИ

Копылова Л.Е., Свитцов А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

*Larisa.e.kopylova@mail.ru*

Практическая задача создания тонкодисперсных эмульсий, характеризующихся узким распределением капель по размеру, является актуальной для процессов экстракции из низкоконцентрированных по целевому компоненту растворов. Технологическим решением поставленной задачи может быть мембранное эмульгирование.

Мембранное эмульгирование – процесс создания эмульсий, в ходе которого среда, образующая дисперсную фазу, продавливается через мембрану со стороны селективного слоя, а дисперсионная среда прокачивается вдоль мембраны с противоположной стороны. Наиболее подходящими для реализации процесса являются трубчатые керамические мембраны. Качественные характеристики получаемой эмульсии будут определяться плотностями дисперсной фазы и дисперсионной среды, скоростью потока, вязкостью непрерывной фазы, гидравлическим диаметром напорного канала и радиусом пор.

На кинетику процесса экстракции будет оказывать влияние площадь поверхности дисперсной фазы в эмульсии, определяемая через средний диаметр капель, и степень полидисперсности. Управлять этими параметрами можно через величину напряжения сдвига, что является подтверждением перспективности использования трубчатых керамических мембран, в которых при подаче дисперсионной среды внутрь мембраны величина напряжения сдвига одинакова по всей площади мембраны.

Баромембранные технологии также позволяют решить вопрос выделения насыщенного экстрагента. Перспективной технологией является гибридный коалесцентно-мембранный метод. Рассматриваемый метод представляет собой сочетание коалесцентной фильтрации и процесса микрофильтрации на керамических мембранах. Контактная коалесценция реализуется в данном случае на загрузке из волокнистого нетканого материала в непосредственной близости от поверхности мембран. Микрофильтрация на керамических мембранах обеспечивает тонкую доочистку и позволяет интенсифицировать коалесценцию капель на загрузке. Сочетание методов позволяет, во-первых, защитить мембрану от замасливания благодаря предварительному выводу основной части дисперсной фазы, а, во-вторых, позволяет полностью выделить дисперсную фазу. В силу конструктивных решений аппарата, в котором реализуется процесс, можно получать фазу экстрагента, максимально освобожденную от воды.

### Литература

1. Седышева С.А. Мембранное эмульгирование в процессах экстракции / С.А. Седышева, Л.Е. Копылова, А.А. Свитцов // Мембраны и мембранные технологии. 2012, Т.2, №4. С. 260-275.
2. Kopylova L. E. Hybrid technology for separation of oil-in-water emulsions combining coalescing filtration and microfiltration / Kopylova L. E., Kashirin A. O., Svitsov A. A. // Journal of Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. N. 8. P. 585-589.

## РЕКУПЕРАЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ПРЕДПРИЯТИЙ

**Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Бондаренко И.Д. Заболоцкий В.И.**  
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия  
*s\_loza@mail.ru*

В настоящее время одними из наиболее важных экологических проблем являются переработка и утилизация сточных вод металлургических производств, создание бессточных систем водоснабжения. Трудности переработки промышленных сточных вод связаны в первую очередь со значительными объёмами (для производства 1 т продукта около 100-200 м<sup>3</sup> чистой воды, что равно 100-120 м<sup>3</sup>/ч сточных вод на предприятиях по производству никеля, ванадия, хром, кобальт и др.) [1], растущими ежегодно по всему миру, а также высокой концентрацией тяжёлых металлов, кислот, щелочей и других примесей. Сбросы таких сточных вод могут нанести существенный вред экосистеме и жизнедеятельности человека. Поэтому в последние годы особенно актуальными задачами являются улучшение, оптимизация действующих и разрабатывать новые энергоэффективные, экологичные, безреагентные системы очистки и переработки промышленных сточных вод. Применяются различные методы и технологии по переработке, утилизации и извлечению ценных компонентов обратно в производство, однако в основном это традиционные: механические, химические (коагуляция, озонирование, ионный обмен), реагентные методы [2]. К современным методам очистки относятся нанофильтрация, обратный осмос, биохимические методы и электрохимические (электрофлотация, электрокоагуляция, электродиализ). Нами был выбран наиболее актуальный, перспективный и достаточно хорошо изученный электромембранный метод переработки сточных вод (электродиализ) [3, 4].

В настоящей работе мы использовали 5-ти камерный электродиализатор (ЭД) с монополярными гетерогенными ионообменными мембранами(отечественного производства МА-41, МК-40 и ионообменные мембраны Ralex АМН/СМН производства Mega a.s., Чехия) и электродиализатор-синтезатор(ЭДС) на основе выше упомянутых мембран МА-41, МК-40, Ralex АМН/СМН и отечественной биполярной мембраной МБ-3. Объектом исследования нами был выбран раствор, моделирующий сточные воды металлургического предприятия с рН=1,19 (на примере стоков ванадиевого производства, в составе которого следующие компоненты: ванадий, марганец, железо, кальций, сульфат ионы). В процессе электродиализа удалось извлечь 90% серной кислоты из исходного раствора. Обессоленный раствор содержал 1,7 г/л сульфатов, что позволяет использовать его в технических целях. В таблице 1 показаны результаты анализов исходного и полученных растворов после электродиализа.

Таблица 1. Состав растворов после электродиализной переработки

	рН	Электро- проводность, мСм/см	Сухой остаток, г/л	Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л (г/л)	Концентрация SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> моль/л
Исходный раствор	1,19	31,0	36,79	0,13 (12,74)	0,204 (19,60)
Камера концентрирования	0,70	65,8	98,60	0,40 (39,20)	0,526 (50,49)
Камера обессоливания	2,27	2,30	1,36	0,00108 (1,07)	0,0182 (1,75)

Таким образом, электромембранные технологии с биполярными мембранами позволяют достаточно эффективно перерабатывать сточные воды металлургических производств с возвратом ценных компонентов в производство, как с экономической, так и с экологической стороны.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ Госзадание проект 10.3091.2017/ПЧ.*

### **Литература**

1. Большая Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012, 155 с.
2. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015, 114 с.
3. Патент № 2374343 РФ. Способ выделения ванадия из водных натрийсодержащих / Козлов Владиллен Александрович, Карпов Анатолий Александрович, Вдовин Виталий Викторович, Печенкина Анна Аверьяновна; патентообладатель(и): Товарищество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное объединение "Ванадий-катализатор", НПО "ВАК". 2008. Бюл. № 33.
4. V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov, Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis, *Desalination*, 342 (2014) 183–203.

## **ОЧИСТКА ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ В ВАННАХ УЛАВЛИВАНИЯ НА ОПЕРАЦИИ КАДМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ**

**Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**

**Москва, Россия**

*skruglikov@mail.ru*

Электромембранные методы показали свою высокую эффективность для рекуперации ценных и токсичных компонентов промывных вод с целью возвращения их в технологический процесс и создания замкнутых (безотходных) технологических циклов [1-4]. На участках электрохимического кадмирования с этой целью первую промывку деталей, после выгрузки их из ванны кадмирования, проводят в так называемой ванне с непроточной водой – ванне улавливания. В данном докладе обобщены результаты лабораторных экспериментов по извлечению ионов кадмия в виде металлического осадка на катоде. А также данные по эксплуатации этого процесса на ряде московских предприятий, использующих электролиты кадмирования различного состава: цианидные, хлоридно-аммонийные, сульфатно-аммонийные и сернокислые. При работе с цианидными электролитами использовали трехэлектродную схему: два катода, один из которых находился в отдельной камере - погружном электрохимическом модуле (ПЭМе), отделенном от основного объема раствора катионообменной мембраной. В эту камеру мигрировали катионы щелочного металла и образовавшимся раствором корректировали раствор в ванне кадмирования. Анод находился в ванне улавливания на небольшом расстоянии от мембраны. На аноде наряду с выделением кислорода идет процесс электрохимического окисления цианида в карбонат. Третий электрод – катод, расположенный параллельно аноду. На нем осаждаются металлический кадмий. Этот катод периодически на короткое время завешивают на анодную штангу в ванну кадмирования для анодного растворения кадмиевого осадка. В остальных случаях катод находится в ванне улавливания, а анод –

в ПЭМе. При проведении кадмирования в хлоридно-аммонийном электролите в ПЭМе была установлена катионообменная мембрана, препятствующая миграции ионов хлорида в анолит и их последующий разряд на аноде с образованием газообразного хлора. В остальных случаях использовали анионообменную мембрану с целью предотвратить чрезмерное снижение pH промывной воды, отрицательно сказывающееся на катодном выходе по току металлического кадмия.

Результаты лабораторных экспериментов позволили выбрать оптимальные режимы электролиза для всех изученных электролитов и уже в заводских условиях обеспечить стократное снижение выноса ионов кадмия в сточные воды участка кадмирования в кислых электролитах, а для цианидных – тысячекратное снижение их выноса.

### Литература

1. Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2018. Т. 26. № 2. С. 41.
2. Kruglikov S.S., Kruglikova E.S. // Proc. NASF SUR/FIN. 2011, P. 837.
3. S. S. Kruglikov, V. Kolesnikov, V. Brodski, A. Gubin, N. Nekrasova, E. Kruglikova // Galvanotechnik, 2018. V. 109. P. 246. S.S. Kruglikov, N.S. Kolotovkina, T. Ladygina // Proc. NASF SUR/FIN. 2009. P. 28.
4. S.S. Kruglikov, V.A. Kolesnikov, S.O. Varaksin // Proc. NASF SUR/FIN. 2010. P. 278.

### ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА КИСЛОРОДА В РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ КЕРМЕТНЫХ МЕМБРАНАХ $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3 - \alpha\text{-Ag}$

**Кульбакин И.В., Федоров С.В., Лысенков А.С., Белоусов В.В.**

**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,**

**Москва, Россия**

*ivkulbakin@mail.ru*

Одним из важных направлений исследований в области неорганического мембранного материаловедения является разработка новых среднетемпературных (500 - 800 °С) материалов ионно-транспортных мембран, стабильных в процессе длительной ( $\geq 40000$  часов) эксплуатации в устройствах для концентрирования чистого кислорода [1]. Не исключено, что именно керметные мембранные материалы на основе серебра и  $\delta$ -оксида висмута, стабилизированного эрбием, вполне способны стать альтернативой перовскитам на основе кобальто-ферритов бария/стронция, не выдерживающим длительной эксплуатации в среднетемпературной области из-за превращения высокопроводящей кубической в слабопроводящую гексагональную фазу, а также из-за сорбции углекислого и сернистого газа из атмосферы [2]. Однако, существенным недостатком керметов, наблюдающимся из-за разнородности керамической и металлической фаз, является сложность получения высокоплотных материалов на их основе и, как следствие, недостаточная селективность мембран по кислороду. Данная работа направлена на решение проблемы получения высокоплотных керметных материалов и, следовательно, высокоселективных по кислороду мембран на их основе.

Методом горячего одноосного прессования получены высокоплотные керметные мембранные материалы  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3 - \alpha\text{-Ag}$  с общей пористостью менее 1%. Для их лучшего компактирования, в качестве пластификатора и модификатора поверхности, вводилась добавка расплавленного индия, который впоследствии, в соответствии с фазовой диаграммой состояния системы Ag – In, затвердевал с формированием  $\alpha\text{-Ag}$ . Изучена микроструктура данных керметов до и после длительной эксплуатации и показано сохранение связной матрицы серебра в объеме материала, что также

подтверждается стабильностью транспортных характеристик (проводимости, числа переноса ионов кислорода и коэффициента проницаемости по кислороду) мембран на их основе. Установлены кинетические закономерности переноса кислорода через керметную мембрану  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3 - 26 \text{ мас.}\% \text{ Ag} - 4 \text{ мас.}\% \text{ In}$  и показано, что при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и отношении парциальных давлений кислорода  $\sim 20$  режим переноса кислорода изменяется с диффузионного на кинетический при характеристической толщине, равной  $1,7 \text{ мм}$ . Показано, что при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  мембранный материал на основе  $\text{Bi}_{1,6}\text{Er}_{0,4}\text{O}_3 - 26 \text{ мас.}\% \text{ Ag} - 4 \text{ мас.}\% \text{ In}$  обладает коэффициентом проницаемости по кислороду  $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/см/с}$ , а его селективность по кислороду (к азоту) составляет  $> 30$ , что говорит о перспективе его использования в процессах концентрирования кислорода из воздуха.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-08-01079-а «Реакционно-затвердевающие керметные мембраны для высокоселективного концентрирования кислорода».*

### Литература

1. Zhang C., Sunarso J., Liu S. Designing  $\text{CO}_2$ -resistant oxygen-selective mixed ionic–electronic conducting membranes: guidelines, recent advances, and forward directions // Chem. Soc. Rev., 2017, Vol. 46, P. 2941-3005.
2. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. Berlin: Springer, 2017, 367 p.

## ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СРЕД

Пулялина А.Ю.<sup>1</sup>, Тойкка А.М., Полоцкая Г.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
*a.pulyalina@spbu.ru*

В настоящее время одной из приоритетных задач промышленности является переход на более энерго- и ресурсосберегающие технологии, в том числе мембранные методы разделения. Мембранные процессы позволяют эффективно разделять, очищать и концентрировать жидкие и газовые среды при минимальных экономических затратах и путем внедрения компактного и легко масштабируемого оборудования. Однако ассортимент доступных промышленных мембран ограничен, поэтому поиск и исследование новых материалов является приоритетной задачей.

Модификация полимеров неорганическими наночастицами является эффективным способом создания мембран с улучшенными транспортными свойствами. Углеродные наночастицы, такие как углеродные нанотрубки, фуллерены, графен и их производные широко зарекомендовали себя в качестве модификаторов. Разработка новых углеродных наполнителей с модифицированной поверхностью позволяет добиться большего взаимодействия между неорганическими частицами и полимерами, а также создать более равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице.

В данной работе объектами исследования являлись новые гибридные мембраны на основе промышленных полимеров, модифицированных углеродными модификаторами различной природы: звездообразными макромолекулами с неорганическим центром и лучами различной природы, а также наноалмазами, полученными в ходе детонационного синтеза (Рис. 1).

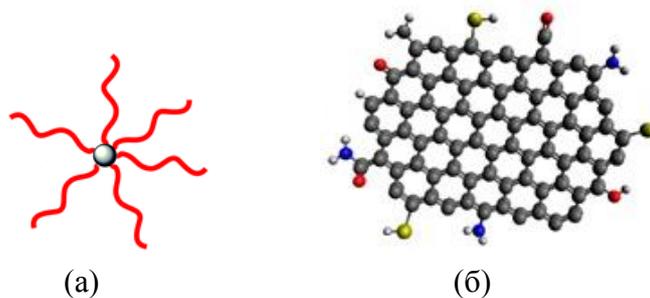


Рис. 1. Схема звездообразных макромолекул (а) и наноалмазов (б).

В ходе исследования были детально изучены структура и физические параметры мембран. Разделительные свойства были проанализованы при проведении диффузионных мембранных методов, а именно разделения смесей газов, имеющих промышленное назначение, а также в процессах выделения жидкостей методом первапорации (или испарения через мембрану). Особое внимание было уделено оценке процессов сорбции и диффузии газов и жидкостей через матрицу гибридных мембран. Показано, что внедрение модификаторов способствует изменению морфологии, термомеханических параметров, степени упаковки макромолекул, а также характера поверхности мембран. С увеличением содержания обоих типов модификаторов в полимерной матрице эффективность разделения выбранных смесей (таких как разделение смесей кислород/азот, водород/метан, органический растворитель и примесный компонент) возрастает. Таким образом, включение звездообразных макромолекул, а также наноалмазов положительно влияет на транспортные свойства мембран, улучшая основные параметры разделения.

#### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01203. При проведении исследования было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ СТОКОВ АЭС МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

**Свитцов А.А.<sup>1</sup>, Салтыков Б.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

<sup>2</sup> **НИУ «Московский энергетический университет», Москва, Россия  
*tecoas@yandex.ru***

На всех атомных электростанциях РФ внедряется мембранно-сорбционная технология дезактивации накопившихся жидких радиоактивных отходов – кубовых остатков [1]. На АЭС с ВВЭР солевой состав таких отходов – нитраты и бораты натрия. Водные растворы этих солей после дезактивации представляют собой очень низко активные отходы (ОНАО), что закрывает для них утилизацию в виде обычных промышленных отходов.

В то же время эти стоки содержат ценные химические реагенты, из которых, собственно, они и образуются – NaOH, HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. В докладе содержится описание

разрабатываемой нами технологии выделения из смеси чистых исходных реагентов, которые могут быть повторно и многократно использованы на АЭС [2].

Для решения этой задачи нами выбран модифицированный электромембранный метод – электродиализ с биполярными мембранами. Биполярная мембрана (БМ) представляет две соединенные вместе катионо- (КМ) и анионообменные мембраны (АМ). Собранные по схеме трехкамерного аппарата мембраны в следующей последовательности «-БМ-КМ-АМ-БМ-» обеспечивает разделение исходной смеси на щелочь NaOH (в камере БМ-КМ), на азотную кислоты (в камере АМ-БМ) и на борные соединения (в камере КМ-АМ, куда и подается исходная смесь). Это объясняется тем, что на достаточно широком диапазоне рН (от 7,0 до 10,0) борные соединения сохраняют изоэлектрические свойства, т.е. очень слабо диссоциируют. Их электронейтральные молекулы через ионообменные мембраны не переносятся. Функция биполярных мембран в этом процесса – генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  за счет электролизного разложения воды, что и обеспечивает получение кислоты и щелочи в боковых камерах.

В докладе показано, что в одностадийном процессе из исходного раствора с концентрацией 70-80 г/л можно получить 3,5%-ный раствор  $HNO_3$ , 6%-ный раствор NaOH и достаточно чистый раствор борных соединений с остаточным содержанием  $NaNO_3$  не более 1г/л. Метод ЭДБМ может быть полезен также для многочисленных случаев безреагентного изменения кислотности и щелочности растворов как в трехкамерных, так и в двухкамерных схемах.

#### Литература

1. Дмитриев С.А., Савкин А.Е. Обращение с кубовыми остатками АЭС. // Атомная энергия. – 2012. Т.24, №4. С. 365-367.
2. Егоров Е.Н., Свитцов А.А., Дудник С.Н., Демкин В.И. Фракционирование многокомпонентных растворов методом электродиализа с биполярными мембранами. // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. Т. 2. №3. С.198-208.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

**Слепцов В.В., Савкин А.В., Бердник В.И., Кукушкин Д.У., Дителева А.О.**  
**Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия**  
*savkin@mati.ru*

Разработка технологии формирования порового пространства материалов с высокоразвитой поверхностью является актуальной и своевременной задачей для мобильной энергетики, электроники, транспорта и приборостроения. Для решения поставленной задачи в работе исследовали процесс электрофорез нанокластеров металла на пористый материал на основе углерода (ткань типа Бусофит) Для получения нанокластеров металла был использован электроимпульсный метод эрозии исходных материалов в жидком диэлектрике. Отличительной особенностью разрабатываемого метода является синтез наночастиц в условиях значительного перенапряжения на электродах электроимпульсной системы. Для создания перенапряжения в электрическую схему добавлен еще один коммутационный элемент, который коммутирует заряженный до высокого напряжения конденсатор с разрядным

промежутком.[1,2] Полученные наночастицы серебра имели кристаллическую структуру, сферическую форму и довольно узкое распределение по размерам. (5-40нм с резким максимумом при10-20нм) (Рис.1.)

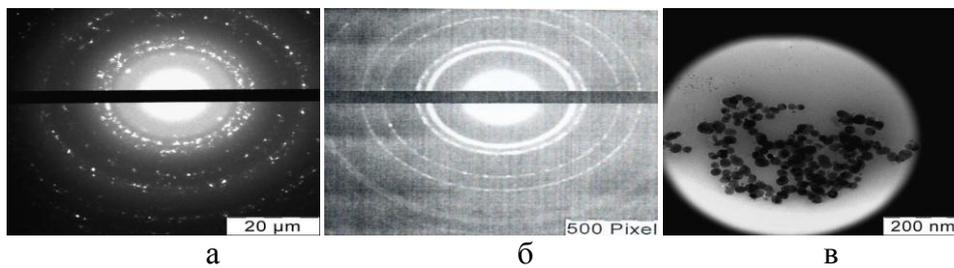


Рис. 1. Электронограмма наночастиц серебра (а) и кристаллического серебра (б) и фотографии наночастиц серебра на электронном микроскопе (в)

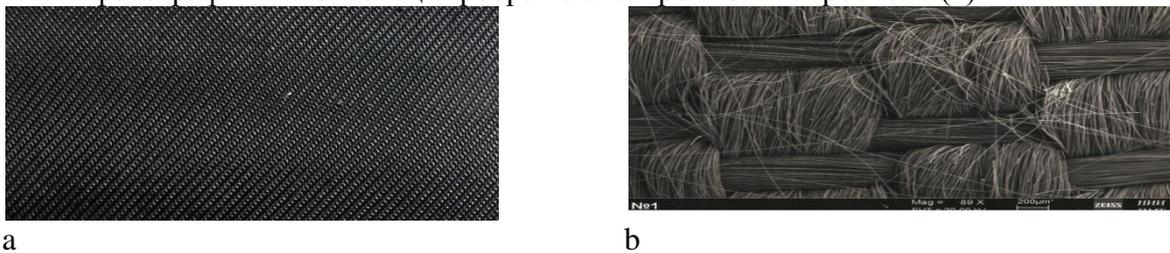


Рис. 2. Фотография исходного бусофита (а) и снимок с увеличением (б).

Для металлизации бусофита нанокластерами металлов методом электрофореза был разработан экспериментальный лабораторный реактор [3]. Бусофит (Рис.2.) помещался между электродами, после чего реактор заполнялся жидкостью с нанокластерами серебра или никеля и подключался к источнику питания переменного тока напряжением 40 В. На рисунке 3 представлены снимки металлизированных волокон бусофита, полученные с помощью электронного микроскопа. Как видно, никель осаждается на бусофит тонким слоем, а серебро на поверхности бусофита формируется в виде крупных наночастиц и кристаллитов, рзвивая поверхность волокна.

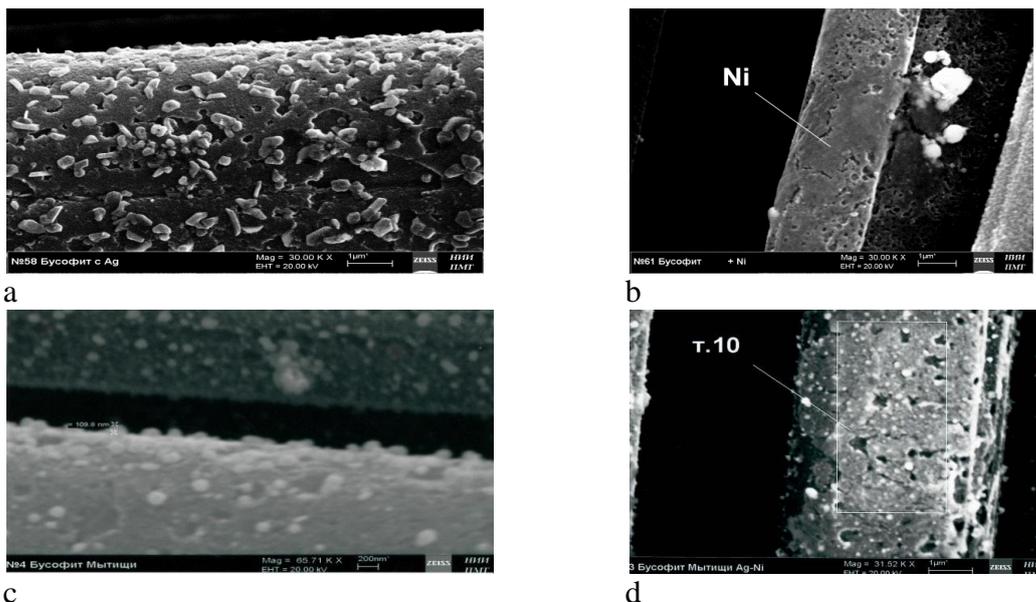


Рис.3. Нить бусофита металлизированная серебром (а), никелем (б), серебром по никелю (с, d).

Показана возможность наноструктурирования порового пространства пористых материалов нанокластерами металлов методом электрофореза.

#### **Благодарность**

Эта работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение №14.577.21.0275 (RFMEFI57717X0275).

#### **Литература**

1. Слепцов В.В, Тянгинский А.Ю., Трепов Д.А., Церулев М.В Электроимпульсные методы формирования нанокластерного серебра в жидкой среде./ Микросистемная техника, 2008, №11, с.40-41.
2. Слепцов В.В., Савкин А.В., Бердник В.И., Кукушкин Д.У., Дителева А.О. Исследование процесса синтеза наночастиц методом электрической эрозии в условиях перенапряжения разрядного промежутка // Нанотехнологии: разработка, применение - XXI век, 2018, т. 10, № 2, с. 33-37.
3. Трофимов В.В., Кукушкин Д.Ю., Васильев А.М., Слепцов В.В. Технология модификации суперпористого углеродного материала нанокластерами металлов электрофоретическим методом // Нанотехнологии: разработка, применение - XXI век, 2016, т. 8, № 1, с. 39-43.

### **АРМИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ В МЕТОДАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

**Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Шкинев В.М.**

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия**  
*da.trof@yandex.ru*

Трековые мембраны отличаются целым рядом положительных свойств. Они инертны, слабо сорбируют концентрируемые компоненты проб, имеют поры известного размера. Недостатком данного типа мембран является относительно небольшая производительность. Одним из способов получения высокопроизводительных трековых мембран (ТМ) является увеличение их порозности, а именно увеличения числа пор на единицу поверхности, однако при этом теряются прочностные свойства мембран. Решением данной проблемы может служить армирование поверхности нетканым материалом, при этом мы получаем механически прочные, высокопроизводительные и селективные мембраны.

В качестве армирующих подложек были использованы нетканые материалы из полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с плотностью 20, 40 или 80 г/м<sup>2</sup> с нанесенной капельным способом клеевой массой. Соединение ТМ и армирующих подложек осуществляли методом термического ламинирования при температуре 90<sup>0</sup>С. Гидродинамические испытания композитных фильтрующих элементов с различными диаметрами пор показали, что после армирования ТМ практически не изменяли эксплуатационных свойств. Прочностные показатели (напряжение на разрыв) мембран после армирования возросли в среднем на порядок. Установлено, что более целесообразно в качестве армирующего материала использовать нетканый ПЭТФ, так как поверхность армированных мембран не претерпевает сжатия и коробления, связанного с термоусадкой материалов.

Таблица 1. Основные эксплуатационные параметры композитных фильтров

№	Диаметр пор, мкм	Параметры		
		Производительность мл/мин×см <sup>2</sup> ×атм	Селективность по латексам, %	Прочность на разрыв, МПа
1	8	9000-10000	96	145
2	5	2800-3000	96	150
3	3	1200-1300	97	140
4	1	60-70	98	150
5	0.4	25-30	98	140
6	0.2	8-12	100	160
7	0.1	3-5	100	160
8	0.05	0.8-1.4	97	160

Впервые для изучения распределения металлов между частицами различного размера применены армированные трековые мембраны. Исследована работоспособность армированных мембран в процессах фракционирования реальных объектов на примере природных вод рек Иртыша и Оби, озер Кольского полуострова. Распределение металлов между различными размерными фракциями компонентов вод с использованием армированных мембран изучали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что формы существования металлов в водах, в частности, рек Обь и Иртыш значительно различаются.

*Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФ (проект No 18-17-00184).*

## МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

**Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*farelena@rambler.ru***

Мембранные методы широко применяются для решения задач очистки и обессоливания природных, промышленных и сточных вод, содержащих неорганические примеси. Сложнее дело обстоит с технологическими растворами и сточными водами, содержащими органические компоненты.

Приведем некоторые примеры мембранной технологии разделения органических сред:

### **Очистка и извлечение лактата аммония**

Лактат аммония является сырьем для дальнейшего синтеза биоразлагаемого полимера – полилактида. Упрощенная схема процесса очистки лактата аммония представлена на рисунке 1.

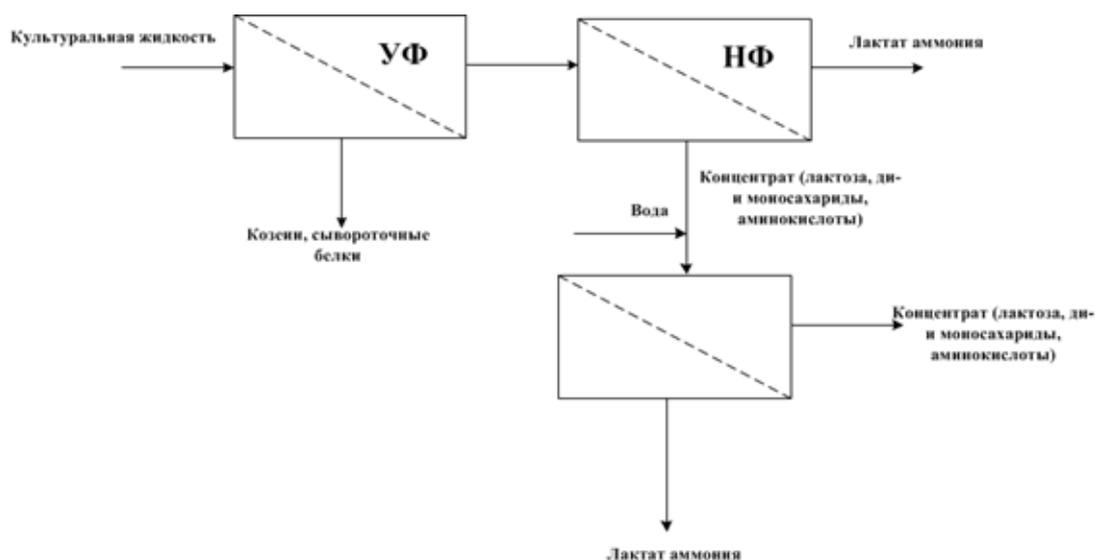


Рис. 1. Блок-схема очистки и извлечения лактата аммония

На первой стадии происходит отделение от культуральной жидкости казеина и сывороточных белков ультрафильтрацией. Данная стадия довольно полно исследована и широко применяется для решения подобных задач.

На второй стадии происходит отделение лактозы и других ди- и моносахаров, а также аминокислот методом нанофильтрации. При проведении НФ очистки мембрана должна быть неселективной (или малоселективной) по лактату аммония, поскольку целевым потоком является пермеат. В то же время, она должна обеспечивать высокие степени очистки по высокомолекулярным примесям.

Нами проведено изучение влияния типа мембранного модуля (нанофильтрационного, обратноосмотического) и технологических параметров процесса разделения (давление, температура, кратность отбора и пр.) на степень извлечения лактата аммония при одновременной его очистки от побочных продуктов ферментации и других примесей.

#### **Очистка картофельного сока – отхода производства крахмала**

Клеточный сок, получаемый на картофелекрахмальных заводах, является неиспользованным побочным продуктом, т.к. в связи с отсутствием утилизационных цехов для переработки отходов, рационально используется только их небольшая часть, в основном для кормовых целей. При переработке 1 т картофеля, в зависимости от применяемой технологии, получают от 0,7 до 4,2 м<sup>3</sup> картофельного сока с массовой долей сухих веществ 4 - 6%, подробный состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1. Основные компоненты картофельного сока

Основные компоненты картофельного сока	Массовая доля (средние показатели), %
Протеины (N x 6,25)	26,8
Сахара	15,8
Органические кислоты, в том числе	13,2
хлорогеновая кислота	0,4
кофеиновая кислота	0,1
Аминокислоты и амиды (N x 5,13)	9,6
Пептиды (N x 6,25)	4,4
Липиды	2,2
Другие азотистые вещества	1,8

Задачей очистки является получение воды технического качества, которая будет возвращена в производство на стадию мойки клубней.

Разрабатываемая система очистки включает в себя стадию механической фильтрации для удаления грубодисперсных примесей, удаление растворенных органических соединений ультрафильтрацией и конечное обессоливание нанофильтрацией.

Проведенные опыты позволяют выбрать как саму ультрафильтрационную (УФ) мембрану с оптимальной величиной «отсечки» по молекулярной массе, так и оптимальный фильтроцикл работы стадии УФ, т.е. периодичность и длительность стадий фильтрования-обратной промывки-химической мойки.

Также необходимо учитывать характеристики самой мембраны: материал, из которого она изготовлена, и величину «отсечки» по молекулярной массе. Мембрана должна обладать максимальной удельной производительностью при селективности, позволяющей решить задачу разделения.

#### **Очистка раствора лигносульфонатов от низкомолекулярных примесей.**

Задача - очистка высококонцентрированных (до 50 % масс.) высокомолекулярных лигносульфонатов от низкомолекулярных органических и неорганических соединений.

Решение – применение ультрафильтрации, работающей в режиме диафильтрации. Целевой компонент остается в концентрате, при этом от ступени к ступени, он очищается от низкомолекулярных примесей.

В результате экспериментов определили тип мембраны, кратность проведения диафильтрации, технологические параметры работы установки: рабочее давление, температура и пр.

Таким образом, применение мембранных методов при грамотной научной проработке и инженерно-техническом оформлении является эффективным и перспективным решением многих задач разделения, очистки и концентрирования органических систем.

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТА ИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА ИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

**Шаманин И.В.<sup>1</sup>, Казарян М.А.<sup>2</sup>, Тимченко С.Н.<sup>1</sup>, Бутов В.Г.<sup>1</sup>, Ушаков И.А.<sup>1</sup>,  
Головков Н.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Томск, Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия  
*matay2008@bk.ru*

Ранее обнаруженный эффект электроиндуцированного дрейфа гидратированных ионов [1], применяющийся для разделения ионов в водных растворах, требует математического описания протекающих в нем процессов. Для описания процессов использовался упрощенный случай, при котором рассматривался одиночный гидратированный катион находящийся под действием ассиметричного электрического поля. Кроме того, рассматривали гидратированный катион находящийся под действием поля в виде диполя. Считали что диполь может отклоняться от направления электрического поля на малые углы  $\alpha$ . Напряженность электрического поля  $E(r,t)$  в которой находился гидратированный катион записывался для одномерной цилиндрической системы следующим образом:

$$E(r, t) = \begin{cases} U_0 \cdot \sin(\Omega \cdot t), & 2 \cdot \pi \cdot n \leq t < \pi \cdot (2 \cdot n + 1) \\ 0, & \pi \cdot (2 \cdot n + 1) \leq t < 2 \cdot \pi \cdot (n + 1) \end{cases} \cdot \frac{1}{r}, \quad R_2 \leq r < R_3$$

$$\frac{\varepsilon_2 \cdot \ln \frac{R_2}{R_1} + \ln \frac{R_3}{R_2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} \cdot \ln \frac{R_4}{R_3}}{\varepsilon_1 \cdot \ln \frac{R_2}{R_1} + \ln \frac{R_3}{R_2} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} \cdot \ln \frac{R_4}{R_3}}$$

где,  $U_0$  – амплитуда внешнего электрического поля, подаваемого на изолированные электроды;  $\Omega$  – циклическая частота внешнего электрического поля;  $n = 0, 1, 2, \dots$   $r$  – координата по радиусу;  $t$  – время;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  – диэлектрические постоянные первого изолятора, раствора, второго изолятора соответственно;  $R_1, R_2, R_3, R_4$  – границы первого изолятора, граница раствора около первого изолятора, граница раствора около второго изолятора, граница второго изолятора соответственно.

Уравнение движения гидратированного катиона под действием переменного электрического поля:

$$\begin{cases} m \cdot \frac{d^2 r_{rot}}{dt^2} = q \cdot r_{rad}(t) \cdot \frac{dE(r_{rot}, t)}{dr_{rot}} \cdot \alpha \\ \frac{d^2 r_{rad}(t)}{dt^2} = -\omega_{рез}^2 \cdot r_{rad}(t) + \frac{q \cdot E(r, t)}{m_+ + m_-} \end{cases}$$

$r_{rot}, r_{rad}$  – смещение вызванное вращением и смещением диполя соответственно;  $m$  – приведенная масса,  $m_+, m_-$  – масса положительной и отрицательной частей диполя,  $\omega_{рез}^2$  – резонансная частота.

#### Литература

1. Shamanin I V, Kazaryan M A, Timchenko S N and Ushakov I A. Mechanistic models of the ion-solvation shell system // В. Lebedev Phys. Inst, 2017, Vol 44, pp 254-257.

## MICROFILTRATION OF NATURAL WATERS AND WASTEWATERS WITH THE HELP OF ION TRACK-ETCHED MEMBRANES IN CUBA

**Montalvan A.<sup>1</sup>, Kochnev Y.K.<sup>2</sup>, San Anastacio I.<sup>3</sup>, Brigido O.<sup>1</sup>; Fernandez V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Center of Environmental Engineering, Camagüey, Cuba

<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation

<sup>3</sup>University of Camagüey, Cuba

montalvan46@gmail.com

Membrane technology has great significance for sustainable water management [1]. Ion track-etched membranes are characterized by high selectivity and low productivity [2]. The purpose of this work was to evaluate the effect of microfiltration process, using ion track-etched membranes, on the composition of natural waters and wastewaters, typical of Camagüey province in Cuba.

Composite water samples were taken as following: groundwater sampling - well in the city of Camagüey; river water sampling - river “Hatibonico”; wastewater sampling - brewery “Tinima”. Microfiltration was carried out using filter elements, based on PEN ion track-etched membranes. Pore diameter – 0.2  $\mu\text{m}$ ; filtration area – 176  $\text{cm}^2$ ; working pressure - gravity ( $\Delta h = 1.1$  m;  $\Delta P = 10790$  Pa). Using standardized methods, 10 parameters in natural waters and six parameters in wastewaters were analyzed.

Microfiltration of groundwaters did not significantly change their composition (Table 1). There is only a slight statistically significant increase in total hardness, pH and electrical conductivity in filtered groundwater, compared with the corresponding values for raw groundwater.

Table 1. Changes in the composition of groundwaters

Parameter	Unit	Groundwaters	
		Raw	Filtered
Nitrites	mg/L	< 0.006	< 0.006
Nitrates	mg/L	9.94 ± 0.45	9.10 ± 0.44
Orthophosphates	mg/L	< 0.015	< 0.015
Total hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	271.9 ± 6.0	287.4 ± 6.3
Chlorides	mg/L	65.0 ± 7.7	65.7 ± 7.7
Total solids	mg/L	550.0 ± 0.17	550.0 ± 0.17
Total suspended solids	mg/L	< 2.8	< 2.8
Turbidity	NTU	< 0.01	< 0.01
pH	U	6.78	6.87
Electrical conductivity	µS/cm	804.00 ± 0.48	805.00 ± 0.48

Microfiltration significantly changed the composition of river waters and the following removal efficiencies were achieved: nitrites - 96%, turbidity - 95%, nitrates - 87%, total suspended solids - 61% (Table 2).

Table 2. Changes in the composition of river waters

Parameter	Unit	River waters	
		Raw	Filtered
Nitrites	mg/L	5.71 ± 0.20	0.222 ± 0.008
Nitrates	mg/L	10.87 ± 0.46	1.391 ± 0.088
Orthophosphates	mg/L	2.329 ± 0.056	2.232 ± 0.054
Total hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	345.6 ± 7.6	349.5 ± 7.7
Chlorides	mg/L	45.4 ± 5.4	41.9 ± 4.9
Total solids	mg/L	575.00 ± 0.17	573.00 ± 0.17
Total suspended solids	mg/L	16.75 ± 0.26	6.50 ± 0.37
Turbidity	NTU	31.7	1.62
pH	U	7.23	7.60
Electrical conductivity	µS/cm	775.00 ± 0.47	781.00 ± 0.47

Concerning wastewaters, microfiltration also significantly changed their composition, with the achievement of the following removal efficiencies: settled solids - 99%, BOD<sub>5</sub> - 28%, total solids - 24% (Table 3).

Table 3. Changes in the composition of wastewaters

Parameter	Unit	Wastewaters	
		Raw	Filtered
BOD <sub>5</sub>	mg/L	680 ± 80	490 ± 60
COD	mg/L	1000 ± 100	1000 ± 100
pH	U	9.8 ± 0.1	9.8 ± 0.1
Electrical conductivity	µS/cm	1080 ± 40	1070 ± 40
Total solids	mg/L	2500 ± 200	1900 ± 200
Settled solids	mL/L	12 ± 1	< 0.1

Sieve mechanism in the filtration process, apparently, is the main reason causing changes in the composition of analyzed waters. The reduction in nitrite and nitrate levels cannot be explained by this mechanism; therefore, further studies are needed.

Microfiltration is effective to remove suspended substances and, therefore, to reduce the degree of contamination of both river waters and wastewaters.

### References

1. Encyclopedia of Membrane Science and Technology (EMST). Editors in chief: Erick Hoek & Volodimir Tarabara. Ed. John Wiley and Sons. 2013. 2263 p.
2. Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Структурные и физико-химические свойства тонких пленок диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного напыления, на поверхности трековых мембран//Мембраны и мембранные технологии. 2015. том 5. с. 243-253.

\*

### НОВЫЙ СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

Анохина Т.С.<sup>1</sup>, Балынин А.В.<sup>2</sup>, Игнатенко В.И.<sup>1</sup>, Костюк А.В.<sup>1</sup>, Бахтин Д.С.<sup>1</sup>,  
Ильин С.О.<sup>1</sup>, Антонов С.В.<sup>1</sup>, Волков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия  
*all3316@outlook.com*

Мембранные методы разделения жидких сред обладают существенными достоинствами, в первую очередь более высокой энергоэффективностью, по сравнению с традиционными подходами, как, например, дистилляция, за счет отсутствия фазовых переходов при разделении, меньших массогабаритных характеристик, простоты оборудования и масштабирования производства. Одним из широко применяемых мембранных методов является микрофльтрация - это баромембранный процесс разделения, фракционирования и концентрирования веществ. Данный подход используют в фармацевтической, пищевой, нефтехимической промышленности, а также для подготовки как промышленных, так и бытовых сточных вод. С помощью микрофльтрации выделяют частицы с размером от 0,1 до 1 мкм. Для изготовления микрофльтрационных мембран используют как гидрофобные, так гидрофильные полимеры: политетрафторэтилен (ПТФЭ), поли (винилиденфторид) (ПВДФ), полипропилен (ПП), эфиры целлюлозы, поликарбонат (ПК), полисульфон / поли (эфирсульфон) (ПСФ/ ПЭС), полиимид (ПИ) и т.д.. Из таких полимеров мембраны получают спеканием, трек-травлением, растяжением или методом инверсии фаз [1].

Еще одним подходом по изготовлению пористых микрофльтрационных мембран может быть экстракция одного полимера из матрицы другого. Целью данной работы было исследование морфологии и фльтрационных свойств мембран, полученных таким способом. В работе в качестве модельной системы используется смесь поли[4-метил-2-пентен]а (ПМП) и полиизобутилена (ПИБ). ПМП и ПИБ смешивали в соотношениях 55/45, 60/40, 65/35, 75/25, 85/15 и 95/5 мас.%/мас.% в течение часа при температуре 240°C и скорости вращения роторов 30 об/мин, после чего мембраны формовали на ламинаторе. Отмывку приготовленных пленок ПМП/ПИБ осуществляли в гептане.

Микрофотографии СЭМ показали, что с уменьшением содержания ПИБ в формовочной смеси, пористость отмытых ПМП мембран снижается (Рис. 1).

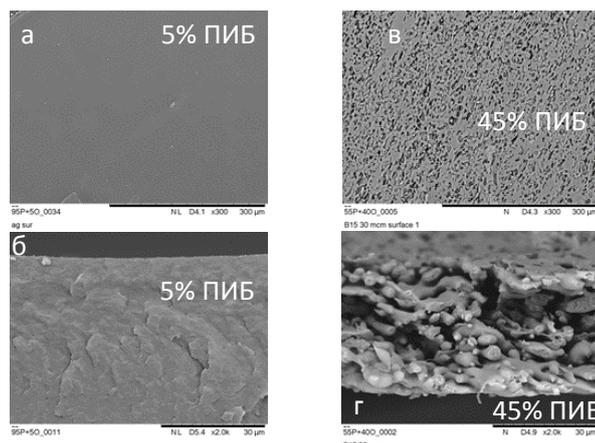


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ ПМП мембран, полученных из смеси ПМП/ПИБ с соотношением 95/5 мас.%/мас.% и 55/45 мас.%/мас.%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-6642.2018.8.*

### Литература

1. Cassano A., A. Basile, Membranes for industrial microfiltration and ultrafiltration // Woodhead Publishing Limited, 2011, P. 647 – 679

## ПЕРЕРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ, НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

**Бланко-Педрехон А.М., Каграманов Г.Г., Шибанов И.В.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
kadri@muctr.ru**

Выбор способа очистки сточных вод различных нефтехимических производств основывается на физико-химических свойствах загрязняющих веществ, основными из которых являются нефтепродукты, сероводород и сульфиды, взвешенные вещества, тяжёлые металлы, а также повышенное солесодержание. Так, взвешенные вещества характеризуются размером, плотностью, поверхностным зарядом. Нефть может быть свободной, растворенной и эмульсифицированной.

Если физические свойства загрязняющих веществ сильно отличаются от физических свойств среды (воды), то их легко можно удалить физическими методами (фильтрация, отстаивание, центрифугирование). Аналогично для химических методов – добавление реагентов, например, коагулянтов, целесообразно при различных химических свойствах среды и присутствующих в ней веществах. Кроме того, при выборе того или иного метода очистки необходимо учитывать экономические показатели.

Для удаления вышеперечисленных загрязняющих веществ традиционно используют механические (отстаивание, фильтрация) и физико-химические методы (флотация, коагуляция). Альтернативным методом может стать мембранная технология, использования процессов микро и ультрафильтрации, обратного осмоса. Для мембран не требуется высоких давлений, большого расхода реагентов, мембранное оборудование характеризуется меньшими массогабаритными характеристиками, кроме того мембраны обладают высокой селективностью, степень очистки превышает 99%. Но для качественной их работы требуется процесс предочистки для удаления крупных взвесей, исключения зарастания поверхности мембран частицами нефти.

Перспективным способом удаления сероводорода и сульфидов является каталитическое жидкофазное окисление серосодержащих соединений кислородом воздуха. Каталитическое окисление сульфидов может идти вплоть до сульфатов, однако, в проведенных исследованиях реакция контролируется до образования коллоидной серы.

Базируясь на полученных экспериментальных данных, был разработан состав катализатора на основе солей железа, применение которого позволило сократить время полного окисления (время пребывания) в 3-4 раза, что приводит к значительному уменьшению размеров реакционной аппаратуры.

Удаление эмульсированной нефти проводилось с использованием УФ мембран с предварительной коагуляцией. Был определен оптимальный коагулянт и его удельный расход: хлорид железа (III), 1 мг-экв/л. При этом содержание нефтепродуктов снижалось с 400 мг/л до 0,05 мг/л, что полностью соответствует требованиям ПДК.

Оптимальный вариант технологии очистки ПДВ (табл. 1) от нефтепродуктов должен включать стадии: удаления высокодисперсных механических примесей и свободной нефти; удаление сероводорода и сульфидов, стадию ультрафильтрации для удаления следов коагулянта и контрольная доочистка на сорбционных фильтрах, стадию обратного осмоса и ионного обмена.

Таблица 1. Показатели качества очищенной воды

Показатели	До очистки	После очистки
Сероводород, мг/л	400	следы
Нефтепродукты, мг/л	60	1,0-1,3
Возвешенные вещества, мг/л	60	1,0

## **ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТОМ, КАК МОДЕЛЬ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН**

**Волощук Д.С, Королёва М.Ю, Юртов Е.В.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**

**Москва, Россия**

*deni2896@yandex.ru*

Эмульсии Пикеринга представляют собой эмульсии, стабилизированные микро- или наночастицами. Для лучшей стабилизации частицы часто модифицируют ПАВ. Однако наибольший интерес представляют эмульсии, стабилизированные только частицами, особенно, если планируется их использование для медицинских целей [1, 2]. В таких эмульсиях слой адсорбированных частиц представляет собой полупроницаемую мембрану, через которую могут диффундировать растворенные в каплях лекарственные соединения, что обеспечивает их пролонгированное действие.

В данной работе исследовались эмульсии М/В, стабилизированные наночастицами гидроксиапатита [3]. На рис. 1а представлено распределение наночастиц по размерам, средний диаметр наночастиц был равен ~80 нм.

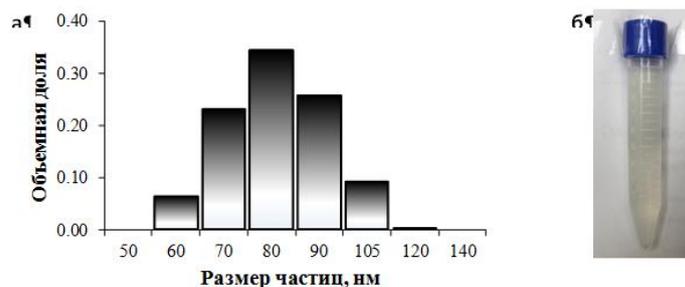


Рис. 1. Распределение наночастиц гидроксиапатита по размерам (а) и фотография эмульсии, стабилизированной 2 мас.% гидроксиапатита (б)

Объемная доля дисперсной фазы в эмульсии составляла 0,5. Данная эмульсия имела полупрозрачный вид (рис. 1б) и была устойчивой в течение нескольких месяцев.

Капли масла в эмульсии были стабилизированы тонкой полупроницаемой пленкой из адсорбированных наночастиц гидроксиапатита. Благодаря этому эмульсия была устойчивой к коалесценции и седиментации в течение длительного времени.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ - грант 10.4650.2017/6.7 и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 16-03-00658.*

#### Литература

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies, 2016, Vol. 2, p. 233-239.
2. Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В. Стабилизация прямых эмульсий наночастицами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  // Коллоид. ж., 2018, Т. 80, № 3, с. 300-307.
3. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Ж. неорг. химии, 2016, Т. 61, № 6, с. 710-716.

### ПРИВИТЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛПЕНТЕНА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

**Голубенко Д.В.<sup>1,2</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*golubenkodaniel@yandex.ru*

Ионообменные мембраны представляют собой полиэлектролиты в форме тонких плёнок, которые используют во многих электромембранных технологиях, например, электродиализе, электродеионизации, топливных элементах [1]. Радиационно-прививочная полимеризация мономеров на полимерные плёнки является перспективным методом получения ионообменных мембран, позволяющим максимально упростить этап формирования формы [2]. Ранее нами было показано [3] что вместо рентгеновского излучения для активации полимерной плёнки-основы можно использовать более доступное УФ-излучение при использовании, например, полиметилпентена. Дальнейшая прививка на облучённые плёнки полистирола и

внедрение ионогенных групп позволяет получать анионо- и катионообменные мембраны, обладающие высокими транспортными характеристиками [4]. В данной работе будут рассмотрены влияние состава привитого сополимера полистирола и полиметилпентена, а также методики его функционализации на ключевые транспортные свойства ионообменных мембран.

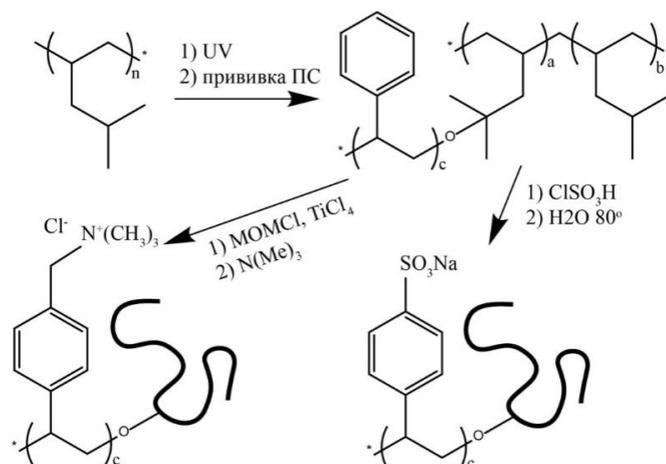


Рис. 1. Схема синтеза катионо- и анионообменных мембран

Схема синтеза мембран представлена на Рис. 1. Варьируя содержание стирола в привитом сополимере от 23 до 53 масс.% и степени сшивки от 0 до 5 мол.% (доля дивинилбензола от добавленного стирола) можно изменять ионную проводимость и селективность мембран в широком диапазоне значений [4]. Чем меньше содержание стирола и чем больше степень сшивки, тем выше селективность и тем ниже ионная проводимость мембран. Данная закономерность объясняется изменением степени набухания мембраны. Чем больше степень набухания полиэлектролита в мембране, тем больше размер проводящих каналов. С одной стороны, коионы слабее взаимодействуют с заряженными стенками каналов и проходят через мембрану, что понижает значения чисел переноса. С другой стороны большие каналы и высокая степень гидратации ионов обеспечивает высокую ионную проводимость мембран.

Таким образом, гидрофобный полиметилпентен и ковалентная сшивка полимерных цепей, ограничивая набухание функционализированного полистирола в воде, влияют на транспортные свойства материала. Для полученных мембран характерна высокая ионная проводимость при достаточно высокой селективности. При тех же числах переноса катионов значения ионной проводимости больше в 2-3 раза по сравнению с гетерогенной мембраной RALEX© CM и AM и гомогенной Neosepta© CMX и AMX.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).*

### Литература

1. Sata T. Ion Exchange Membranes - Preparation, Characterization, Modification and Application. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004.
2. Nasef M.M., Hegazy E.S.A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // Prog. Polym. Sci., 2004, Vol. 29, p. 499-561.
3. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene // Mendeleev Commun., 2017, Vol. 27, p. 572-573.

- Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene // Sep. Purif. Technol., 2018, Vol. 207, p. 329–335.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С УЛЬТРАТОНКИМИ МЕМБРАНАМИ ИЗ СПЛАВА Pd-6 МАС.%Ru В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ**

**Горбунов С.В., Чистова Т.В., Рошан Н.Р., Чистов Е.М.**

**Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской  
академии наук, Москва, Российская Федерация**

*Merciles@mail.ru*

Развитие технологии получения чистого кремния требует разработки эффективных способов отделения водорода от побочных кремний и углеродсодержащих продуктов кремниевого производства и возврат чистого водорода (замкнутый технологический процесс). Для разделения водородосодержащих смесей перспективны мембранные методы с использованием в качестве разделительных мембран сплавов на основе палладия. Основными требованиями, предъявляемыми к мембранам, являются их высокие водородопроницаемость, прочностные характеристики и коррозионная стойкость по отношению к газам, которые входят в состав сбросовых смесей ( $H_2 + SiH_3Cl + HCl + C_nH_m$ ) [1].

Таковыми свойствами обладает сплав Pd-6мас.%Ru. Данный сплав высококоррозионностоек, обладает высокими механическими свойствами (предел прочности  $\sigma_b=550$ МПа, относительное удлинение  $\delta=18\%$ ) имеет низкую склонность к дилатации (при температуре 375К и давлении водорода 0.1 МПа дилатация составляет 0.25%). Однако водородопроницаемость сплава Pd-6мас.%Ru невелика (удельная водородопроницаемость сплава Pd-6мас.%Ru при 500 °С составляет  $1.1 \text{ м}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0.5})$ ) [2].

Повышение эффективности мембранного способа извлечение сверхчистого водорода, снижение его стоимости и удельного расхода палладия, увеличение производительности мембран Pd-6мас.%Ru и перспективность их коммерческого использования возможно за счет уменьшения толщины мембраны до 10 мкм.

В данной работе была изготовлена ультратонкая (10 мкм) мембрана из сплава Pd-6мас.%Ru, изучена ее водородопроницаемость (удельная водородопроницаемость сплава Pd-6мас.%Ru при 500 °С составила  $1.13 \text{ м}^3 \cdot \text{мм} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа}^{0.5})$ ) и механические свойства (предел прочности  $\sigma_b=500$ МПа, относительное удлинение  $\delta=17\%$ ).

Были изготовлены лабораторные образцы мембранных элементов и проверена работоспособность данной мембраны в Cl-,Si- содержащих газовых смесях.

Был определен допустимый уровень рабочих температур и давлений при которых не происходит разложения исходного продукта, что позволяет возвращать отдельные непрореагировавшие реагенты в производственный процесс, тем самым создавая замкнутый ресурсосберегающий технологический процесс получения чистого кремния.

*Работа выполнена в рамках государственного задания №007-00129-18-00.*

### **Литература**

- Г.С. Бурханов, Н.Л. Кореновский, Н.Е. Ключева, А.В. Гусев, Р.А. Корнев / Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевого производства с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // Перспективные материалы №3, 2007, стр. 62-67.

2. G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, and E. M. Chistov / Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // Platinum Metals Rev, 2011,55,(1), C.3-12.

## **МЕМБРАННАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

**Дженлода Р.Х., Дину М.И., Данилова Т.В., Шкинев В.М.**

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия**  
*dzhenloda@gmail.com*

Определение форм нахождения элементов в природных водах представляет большой интерес, так как токсичность, биодоступность элементов определяются не только общим содержанием металлов, сколько вещественной формой элемента, а именно, такой как, ионная, коллоидная, комплексы с гуминовой кислотой, микро и наночастицы оксидов или пород. Все эти вещества отличаются размерами.

В работе было предложено применить мембранные методы фильтрации вод, которые позволили бы изучить распределение макро- и микроколичеств элементов между вещественными формами различного размера.

В качестве объектов были выбраны водные пробы различной природы - озера Кольского полуострова с различной площадью поверхности водного зеркала и лизиметрические воды (подземные воды, глубина 20 см) подзолистого горизонта заповедной территории Валдайского Национального парка. Было проведено фракционирование проб, как методом каскадного последовательного разделения компонентов вод с использованием шприцевых насадок, так и методом проточного непрерывного разделения в разработанной в ГЕОХИ установке.

Автоматический режим, позволяет свести к минимуму опасность сдвига равновесий и потери элементов за счет сорбции на материалах установок. Метод последовательной мембранной фильтрации позволяет проводить последовательное фракционирование заданного объема пробы.

Установка содержит ряд связанных между собой дисков, в которые помещаются мембраны диаметром 47 мм с порами, в диапазоне от 1 мкм (нижний фильтр) до 0.01 мкм (верхний фильтр). Общий внутренний объем установки и подводящих шлангов составляет 15 мл, габаритные размеры установки с насосом малы и составляют порядка 300x300x200мм. Система включает резервуары для отбора проб и промывной жидкости. Кроме этого, установка может использоваться для пробоподготовки анализируемых вод, как на месте отбора проб в полевых условиях, так и в лаборатории непосредственно перед анализом. Анализ фракций выполнялся масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой.

Метод непрерывной мембранной многоступенчатой фильтрации и метод последовательной мембранной фильтрации были успешно опробованы для выбранных объектов.

*Авторы благодарят за финансовую поддержку РНФ (проект No 18-17-00184).*

## ПОЛУЧЕНИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ВИСМУТА

Кузнецова А.С.<sup>1</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>1</sup>, Антропова Т.В.<sup>2</sup>, Анфимова И.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт – Петербургский государственный университет, Санкт - Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

Санкт-Петербург, Россия

*a\_kuznetsova95@mail.ru*

Пористые стекла (ПС) - продукты сквозного химического травления двухфазных натриевоборосиликатных стекол – являются перспективными базовыми матрицами для создания композитных материалов, свойства которых определяются характеристиками внедренного вещества, находящегося в наноструктурированном состоянии. Так, пористые стеклянные матрицы, импрегнированные  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от видимой до ближней ИК-области, что делает их пригодными для применения при создании оптических световодов.

Для направленного синтеза висмут-содержащих материалов необходима информация о взаимосвязи структуры и функциональных характеристик синтезируемых композитов со структурой и коллоидно-химическими характеристиками базовых пористых матриц.

В данной работе для получения висмутсодержащих кварцоидных стекол (ВКС) микро- и макропористые стеклянные мембраны с известными структурными параметрами (коэффициент структурного сопротивления, средний радиус пор, объемная пористость и коэффициент извилистости) сутки пропитывали в азотнокислом полумолярном растворе нитрата висмута и затем подвергали тепловой обработке ( $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ), в результате которой в поровом пространстве ПС происходило разложение соли до оксида висмута<sup>\*)</sup>. После повторного измерения структурных характеристик, ПС были термообработаны до смыкания пор с сохранением образовавшихся наноразмерных структур. Затем мембраны перетирались и измерялся электрокинетический потенциал методом лазерного доплеровского электрофореза.

Результаты исследования структурных свойств показали, что для всех образцов, модифицированных и немодифицированных висмутом, величина объемной пористости несколько увеличилась после термообработки при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Величины коэффициента структурного сопротивления, отражающего вклад непроводящего скелета в электропроводность мембраны, и коэффициента извилистости пор уменьшились после термообработки МИП стекол. Часть стекол МИП была подвергнута термообработке при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  до пропитки раствором  $0,5\text{M Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Данные образцы и МАП стекла (модифицированные висмутом и немодифицированные) практически не меняли свои структурные характеристики. Энерго-дисперсионным рентгеновским анализом выявлено, что ВКС, полученные из МАП мембран, содержат  $2.91\text{ мас. \%}$  висмута, из МИП –  $0.49\text{ мас. \%}$ . Результаты измерения электрокинетических свойств кварцоидных стекол показали, что значение дзета-потенциала не зависит от размера пор исходных матриц. Тогда как для висмутсодержащих кварцоидных стекол зависимость дзета – потенциала от pH для матриц, полученных из МАП мембран ниже, чем из МИП.

<sup>\*)</sup> Термообработка ВКС проведена М.А. Гирсовой.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-03-01206. Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».*

## СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ МАГНЕТИТ, В РАСТВОРАХ 1:1- ЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Кузнецова А.С.<sup>1</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>1</sup>, Волкова А.В.<sup>1</sup>, Антропова Т.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт – Петербургский государственный университет, Санкт - Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

Санкт-Петербург, Россия

*a\_kuznetsova95@mail.ru*

Материалы на основе пористых стекол (ПС), обладающие термической химической и микробиологической стойкостью, являются предметом постоянного интереса. В последнее десятилетие повышенное внимание уделяется наноструктурированным композитам, обладающими магнитными свойствами. Так, магнитные мембраны могут применяться в металлургии, угольной промышленности и др. для извлечения и концентрирования намагниченных частиц из суспензий или порошков. Магнитные свойства ПС достигаются путем введения  $Fe_2O_3$  в шихту при варке щелочноборосиликатных стекол.

Поскольку свойства наноструктурированных систем в первую очередь определяются параметрами их поверхности и процессами, происходящими на границе раздела фаз, в работе были изучены структурные параметры, равновесные и транспортные характеристики железосодержащих (Fe-4) микро- (МИП) и макропористых (МАП) стекол в растворах  $KNO_3$  и  $NaCl$  и сопоставлены с характеристиками для базовых 8В-НТ стекол.

Установлено, что введение оксида железа в базовое стекло приводит к снижению объемной пористости и росту коэффициентов структурного сопротивления как для МИП, так и для МАП стекол Fe-4, по сравнению с базовыми 8В-НТ.

Показано, что наличие магнетита в структуре пористых стекол не оказывает заметного влияния на величины электропроводности мембран и чисел переноса противоионов калия и натрия в нейтральной области pH. С ростом концентрации электролита и при переходе от МИП к МАП стеклам величины чисел переноса и электропроводности мембран убывают в соответствии с уменьшением вклада ионов ДЭС в процессы мембранного транспорта и электропроводность порового раствора.

Значение электрокинетического потенциала было найдено методом потенциала течения и лазерного доплеровского электрофореза (ЛДЭ). Для базовых 8В-НТ стекол выявлено, что изменение размера пор и катиона практически не сказывается на значении  $\zeta$  - потенциала, найденного методом ЛДЭ, тогда как для железосодержащих стекол зависимость дзета – потенциала от pH в растворе  $NaCl$  выше, чем в  $KNO_3$ . Это явление, по-видимому, объясняется тем, что ион  $K^+$  менее гидратированный и, поэтому, ближе подходит к заряженной кремнеземной поверхности и проявляет тем самым специфичность по сравнению с индифферентным ионом  $Na^+$  и приводит к небольшому смещению кривой в щелочную область. Сопоставление полученных результатов показывает, что значение дзета-потенциала, найденного методом потенциала течения зависит от размера поровых каналов, что связано, по-видимому, с различным строением ДЭС на открытой поверхности частиц ПС и в поровых каналах мембран в условиях высокой степени перекрытия ДЭС.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 17-03-01011. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Методы анализа состава вещества», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».*

# ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗВЕЗДОБРАЗНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ, ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ Н-БУТАНОЛА

Ларкина А. А.<sup>1</sup>, Полоцкая Г.А.<sup>2</sup>, Пулялина А. Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
*larckina2010@mail.ru*

Мембранные методы разделения активно интегрируются в промышленность, так как позволяет минимизировать энерго- и ресурсозатраты и тем самым снизить нагрузку на окружающую среду. Первапарация, или испарение жидкости через мембрану, позволяет разделять азеотропные или термически неустойчивые жидкие системы. Для повышения эффективности данного метода ведутся активные исследования в области разработки новых мембранных материалов одновременно с высокой селективностью и производительностью.

В настоящей работе представлено исследование гибридных первапорационных мембран на основе полифениленизофталамида (фенилон). Модификация матричного полимера проводилась путем внедрения звездообразных макромолекул с центром фуллереном C<sub>60</sub>, содержащих 6 лучей полистирола (ПС) и 6 лучей политретбутилметакрилата (ПТБМА) (Рис. 1).

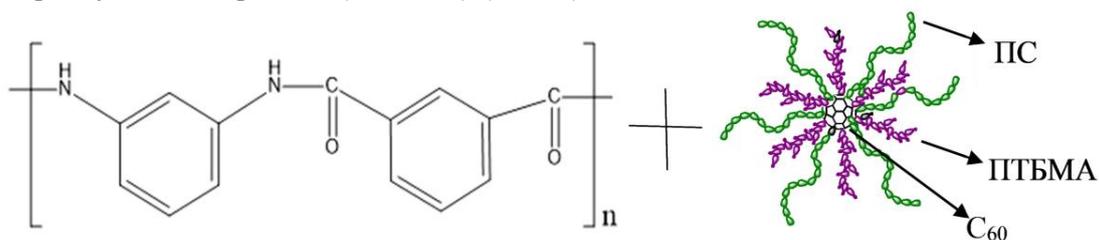


Рис. 1. Структура фенилона и гибридной макромолекулы

Фенилон является коммерчески доступным ароматическим полиамидом. Его активно используют в качестве материала для различных мембранных методов из-за его высокой термической, химической стойкости и механической прочности. Композиты фенилон-модификатор получали по растворной методике. Структура гибридных мембран была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термические характеристики были получены в ходе термогравиметрического анализа (ТГА), анализ характера поверхности мембран был проведен путем измерения контактных углов. Первапорационные эксперименты по дегидратации н-бутанола были проведены для оценки транспортных свойств мембран. Показано, что внедрение звездообразного модификатора способствует увеличению эффективности разделения системы н-бутанол-вода и способствует эффективному выделению н-бутанола от водных примесей.

## Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-79-10116.

# «ЗЕЛЕННЫЕ» МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ХИТОЗАНА С КВАТЕРНИЗИРОВАННЫМИ АМИНОГРУППАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, ОЦЕНКА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ И СПОСОБНОСТИ К БИОДЕГРАДАЦИИ

**Махонина М.Н., Отвагина К.В., Янбиков Н.Р., Воротынцев И.В.**  
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия

Разработка биоразлагаемых мембранных материалов с использованием природного возобновляемого сырья и нетоксичных растворителей является примером реализации принципов зеленой химии. В последние годы большое внимание уделяется природному полисахариду поли-2-амино-2-детокси-D-глюкану – хитозану (ХТЗ), получаемому деацетилированием хитина. Общая репродукция хитина в природе может обеспечить мировой потенциал производства 80 тыс.т. ХТЗ в год. ХТЗ благодаря ряду уникальных свойств: экологическая чистота, высокая реакционная способность, обусловленная наличием amino- и гидроксильных функциональных групп, и способности к хилатообразованию, находит применение в различных отраслях производства. Для придания новых свойств ХТЗ, расширяющих сферу его применения, необходима химическая модификация путем введения в его структуру дополнительных функциональных групп.

Целью работы являлось получение и сравнение свойств мембран на основе исходного хитозана, и хитозана модифицированного хлоридом глицерилтриметиламмония (ГТМАХ). В работе была поставлена задача определить влияние модификации полисахарида на физико-химические, транспортные свойства и способность мембран к биодegradации.

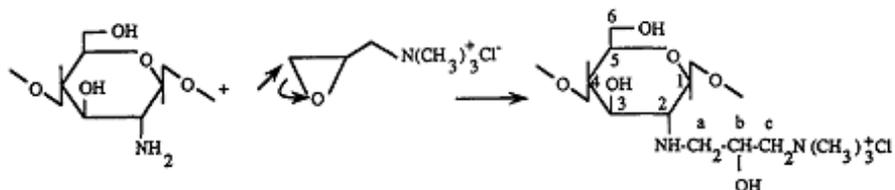


Схема.1 – Реакция хитозана с хлоридом глицерил-3-метиламмония.

Синтез КВ-ХТЗ проводили по реакции кватернизации с ГТМАХ (Схема 1) в соотношении компонентов 5:15 ммоль, в водной среде, в течение 16 часов при температуре 80°C. После выделения продукта реакции и экстрагирования в аппарате Сокслета этанолом в течение 24 часов, выход кватернизированного продукта составил 70%. Образование КВ-ХТЗ было доказано методом ИК спектроскопии. Сплошные полимерные мембраны были получены методом полива раствора полимера на инертную подложку. Биоразложение полученных материалов оценивалось в экспериментах на грибостойкость. Исследуемые образцы диаметром 30 мм, помещали в чашки Петри с полносоставной питательной средой Чапека Докса и обедненной по сахарозе. На материалы наносили суспензию микрогрибов в физиологическом растворе, по истечению 14 дней наблюдали результаты. Наиболее выражен рост *Aspergillus Niger*, который использует материал в качестве источника питания в конкуренции с *Penicillium Funiculosum*.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00453.*

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

**Маслянникова Д.В., Давыдкова Т.В., Колесников А.В.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
dar\_m\_95@mail.ru**

В последнее время российские химические заводы часто сталкиваются с трудностями в очистке сточных вод от сульфат-ионов из-за строгих ПДК. В реальных сточных водах гальванического производства концентрация сульфат-ионов может достигать 1 г/л. Некоторые предприятия используют для очистки от таких примесей метод седиментации. В таком случае в сток добавляется какой-либо реагент для получения нерастворимого сульфата, после чего его направляют в отстойник для осаждения. Но данный метод не всегда эффективен ввиду остаточной растворимости многих сульфатов (сульфат кальция). Сульфат бария, например, имеет низкий показатель остаточной растворимости, поэтому является удобным с точки зрения очистки сточной воды, однако осаждение чистого сульфата бария в отстойниках происходит довольно медленно (больше часа). Поэтому оказалось необходимым прибегнуть к другим способам выделения сульфата бария из сточных вод.

Для концентрации сульфата бария менее 1 г/л возможно использования метода электрофлотации в присутствии коагулянтов и ПАВ [1]. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетика электрофлотационного процесса извлечения сульфата бария с различными коагулянтами в присутствии ПАВ

		$\alpha, \%$			
		$\text{Fe}^{3+}$ +ПАВ а	$\text{Al}^{3+}$ +ПАВ а	$\text{Cu}^{2+}$ +ПАВ к	$\text{Zn}^{2+}$ +ПАВ к
рН		7	7	10	10
электролит		NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
время, мин	0	0	0	0	0
	5	82	25	73	58
	10	91	44	92	77
	15	95	58	94	79
	20	96	69	96	80
	30	97	86	98	88
	Ф	99	100	99	100

Условия эксперимента:  $C(\text{BaSO}_4) = 0,2$  г/л,  $C(\text{коагулянта}) = 10$  мг/л,  $C(\text{ПАВ}) = 5$  мг/л,  $V(\text{р-ра}) = 500$  мл, ПАВ а – NaDBS, ПАВ к – СептаПАВ,  $C(\text{электролита}) = 0,5$  г/л.

Таким образом, установлено, что добавление в систему различных коагулянтов и ПАВ оказывают положительное влияние на извлечение дисперсной фазы. Наилучшие результаты показало введение ионов железа (III) совместно с анионным ПАВ при рН=7, а также ионов меди с катионным ПАВ при рН=10.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., проект № RFMEFI57417X0169.*

### Литература

1. В. А. Колесников, В. И. Ильин, Ю. И. Капустин, др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия, 2007, 304 с.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

**Матвеев Д.Н.<sup>1</sup>, Волков В.В.<sup>1</sup>, Бильдюкевич А.В.<sup>2</sup>, Плиско Т.В.<sup>2</sup>, Шустиков А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*dmitriy\_matveev\_1994@mail.ru*

Мембраны на основе полиакрилонитрила (ПАН) могут применяться как для ультрафильтрации [1], так и в качестве подложек композиционных мембран для газоразделения. ПАН характеризуется высокой химической устойчивостью к неполярным и малополярным растворителям (спиртам, углеводородам) и термической стабильностью [2].

Целью работы являлось получение и характеристика мембран на основе различных сополимеров акрилонитрила (АН).

Мембраны были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования. Для приготовления формовочных растворов сополимеры и их смеси акрилонитрила различной молекулярной массы растворяли в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) (12-16 мас. %). В качестве мембранообразующих полимеров использовали поли(акрилонитрил-со-метилакрилат) (92:8) (ПАН-1, ПО «Оргстекло» ВНИИСВ, Россия), поли(акрилонитрил-со-метилакрилат-со-итаконная кислота) (92,7:6,0:1,3) (ПАН-2, штапельное волокно полиакрилонитрильное «Нитрон-Д», ОАО «Нафтан», Беларусь), поли(акрилонитрил-со-итаконная кислота) (99:1) (ПАН-3, EPG, Германия). Полученные растворы наносили тонким слоем на стекло при помощи фильеры с толщиной зазора 160 мкм и затем осаждали в дистиллированной воде.

Проведено исследование транспортных свойств мембран в процессе ультрафильтрации ( $P=0,1$  МПа,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ) с использованием ячейки с перемешиванием: удельной производительности по воде и  $3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$  водному раствору поливинилпирролидона (ПВП К-30, Fluka,  $M_w = 40000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и коэффициента задерживания по ПВП К-30. Структуру полученных мембран из сополимеров АН исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Рисунок 1).

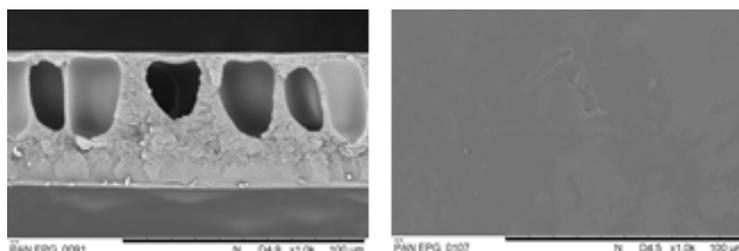


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии скола поперечного сечения (а) и поверхности селективного слоя (б) мембраны из сополимера ПАН-3, полученной из формовочного раствора ПАН-ДМСО (14 мас.%).

Было установлено, что удельная производительность по воде мембран, полученных из растворов ПАН-ДМСО, значительно уменьшается с увеличением концентрации сополимера в формовочном растворе. Однако у мембран, полученных из растворов ПАН-ДМФА, производительность по воде остается практически неизменной при росте концентрации сополимера в формовочном растворе.

Таким образом, установлено, что зависимости удельной производительности по воде от концентрации для всех сополимеров имеют разный характер в ДМФА и ДМСО.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-58-00033 Бел\_а) и БРФФИ (проект X18P-083).*

#### **Литература**

1. Scharnagl N., Buschatz H. // Desalination. 2001.V. 139. № 1. P. 191.
2. Tran T.D., Mori S., Suzuki M. // Thin Sol. Film. 2007.V. 515. № 9. P. 4148.

### **УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В МИКРОЭМУЛЬСИИ**

**Мищенко Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В.**  
**Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,**  
**Москва, Россия**  
*mishchenkoek@list.ru*

Наночастицы серебра перспективны для использования в качестве антибактериальных агентов, в том числе в комбинации с наночастицами гидроксипатита [1]. Для эффективного инкорпорирования наночастиц в гидрофобные носители лекарственных [2], целесообразно синтезировать наночастицы в органической фазе. Альтернативным методом является синтез наночастиц в микроэмульсии вода-в-масле, в котором образование наночастиц происходит в водных каплях диаметром до 10 нм, диспергированных в органической фазе [3]. В данном случае капли микроэмульсии представляют собой микрокапсулы, окруженные мембраной из ПАВ. Капли микроэмульсии образуются самопроизвольно в отличие от капель нанодисперсии, образующихся при массопереносе через границу раздела фаз [4].

В данной работе наночастицы серебра синтезировали в микроэмульсии, состоящей из гептана, натриевой аэрозоля ОТ и водного раствора нитрата серебра. В качестве восстановителя использовался боргидрид натрия.

Исследование дисперсий наночастиц серебра показало, что при постоянном  $W$  (мольное соотношение воды и ПАВ в микроэмульсии) устойчивость снижается при увеличении концентрации нитрата серебра и мольного соотношения серебро/боргидрид натрия. С ростом концентрации нитрата серебра увеличивается размер кластеров серебра, образующихся при эффективных столкновениях капель. В результате многократных столкновений капель размер наночастиц серебра возрастает. Если размер наночастиц превышает размер капель микроэмульсии, то наночастицы оказываются диспергированными в органической фазе. При этом их поверхность может быть недостаточно стабилизирована молекулами ПАВ, и они становятся неустойчивыми к агрегации и последующей седиментации.

При  $W < 8$  образуются кинетически устойчивые дисперсии наночастиц серебра диаметром от 4 до 10 нм. Положение плазмонного пика на спектрах поглощения соответствует  $\sim 400$  нм. Данные наночастицы перспективны для последующего изучения их влияния свойства фосфолипидных мембран.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ - грант 10.4650.2017/6.7.*

#### **Литература**

1. Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Гордон Л., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение микрокапсул из биоразлагаемого полимера с наночастицами

- гидроксиапатита // Сборник материалов Международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2017, с. 6-7.
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano-and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies, 2016, V. 2, No 4, p. 233-239.
  3. Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Устойчивость и оптические свойства дисперсий наночастиц CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в микроэмульсии // Ж. неорг. химии, 2012, Т. 57, № 3, С. 369-375.
  4. Юртов Е.В., Королева М.Ю., Голубков А.С., Григорьев В.Б. Структурно-механический барьер при мембранной экстракции во множественной эмульсии // Докл. Академии наук СССР, 1988, Т. 302, № 5, с. 1164-1166.

## СТРУКТУРА И РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИИ СМЕСИ ТИОФЕН-н-ГЕПТАН

Нестерова В. П.<sup>1</sup>, Файков И.И.<sup>1</sup>, Пулялина А. Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

*veranesterova11897@gmail.com*

Первапарация – один из альтернативных методов разделения, очистки и концентрации жидких сред. Одной из отличительных особенностей метода является возможность разделения азеотропных, близкикопящих и термически неустойчивых смесей. К преимуществам первапарации относится энергоёмкость и легкость осуществления процесса. Так как количество промышленных мембран ограничено, разработка новых мембранных материалов с заданными эксплуатационными и транспортными характеристиками является актуальной задачей.

Целью данной работы было исследование физико-химических свойств и транспортных характеристик нового ароматического полиамида (Рис. 1). Полимеры данного класса широко зарекомендовали себя как диффузионный мембранный материал, и могут быть использованы для решения важнейших практических задач. В данной работе полиамид был использован для выделения тиофена из углеводорода.

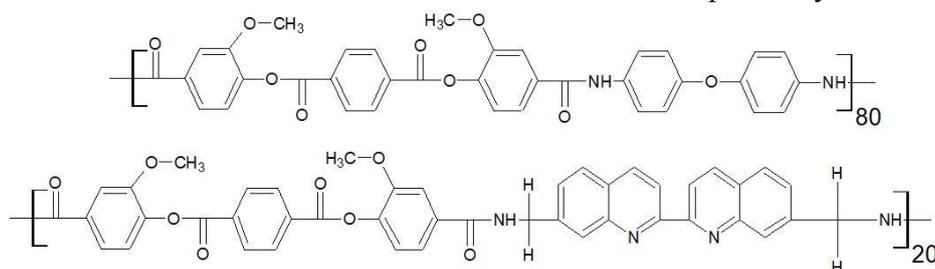


Рис. 1. Схема полиамида.

Тиофен наряду с другими серосодержащими соединениями в составе различных топлив не только уменьшает качество топлива, но и вызывает загрязнение окружающей среды. Таким образом, снижение уровня содержания серы в топливе представляется важной задачей для промышленности. В данной работе качестве модельной системы была выбрана смесь н-гептан/тиофен для тестирования полиамидных мембран в процессе десульфуризации топлив с помощью первапарации.

Были детально изучены структура, термические и физические параметры мембран. Транспортные свойства исследованы с помощью сорбционных и

первапорационных экспериментов. Для изучения массопереноса проведен сорбционный анализ для индивидуальных компонентов смеси. По результатам разделения смеси н-гептан/тиофен установлено, что гомогенные мембраны на основе ароматического полиамида селективно извлекают тиофен и способствуют очистке н-гептана от серосодержащих примесей.

#### **Благодарность**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01203. Также было использовано оборудование Ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного РЦ по направления «Нанотехнологии».

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА**

**Новикова А.А., Мурашова Н.М.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*nastya.bagrova.95@mail.ru***

Наноструктурированные системы на основе лецитина - перспективные носители для трансдермальной доставки биологически активных веществ, они нетоксичны и биосовместимы, способны ускорять транспорт веществ через кожу, солюбилизируют активные вещества. В качестве подобной структуры можно предложить лиотропные жидкие кристаллы на основе лецитина.

Была разработана жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Данная композиция включает в себя фосфолипидный концентрат, по крайней мере одно жирное растительное масло, одно эфирное растительное масло и воду. В качестве жирных и эфирных растительных масел предпочтительно использовать гипоаллергенные масла, которые обладают смягчающим, питательным, регенерирующим, антиоксидантным, противовоспалительным и ранозаживляющим действием на кожу и имеют приятный запах [1].

Высвобождение лекарственного вещества является одной из самых важных биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы. Для оценки профиля высвобождения лекарственного вещества на стадии фармацевтической разработки возможно использование методов, основанных на диализе.

Чтобы изучить кинетику высвобождения водорастворимых лекарственных веществ, была использована модельная система с водорастворимым красителем Родамином С. Для диализа применялась регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа. Концентрация красителя в жидком кристалле – 0,2 мас. %. Диализный мешок с образцом массой 5 г погружали в стакан с водной средой (принимающая среда) объёмом 500 мл, предварительно нагретой до 37°C. Пробы водной среды отбирали каждый час.

Показано, скорость высвобождения водорастворимого красителя из образца жидкого кристалла в данной системе незначительно отличается при переносе в физиологический раствор или цитратный буферный раствор с pH 5,5, но она примерно в 2 раза ниже, чем при переносе в дистиллированную воду. Поэтому для дальнейших экспериментов в качестве принимающей среды был выбран буферный раствор.

Установлено, что скорость высвобождения водорастворимого красителя из образцов жидкого кристалла существенно зависит от концентрации воды в образце: для образца с содержанием воды 30 мас.% она примерно в 2 раза выше, чем для образца с содержанием воды 15 мас.%.

Использование методики диализа позволит оптимизировать состав жидкокристаллического носителя, не прибегая к более трудоёмким экспериментам и опытам *in vivo*.

### Литература

1. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016. Опубликовано 22.06.2017 Бюл. № 18.

## ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ГИБРИДНЫХ МЕМБРАНАХ AQUIVION И NAFION

**Осипов А.К.<sup>1,2,3</sup>, Прихно И.А.<sup>1,2</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт Общей и Неорганической Химии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*osipov.aleksander.k@gmail.com*

Перфторированные сульфосодержащие мембраны представляют огромный интерес для исследователей ввиду их хороших транспортных свойств, химической и термической стабильности и, в связи с этим, обширностью их практического применения. В частности, такие мембраны используются в системах водоочистки. Наибольший интерес для данного применения представляют протонопроводящие сульфокатионные мембраны Aquivion и Nafion. Для улучшения транспортных характеристик и стабильности таких мембран, в их поры вводят различные допанты.

Целью данной работы было исследование транспортных свойств мембран Aquivion и Nafion допированных гидратированными оксидами кремния и циркония и их сравнительная характеристика.

В ходе работы методом *in situ* были получены гибридные мембраны Nafion и Aquivion, допированные оксидами кремния и циркония. Изучены их транспортные свойства.

В таблице 1 приведены результаты аттестации полученных гибридных мембран.

Таблица 1. Результаты аттестации мембран.

Образец	Набухание, %	Влагосодержание при RH=95%, %	Влагосодержание при RH=32%, %	Диффузионная проницаемость, $P \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с
Nafion	35±3	11±1	3±1	13,2
Nafion-SiO <sub>2</sub>	52±3	14±1	2±1	18,9
Nafion-ZrO <sub>2</sub>	49±3	16±1	5±1	23,8
Aquivion	47±3	15±1	5±1	4,1
Aquivion-SiO <sub>2</sub>	48±3	20±1	4±1	32,5
Aquivion-ZrO <sub>2</sub>	49±3	17±2	6±2	35,0

Переход от мембраны Nafion к Aquivion, имеющей более короткую боковую цепь и меньшую эквивалентную массу, ведет к росту набухания мембраны, а также влагосодержания при различных относительных влажностях. С другой стороны,

происходит падение скорости диффузии анионов через мембрану, что связано с ростом плотности сульфогрупп на границе с водным раствором, через который и происходит диффузия.

Применение в качестве допантов кислых оксидов циркония и кремния приводит к росту набухания для мембран на основе Nafion до величин, сравнимых с набуханием мембраны Aquivion. Модификация мембран приводит к незначительному росту влагосодержания как при низких, так и при высоких RH.

В результате модификации скорость диффузии 0,1M раствора HCl через мембрану возрастает для всех гибридных мембран. Формирование наночастиц допанта в порах мембраны приводит к их расширению и, как следствие, к расширению соединяющих их каналов, которые лимитируют скорость переноса ионов. Кроме того, в результате модификации существенно растет влагосодержание мембран, что также способствует повышению диффузионной проницаемости.

Результаты измерения протонной проводимости в контакте с водой представлены на рисунке 1. Мембрана Aquivion с короткой боковой цепью и меньшей эквивалентной массой, а также гибридные материалы на ее основе имеют большую проводимость, чем проводимость соответствующих мембран на основе Nafion.

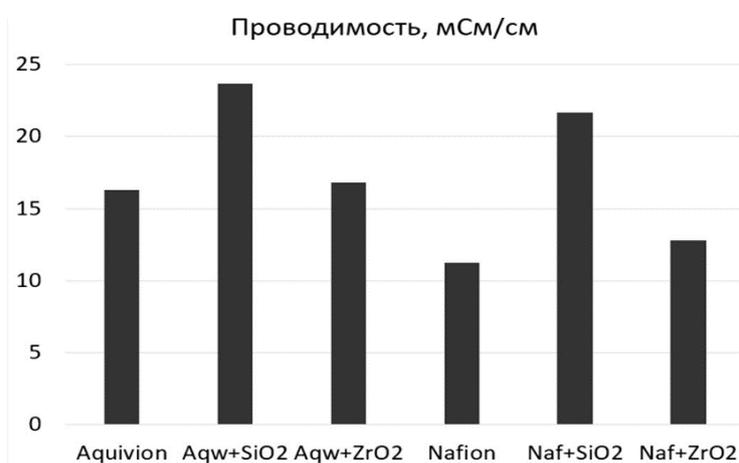


Рис. 1. Протонная проводимость мембран, 30°C.

Модификация обеих мембран ведет к росту проводимости по сравнению с немодифицированными мембранами. Это связано с расширением пор за счет появления в них частиц допанта, а также с образованием вокруг этих частиц дополнительного двойного электрического слоя, который принимает участие в процессе переноса протонов.

Таким образом, высокая ионная проводимость перфторированных мембран с короткой боковой цепью может быть дополнительно улучшена за счет допирования гидратированными оксидами кремния и циркония.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-30054).*

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН INION С КОРОТКОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ И КИСЛОГО ФОСФОВОЛЬФРАМАТА ЦЕЗИЯ

**Прихно И.А.<sup>1,2</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*ivan\_prikhno@mail.ru*

Применение полимер-электролитных мембран в топливных элементах – экологически чистых источниках энергии – осложняется в связи с падением их проводимости при низкой относительной влажности и ухудшением свойств при температурах выше 90°C, а также наличием паразитных процессов в виде переноса нейтральных молекул топлива и окислителя через мембрану. Их использование в процессах мембранной водоочистки (в частности, электродиализе) также затруднено переносом анионов через эти катионообменные полимеры. Использование мембран с короткой боковой цепью типа Aquivion позволяет добиться удовлетворительной проводимости при температурах до 130°C и при пониженной влажности. Кроме того, улучшения проводящих свойств при низкой влажности и подавления транспорта анионов и нейтральных молекул позволяет добиться и модификация кислым фосфвольфратом цезия. В связи с этим целью данной работы являлись синтез и исследование свойств гибридных материалов на основе мембран Inion отечественного производства с внедренными наночастицами кислого фосфвольфрата цезия.

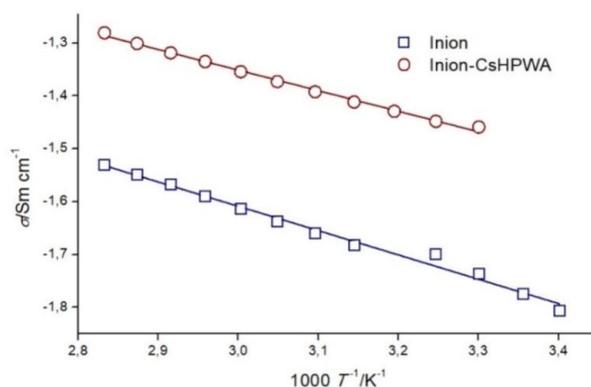


Рис. 1. Проводимость мембран на базе Inion при контакте с водой

Синтез допанта (кислого фосфвольфрата цезия) проводился методом *in situ* в мембранах Inion (производимых компанией InEnergy, Россия). Содержание допанта в полученном образце составило 1.2%.

Была изучена протонная проводимость полученных мембран как при контакте с водой, так и при низких относительных влажностях. Показано, что проводимость исходной мембраны Inion в контакте с водой при 25°C составила 16.8 мСм/см, что превосходит проводимость Aquivion, а модификация ведет к росту проводимости почти вдвое (рис. 1). При низкой влажности модификация ведет к еще большему росту проводимости. При этом диффузионная проницаемость раствора соляной кислоты через мембрану, характеризующая скорость диффузии анионов через мембрану, при модификации понижается более чем на порядок – от  $4,5 \cdot 10^{-7}$  до  $3,3 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.

Таким образом, гибридные материалы на основе мембран Inion проявляют высокую ионную проводимость при пониженной влажности и высокую селективность

транспортных процессов, что позволяет надеяться на их применение как в топливных элементах, так и в мембранной водоочистке.

## ПЕРВАПОРЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИМЕРА КАРТОН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

**Татауров М.В.<sup>1</sup>, Полоцкая Г.А.<sup>1,2</sup>, Пулялина А.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

*maksimuspiter@gmail.com*

Первапорация является мембранным методом разделения жидких смесей, который широко применяется в химическом, нефтехимическом и фармацевтическом производстве. Разделение азеотропных и близкокипящих смесей без внедрения дополнительных реагентов делает данный метод подходящим для получения особо чистых органических растворителей.

Полимерная структура во многом определяет свойства мембран в процессах разделения органических веществ. Целью данной работы являлось разработка способа получения гомогенных, а также асимметричных мембран на основе промышленного полимера Картон с целью увеличения производительности разделения, и исследование их транспортных свойств в процессе первапорации.

В ходе работы промышленный полимер поли(4,4-оксидифенилен) пиромеллитимид (Картон, США) был использован для изготовления первапорационных мембран гомогенной и асимметричной структуры. В настоящее время Картон широко используется для изготовления ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран, поскольку он имеет низкую стоимость и высокую механическую, термическую и химическую стойкость.

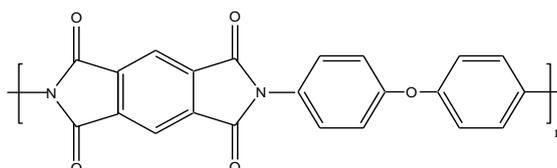


Рис. 1. Поли(4,4-оксидифенилен) пиромеллитимид.

Для изучения транспортных свойств гомогенных и ассиметричных мембран на основе Картон была выбрана органическая смесь метанол/метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). МТБЭ используется как безопасная присадка к топливу, которая значительно повышает его октановое число, а также способствуют увеличению срока службы двигателя транспортных средств. Разделение смеси метанол/МТБЭ является актуальной задачей, так как попадание метанола в топливо, а в дальнейшем в окружающую среду, недопустимо. Транспортные свойства были изучены путем проведения процессов сорбции и первапорации. Сорбционные эксперименты показали, что все исследуемые мембраны в основном сорбируют метанол и являются инертными по отношению к эфиру. Разработанные мембраны показали высокую эффективность при очистке МТБЭ от примесей метанола; при этом удельная производительность ассиметричной мембраны была в 15 раз выше по сравнению с гомогенной при разделении смеси метанол/МТБЭ азеотропного состава.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-79-10116.*

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛБЕНЗИЛ ХЛОРИДА И СОЗДАНИЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ

**Ткач Н.А., Отвагина К.В., Янбиков Н.Р, Ахметшина, А.И., Воротынцев И.В.**  
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия  
95nataschk@gmail.com

Для мембранного выделения «кислых газов», таких как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  из газовых смесей, были достигнуты значительные успехи в разработке и изучении мембран на основе ионных жидкостей (ИЖ) и их полимерных аналогов (ПИЖ)

ИЖ это соли, состоящие из органических катионов и органических или неорганических анионов, с температурой плавления ниже  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . ИЖ обладают уникальной комбинацией свойств, среди которых незначительная летучесть, термическая стабильность, низкая воспламеняемость и высокая ионная проводимость. Кроме того, квадрупольный момент молекул  $\text{CO}_2$  выгодно взаимодействует с электростатическими зарядами ИЖ.

ПИЖ это подкласс полиэлектролитов, объединяющий высокомолекулярные соединения в состав которых входят ИЖ в качестве структурных единиц. Простейший подход к синтезу ПИЖ заключается в полимеризации мономера ИЖ. Из-за сохранения ионизированного состояния звеньев ИЖ независимо от присутствия растворителя, ПИЖ представляют собой сильные полиэлектролиты. Физико-химические свойства ПИЖ являются сочетанием свойств мономерных ИЖ и полимерных характеристик. Пользуясь преимуществами полимерной природы ПИЖ, на их основе могут быть получены тонкие пленки или волокна, что имеет чрезвычайно важное значение для производства мембран.

В работе разработан подход к синтезу катионных ПИЖ на основе 4-винилбензил хлорида (Схема 1).

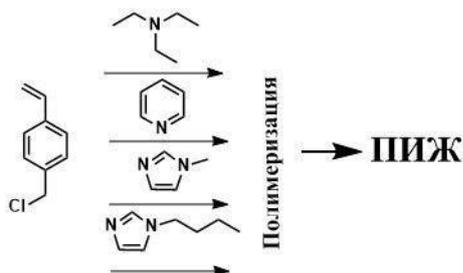


Схема 1. Синтез ПИЖ на основе 4-винилбензилхлорида

Образование мономерных ИЖ было доказано методами ЯМР и ИК спектроскопии. Сплошные полимерные мембраны на основе полученных полиэлектролитов были получены методом полива раствора полимера на инертную подложку с последующим испарением растворителя в равновесных условиях. Полученные мембранные материалы имеют среднюю толщину  $\approx 40\mu\text{m}$ . Отсутствие пор в материале было доказано методом АСМ. Полученные мембранные материалы были изучены в процессе газоразделения с применением тестовых газов:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Из-за того, что ПИЖ и в отсутствие растворителя является сильным полиэлектролитом, экологическая безопасность полученных полимеров была охарактеризована в процессе биоразложения ассоциацией микромицет.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00453.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИИ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА

**Трофимова Е.С., Мезина Е. Д., Мурашова Н.М.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
kat15ka@mail.ru**

Самоорганизующиеся наноструктуры, образованные лецитином и другими фосфолипидами - лецитиновые органогели, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы могут использоваться в качестве носителей для трансдермальной доставки лекарственных веществ. В отличие от липосом, эти наноструктуры являются термодинамически стабильными. Следствием термодинамической стабильности являются достоинства этих носителей с точки зрения технологии - простые методы получения, зависимость свойств только от состава системы и их независимость от условий смешивания компонентов, возможность длительных сроков хранения [1].

Особенно интересны с точки зрения применения в медицине микроэмульсии на основе лецитина, однако в системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствие соПАВ, лецитин не образует микроэмульсии. В качестве соПАВ для образования микроэмульсий могут выступать вещества биологического происхождения, например, олеиновая кислота или фосфолипиды, содержащиеся в виде примесей в коммерческих образцах соевого лецитина [2, 3].

Одной из важнейших биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы является высвобождение лекарственного вещества. Скорость высвобождения водорастворимых лекарственных веществ из мягких лекарственных форм можно оценить методом диализа. Для изучения кинетики высвобождения была использована модельная система с водорастворимым красителем Родамином С. Сравнивали скорости высвобождения лекарственного вещества из обратной микроэмульсии и обратной эмульсии. Органическая фаза микроэмульсии и эмульсии представляла собой смесь масла авокадо, вазелинового масла и эфирного масла чайного дерева. В качестве ПАВ и со-ПАВ использовали лецитин и олеиновую кислоту соответственно. Микроэмульсия содержала 5 масс. % водной фазы, эмульсия - 20 масс. %. Концентрация красителя в микроэмульсии составляла 0,2 мас. %. Для диализа была использована регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа, время диализа 7 часов.

Полученные зависимости массы высвободившегося вещества от времени имеют линейный характер. Скорости переноса красителя из микроэмульсии и эмульсии были довольно близки: для микроэмульсии - 15,1 мг/ (м<sup>2</sup> \*ч), для эмульсии - 12,3 мг/ (м<sup>2</sup> \*ч). Полученные данные подтверждают возможность использования микроэмульсий на основе лецитина для медицины и косметики.

### Литература

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015, Т.10, №7-8, с. 5-14.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина // Патент России № 2620250. 2017. Бюл. № 15.
3. Murashova N. M., Prokopova L. A., Trofimova E. S., Yurtov E. V. Effects of oleic acid and phospholipids on the formation of lecithin organogel and microemulsion // Journal of Surfactants and Detergents., 2018, Vol. 21, no. 5, p. 635–645.

## ИОННО-ТРАНСПОРТНЫЕ МЕМБРАНЫ ТВЕРДЫЙ $\text{Me}_x\text{V}_y\text{O}_z$ - РАСПЛАВ $\text{V}_2\text{O}_5$

**Федоров С.В., Кульбакин И.В., Белоусов В.В.**

**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия**  
*fedserv@rambler.ru*

Высокоплотные оксидные керамические материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью могут найти применение в качестве ионно-транспортных мембран (ИТМ) в таких электрохимических устройствах как сепараторы кислорода, керамические мембранные реакторы конверсии метана в синтез-газ и др. [1]. Существующие материалы мембран (например, кобальтито-ферриты бария-стронция BSCF или лантана-стронция LSCF) недостаточно селективны по кислороду ввиду возможного растрескивания при термоциклировании из-за наличия в их составе кобальта, соединения которого имеют высокий и нелинейный коэффициент термического расширения, поэтому актуален поиск новых среднетемпературных мембранных материалов, лишенных этих недостатков. В качестве альтернативы керамическим материалам предложены расплавно-оксидные материалы с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС). Композиты с ЖЗГС состоят из твердых зерен, преимущественно проводящих электроны, и химически совместимого ионного расплава, образующего непрерывную сеть межзеренных жидких каналов. Наличие межзеренных жидких каналов обеспечивает композиту высокую ионную проводимость и механическую пластичность. Например, мембраны, содержащие расплав оксида ванадия, показывают высокую селективную проницаемость по кислороду в интервале 650-740 °С [2-4]. В данной работе обобщены данные по транспортным свойствам (электропроводность, число переноса ионов кислорода, проницаемость по кислороду и др.) мембранных материалов  $\text{BiVO}_4 - 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrV}_2\text{O}_7 - 28 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiV}_2\text{O}_6 - 25 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 - 20 \text{ мас.}\% \text{ CuV}_2\text{O}_6$ . Установлено, что в интервале 650-670 °С транспорт кислорода через эти мембраны осуществляется в смешанном (диффузионно-кинетическом) режиме, а значения коэффициента поверхностного обмена кислорода и характеристической толщины мембраны составляют, соответственно,  $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$  и  $0,062 \text{ см}$  для  $\text{BiVO}_4 - 12 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$  и  $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$  и  $0,026 \text{ см}$  для  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 - 20 \text{ мас.}\% \text{ CuV}_2\text{O}_6$  при 670 °С. В интервале 690-740 °С транспорт контролируется диффузией ионов кислорода по межзеренным жидким каналам. При этом максимальное значение коэффициента проницаемости по кислороду достигает  $\sim 10^{-9} \text{ моль/см}^2\text{/с}$  для мембраны  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 - 20 \text{ мас.}\% \text{ CuV}_2\text{O}_6$  при 690 °С.

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № 007-00129-18-00.*

### Литература

1. Zhu X., Yang W., Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. Berlin: Springer, 2017, p. 367.
2. Belousov V.V., Electrical and mass transport processes in molten oxide membranes // Ionics, 2016, Vol. 22, p. 451-469.
3. Kulbakin I.V., Fedorov S.V., Belousov V.V. Features of oxygen transfer in  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 - 20 \text{ wt}\% \text{ CuV}_2\text{O}_6$  molten oxide membrane // J. Electrochem. Soc., 2018, Vol. 165, No 13, p. H861-H865.
4. Кульбакин И.В., Соловьева А.А., Федоров С.В., Артемов В.В., Белоусов В.В. Расплавно-оксидный мембранный материал  $\text{NiV}_2\text{O}_6 - 25 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$  с высокой проницаемостью по кислороду // Неорг. мат., 2018, Т. 54, №10, с. 1116-1122.

## ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТРОННОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

**Шарапаев А.И.<sup>1</sup>, Мурадова А.Г.<sup>1</sup>, Маркин А.А.<sup>2</sup>, Новиков В.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,  
Россия

<sup>2</sup>Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических  
материалов им. академика А.А. Бочвара, Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО «Мембранные технологии», Москва, Россия

*asharapaev@muctr.ru*

Композиционные мембраны, содержащие металлическую пористую подложку и керамический селективный слой, являются одними из наиболее распространенных, среди фильтрующих материалов, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях.

Слой керамики может быть нанесен на металлическую подложку распылением суспензии частиц, либо их получением на поверхности самой подложки. Такой подход, позволяет получать фильтрующие материалы с высокой производительностью при тонкости фильтрации более 0.2 мкм. Однако, дальнейшее снижение размера пор существенно увеличивает гидродинамическое сопротивление.

Данная проблема может быть решена путем создания мембран, содержащих три слоя и более. Известны примеры мембран, содержащих дополнительные керамические и полимерные селективные слои [1, 2]. Для использования в условиях высоких температур, давления, при наличии вибрации и ударных механических нагрузок предпочтительнее использование мембран, с металлическими селективными слоями. Для нанесения металлического селективного слоя в данной работе использован метод магнетронного ионно-плазменного напыления [3].

Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствует об однородности керамического слоя является однородным, и наличии пор с размером в диапазоне 100 – 250 нм. При толщине порядка 15 мкм керамический слой образует арочные структуры над исходными порами с относительно небольшим заполнением пор подложки.

Напыление слоя титана осуществляли на установке ВУ ВСУ–600/4 (АО «ВНИИНМ»). Перед напылением металлического титана проводилась ионно-термическая активация поверхности. Напыление металлического титана производили при токе разряда 4 А, напряжении разряда 450-500 В и плотности мощности магнетронов 85-95 Вт/см<sup>2</sup>. Для контроля толщины металлического слоя, использована сканирующая электронная микроскопия излома образца.

Использование высокой скорости осаждения при температуре менее половины температуры плавления напыляемого материала приводит к образованию столбчатой (колумарной) структуры, имеющей микропоры по границам колумаров. Нарастивание металлического слоя до толщины 0.9 мкм ведет к уменьшению размера пор от размера пор керамического слоя (200-250 нм) до порядка 10 нм.

При толщине 700-800 нм напыленный слой имеет неоднородную структуру, с ярко выраженными границами между кристаллитами (Рис. 1). Размер промежутков на границе кристаллитов составляет ~ 10 нм. При толщине напыленного металлического слоя менее 800 нм на поверхности сохраняются неоднородности и трещины, повторяющие рельеф промежуточного керамического слоя. Для гарантированного закрытия пор керамического слоя, были изготовлены образцы мембран с толщиной металлического слоя равной 1.5, 2.5, 5.0 и 10.0 мкм.

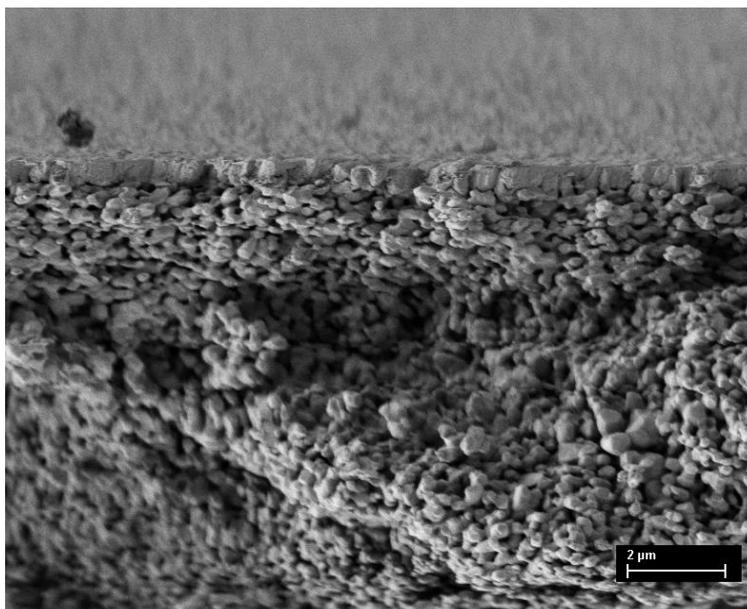


Рис. 1. Характерный вид поверхности трехслойной композиционной мембраны

Оценку адгезии металлического слоя Ti к керамическому осуществляли приблизительно на основании характера излома образца. С учетом низкой прочности оксидного слоя был выбран мягкий тепловой режим напыления титана, для исключения термоудар на поверхности оксидного слоя.

Была исследована зависимость производительности мембран по дистиллированной воде от приложенного давления для образцов с толщиной металлического слоя 1,5 и 2,5 мкм. При толщине слоя 1,5 и 2,5 мкм поток жидкости через мембрану возникает при давлении близком к нулю и 2,5 бар соответственно. Различие в ходе зависимостей может быть объяснено неполным перекрытием крупных пор и трещин керамического слоя при толщине напыленного слоя 1,5 мкм.

Все исследованные образцы показали высокую селективность по отношению к высокомолекулярным веществам (декстран голубой – порядка 80 % для всех образцов) и модельным взвешенным частицам (гидроксид кальция, средний размер частиц 2 – 3 мкм, селективность – порядка 100 % для всех образцов).

Полученные мембраны имеют ассиметричную структуру и обладают высокой производительностью, аналогичной производительности металло-керамических мембран с селективными слоями, нанесенными золь-гель методом, при размере пор ~10 нм. Использование титана в качестве материала селективного слоя повышает адгезию и прочность данного слоя.

Данные мембраны перспективны для использования при очистке высоко-температурных сред, таких как теплоносители в контурах охлаждения ядерных реакторов.

### Литература

1. В.И. Новиков, А.И. Шарапаев, Д.А. Коростылев, А.В. Кузьмин. Получение металлокерамических мембран на основе порошка титана и диоксида титана // Химическая технология, №10, 2015, с. 608-613.
2. В.С. Митин, В.И. Новиков, А.И. Шарапаев, А.Г. Мурадова. Получение трехслойных композиционных мембран сталь-TiO<sub>2</sub>-титан // Мембраны и мембранные технологии, № 3, 2016. с. 243-248.

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ПЕРВОГО КОНТУРА ВОДО-ВОДЯНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Муралова А.Г.<sup>1</sup>, Шарапаев А.И.<sup>1</sup>, Петунин А.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «Нанопор», Москва, Россия  
*aytanmuradova@gmail.com*

Микрофильтрационные мембраны привлекают большое внимание исследователей, в связи с возможностью осуществления новых технологических процессов, улучшения экологической безопасности производств, повышения качества и снижения ресурсо- и энергоёмкости продукции при использовании данных типов мембран [1].

Особое место среди микрофильтрационных мембран занимают металлические мембраны на основе коррозионностойких металлов, благодаря их высокотемпературной устойчивости, устойчивости к воздействию агрессивных сред и т.д. В особенности, данные требования могут быть значимыми для очистки теплоносителя первого контура водо-водяных ядерных энергетических реакторов (ВВЭР).

Существует два основных подхода к созданию металлических и металлокомпозитных мембран: нанесение металлических порошков на поверхность крупнопористой металлической подложки и зарастивание пор крупнопористой подложки с помощью различных методов нанесения тонкого селективного слоя на поверхность подложки (CVD, магнетронное ионно-плазменное напыление и др.).

В данной работе для формирования пористых подложек выбран метод радиально-изостатического прессования, а для нанесения селективного слоя использован метод магнетронного ионно-плазменного напыления [2,3].

В качестве исходных материалов использовали порошки коррозионностойкой стали марок ПХ18Н15 280–21 и ПХ18Н15 160–24. Порошок коррозионностойкой стали был разделен на фракции от 60 до 160 мкм.

По результатам сканирующей электронной микроскопии частицы исходных порошков имели сложную губчатую форму. При этом наблюдали частицы с относительно гладкими поверхностями, напоминающими плоскости скольжения, возникающие при механической деформации материалов и крупные пористые частицы сложной формы. В свою очередь, крупные частицы представляли собой агрегаты более мелких размерами 8–10 мкм.

Для установления оптимального давления прессования были проведены исследования прессуемости порошков стали. Было показано, что при прессовании при давлении менее 50 МПа не обеспечивалась прочность заготовок. При увеличении давления прессования от 50 до 200 МПа наблюдалось снижение общей пористости заготовок от 60 до 40–45%. Учитывая дополнительное снижение пористости заготовок при спекании, максимальным давлением прессования является давление порядка 100 МПа. Для получения пористых подложек и металлических мембран было выбрано давление 90–110 МПа для порошков всех гранулометрических составов. Спекание прессованных заготовок проводилось в вакуумной печи при давлении 0.6 Па, путем нагрева до температуры  $1100 \pm 10^\circ\text{C}$ , выдержки в течение 45 минут и последующего охлаждения с печью до температуры  $300 \pm 30^\circ\text{C}$ .

Определение открытой пористости проводили методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре с использованием декана в качестве рабочей жидкости. Открытая пористость полученных образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 45–50%.

Магнетронное напыление проводили до достижения размера пор ~1 мкм.

Для проведения эксплуатационных испытаний были выбраны образцы мембран с оценочным размером пор 1,5 и 20 мкм.

Для испытания эффективности работы мембран использована химически обессоленная вода и подпиточная вода комплекса подготовки проб теплоносителя первого контура ВВЭР. Химический состав подпиточной воды представлен в табл. 1

Регенерация мембран проводилась следующим образом: слой осадка смывался водой с поверхности мембраны, осуществлялась промывка противотоком химически обессоленной воды в течение 30 мин при перепаде давления 20 кПа, после чего мембрана помещалась в 10 об. % раствор уксусной кислоты и выдерживалась в течение 24 часов. После выдерживания в растворе уксусной кислоты трубчатая мембрана повторно промывалась противотоком обессоленной воды.

Таблица 1. Состав подпиточной воды первого контура ВВР

Наименование показателя	Значение
Величина pH	3.8–10.3
Концентрация аммиака, мг/дм <sup>3</sup> , не менее	5.0
Концентрация хлорид-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	0.1
Концентрация растворенного кислорода, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.02
Концентрация натрия, мг/дм <sup>3</sup> , не более	1.0
Концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.05
Концентрация общего органического углерода, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.5
Концентрация кремниевой кислоты, мг/дм <sup>3</sup> , не более	0.5

Были исследованы гидравлические характеристики металлических мембран до и после ресурсных испытаний и исследована возможность восстановления их производительности путем промывки.

Было выявлено, что мембраны с размером пор 1 и 5 мкм обеспечивают высокую степень очистки анализируемых проб теплоносителя от дисперсных частиц железа. Показано, что степень очистки анализируемых проб мембранами с размером пор 20 мкм достаточно высока, и при этом, ресурс работы составляет порядка 500 ч.

Показана возможность регенерации противотоком мембран с восстановлением степени очистки, при этом период времени между этапами регенерациями составляет 300 ч.

### Литература

1. В.В. Волков, Б.В. Мchedlishvili, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б. Ярославцев Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии, Т. 3, № 11-12, 2008, с. 67-101.
2. В.С. Митин, В.И. Новиков, А.И. Шарапаев, А.Г. Мурадова. Получение трехслойных композиционных мембран сталь-TiO<sub>2</sub>-титан // Мембраны и мембранные технологии, № 3, 2016. с. 243-248.
3. А.Б. Петунин, А.И. Шарапаев, А.Г. Мурадова. Трубчатые металлические мембраны для очистки теплоносителя первого контура водо-водяного энергетического реактора // Мембраны и мембранные технологии, № 3, 2017. с. 206-212.

# СРАВНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛОКСАНОВЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ 1-БУТАНОЛА ИЗ ВОДЫ

**Шарова О.А.<sup>1,2</sup>, Подтынников И.А.<sup>1</sup>, Борисов И.Л.<sup>1</sup>, Волков В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Москва, Россия

*Paker\_avorash@list.ru*

Первапорация является одним из наиболее перспективных методов выделения летучих кислородсодержащих органических соединений из водных сред [1]. К основным преимуществам первапорации можно отнести: безреагентность; возможность выделения целевых компонентов при относительно низких температурах (30-60 °С); отсутствие необходимости регенерации вспомогательной фазы (адсорбент, экстрагент, сдувочный газ и т.д.).

Данная работа посвящена изучению свойств промышленных мембран, и их сравнению. Мембраны, используемые для исследования, - промышленные силиконовые мембраны на основе ПДМС (полидиметилсилоксан) и ПОМС (полиоктилметилсилоксан). Для изучения первапорационных характеристик выбрана модельная смесь н-бутанол – вода (концентрация н-бутанола – 1% масс). Температура, при которой проводились измерения - 30<sup>0</sup>С.

Результаты исследований приведены в Таблице 1:

Таблица 1: Первапорационные характеристики мембран.

Раствор			Температура, °С	
n-BuOH (1%) – H <sub>2</sub> O			30	
Мембрана	J, кг/(м <sup>2</sup> *ч)	J <sub>BuOH</sub> , кг/(м <sup>2</sup> *ч)	α	PSI, кг/(м <sup>2</sup> *ч)
МДК-3	0,651	0,123	23,5	14,7
Pervap 4060	0,591	0,107	22,9	12,9
POMS Batch 12.015	2,780	0,214	8,6	21,1
POMS Batch 13.002	1,748	0,112	7,0	10,5
PolyAn	1,698	0,144	9,5	14,4
Pervatech BV	0,849	0,099	13,1	11,1

Как видно из полученных результатов, наибольший фактор разделения наблюдается у мембраны МДК-3 (23,5), а наибольший поток по бутанолу наблюдается у мембраны POMS Batch 12.015 (0,214 кг/(м<sup>2</sup>\*ч)). Самая большая величина индекса первапорационного разделения наблюдается у мембраны POMS Batch 12.015 (21,1 кг/(м<sup>2</sup>\*ч)). Индекс первапорационного разделения – величина, учитывающая одновременно вклады селективности и проницаемости, из чего можно сделать вывод что, наиболее перспективной мембраной для выделения н-бутанола из водных сред является POMS Batch 12.015.

*Исследование выполнено за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 17-79-20296).*

## Литература

1. Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P. The Chemical Record. 2004. V. 4. P. 305.

## ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ NAFION И ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

**Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.**

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва, Россия  
polina31415@mail.ru**

С каждым годом возрастает интерес к безотходным способам получения энергии. Одним из таких методов является получение энергии с помощью топливного элемента на основе протонообменных мембран. Для осуществления этого процесса мембраны должны обладать определёнными свойствами, такими как высокая скорость и селективность переноса катиона, способность к ионному транспорту при пониженной влажности. В связи с этим весьма актуальными задачами являются как поиск новых мембранных материалов, так и модификация промышленных мембран. Существует множество модифицирующих агентов, среди которых следует выделить проводящие полимеры. Внедрение последних, в частности, полианилина, в систему пор и каналов мембран приводит к увеличению селективности переноса катионов и ионной проводимости и, как следствие, увеличению мощности топливного элемента [1,2]. Другим не менее известным проводящим полимером является поли(3,4-этилендиокситиофен), далее PEDOT. Работ по исследованию его влияния на транспортные свойства гомогенных мембран типа Nafion в России пока проводилось.

В ходе работы методом *in situ* полимеризации были получены мембраны Nafion, допированные PEDOT. При этом варьировали концентрации и соотношение реагентов, а также порядок их смешения. Для материалов, при получении которых мембраны выдерживались сначала в растворе мономера, а затем – окислителя, наиболее высокие значения проводимости в контакте с водой наблюдаются для образцов с невысоким соотношением мономер/окислитель и с концентрацией мономера не более 0.01 М. Согласно данным по диффузионной проницаемости и коэффициентах диффузии (таблица 1) можно отметить, что в кислой среде для исследуемых образцов наблюдается увеличение скорости как катионного, так и анионного транспорта. Это может быть связано с тем, что PEDOT при протонировании в кислой среде приобретает анионообменные свойства, увеличивая таким образом скорость анионного транспорта. В нейтральных растворах диффузионная проницаемость мембран несколько снижается.

Таблица 1. Диффузионная проницаемость (P), коэффициенты диффузии (D) ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) и селективность (P/D) полученных мембран.

Концентрация мономера, М/ отношение мономер/окислитель	P(NaCl/ вода)	D(HCl/ NaCl)	P(HCl/ вода)	Селективность (NaCl)	Селективность (HCl)
Nafion	$1,02 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-7}$	0,0076	0,0311
0,01 / 1к1,25	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$	0,0064	0,0346
0,01 / 1к2,5	$9,07 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$9,66 \cdot 10^{-7}$	0,0077	0,0819
0,002 / 1к1,25	$9,58 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$6,22 \cdot 10^{-7}$	0,0067	0,0435
0,002 / 1к2,5	$9,77 \cdot 10^{-8}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-7}$	0,0055	0,0127

Показано, что внедрение PEDOT приводит к снижению содержания воды в мембране, что определяется вытеснением воды полимером в системе пор и каналов мембраны.

Для образцов, при получении которых мембраны выдерживались сначала в растворе окислителя, а после – мономера, были проведены исследования газопроницаемости водорода (таблица 2). Показано, что для всех модифицированных мембран при 30°C и для большинства при 50°C газопроницаемость по водороду снижается, что позволяет говорить об перспективности применения таких мембран в топливном элементе.

Таблица 2. Проницаемость по водороду (см<sup>2</sup>/с) полученных образцов мембран при различной температуре и 30% относительной влажности.

Концентрация мономера, М / отношение мономер/окислитель	P(H <sub>2</sub> ), 30°C	P(H <sub>2</sub> ), 50°C
Nafion	1,48·10 <sup>-7</sup>	1,79·10 <sup>-7</sup>
0,01 / 1к1,25	1,26·10 <sup>-7</sup>	1,68·10 <sup>-7</sup>
0,01 / 1к2,5	1,32·10 <sup>-7</sup>	1,77·10 <sup>-7</sup>
0,002 / 1к1,25	1,03·10 <sup>-7</sup>	1,48·10 <sup>-7</sup>
0,002 / 1к2,5	0,92·10 <sup>-7</sup>	1,94·10 <sup>-7</sup>

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-00127).*

### Литература

1. Escudero-Cid R., Montiel M., Sotomayor L., Loureiro B., Fatas E., Ocon P. Evaluation of polyaniline-Nafion® composite membranes for direct methanol fuel cells durability tests. // Int. J. Hydr. En. 2015. V. 40. P. 8182-8192.
2. A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina, E.Yu. Voropaeva (Safronova), A.A. Plyina. Ion transfer in composite membranes based on MF-4SC incorporating nanoparticles of silica, zirconia and polyaniline. // Polym. Adv. Techn. 2009. V. 20. P. 566-570.

## СУЛЬФИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИ-АРИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

**Ядыкова А.Е.<sup>1,2</sup>, Макарова В.В.<sup>2</sup>, Яценко В.С.<sup>3</sup>, Ильин С.О.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
Yadykovaae@gmail.com

В последнее время актуальной задачей является получение протонпроводящих мембран для водородных топливных элементов, способных к длительному, многократному использованию в условиях высоких температур. В качестве подходящих полимеров для получения подобных мембран могут выступать сульфированные жесткоцепные полимеры, например, на основе поли-арилен-1,3,4-оксадиазола.

В данном исследовании методом "one-pot" синтеза были получены сополимеры с разным соотношением феноксатиин-10,10-диоксид-4-сульфонатных и 2,2'-оксидибензосульфатных фрагментов, исследована их растворимость в различных жидкостях методом лазерной интерферометрии и изучена реология их растворов и гелей для установления оптимальных условий формирования мембран.

При контакте с растворителем сополимеры формируют жидкокристаллические растворы, окраска которых в поляризованном свете зависит от концентрации полимера (Рис. 1). Гомополимер поли(1,3,4-оксадиазол-2,5-диил-3,3'-(6,6'-оксидибензосульфо-нат)) растворим в воде, тогда как введение в состав полимера феноксатиин-10,10-диоксид-4-сульфонатных звеньев подавляет растворимость и приводит к гелеобразованию образцов. Сополимеры растворимы в смесях вода-диметилсульфоксид-формамид, причем с повышением доли феноксатиин-10,10-диоксид-4-сульфонатных фрагментов содержание воды в комплексном растворителе для растворения в нем сополимера должно быть меньшим.

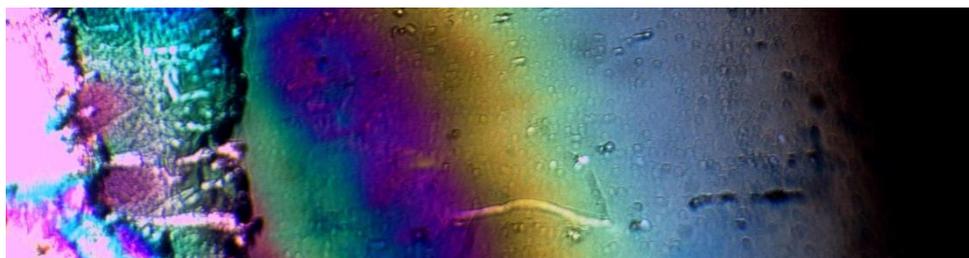


Рис. 1. Микрофотография в скрещенных поляроидах зоны диффузионного контакта поли(1,3,4-оксадиазол-2,5-диил-3,3'-(6,6'-оксидибензосульфоната)) (справа) и воды (слева) при 25°C.

В зависимости от строения и концентрации сополимера он может формировать истинные растворы, холестерические кристаллы или гели. Состояние систем определяет их реологические свойства: образцы в гелеобразном состоянии являются вязкопластичными системами, а в жидкокристаллическом или изотропном – вязкоупругими ньютоновскими жидкостями. С понижением температуры растворимость сополимеров ухудшается, обуславливая гелеобразование их растворов.

*Исследование выполнено за счет средств гранта РФФИ № 17-53-04002 Бел\_мол\_а.*

## **МЕМБРАНЫ С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

**Янбиков Н.Р., Богачева К. Махонина М.Н., Кожекина Н.А., Ахметшина А.Р.,  
Воротынцев И.В.**

**Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия**

*nbi@nntul.ru*

На сегодняшний день природный газ все широко используется как источник энергии, и его потребление в мире увеличивается. «Сырой» природный газ в основном состоит из метана ( $\text{CH}_4$ ), а также из нежелательных примесей кислых газов, к которым относятся диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Высокое содержание таких примесей оказывает коррозионное воздействие на трубопроводы, снижает срок службы оборудования, приводит к уменьшению теплотворной способности природного газа. Кроме того, сероводород является чрезвычайно токсичным веществом (ПДК= 10 мг/м<sup>3</sup>). В настоящее время очистку метана от кислых газов в основном сорбционными методами, например, «аминная очистка». Это достаточно эффективный метод очистки, но имеющий ряд недостатков, таких как: потеря сорбента из-за его высокой летучести,

высокие затраты на регенерацию сорбента, высокая коррозионная активность аминов. Это делает поиск новых методов очистки природного газа крайне актуальной задачей.

По сравнению с процессом абсорбции газов мембранное разделение газов выступает как более благоприятная технология удаления кислых газов из-за энергоэффективности метода, а также низких эксплуатационных и инвестиционных затрат. Обычные полимерные мембраны были широко изучены для разделения газов из-за их низкой стоимости, легкой обработки и высокой механической прочности полимеров. Объединение ионных жидкостей, особенно с химическим сродством к кислым газам, с полимерными мембранами открывает новые возможности для получения наиболее эффективных материалов для газоразделения.

Ионные жидкости являются чистыми солями, которые находятся в жидком состоянии при температурах ниже 100°C и обладают уникальной комбинацией свойств, таких как: низкая летучесть, высокая термическая стабильность, высокий порог воспламеняемости и высокая растворимость кислых газов в отличие от инертных.

В рамках настоящей работы была разработана установка для экспериментальной оценки проницаемостей газов и, в том числе определение влияния температуры на эффективность разделения. Увеличение температуры приводит к двум противоположным эффектам – снижению растворимости газа в абсорбенте и увеличению скорости диффузии, и, следовательно, прохождение газов через слой ионной жидкости при различных температурных режимах может сопровождаться различным влиянием факторов растворимости и диффузии на проницаемость. Данное обстоятельство является причиной для экспериментального изучения особенностей транспорта газов через ионную жидкость при различных температурных условиях с целью установления оптимальных условий, обеспечивающих максимальную селективность разделения газов. Были определены зависимости эффективности разделения бинарных газовых смесей от температуры, определены оптимальные температурные условия для удаления кислых газов из метан-содержащих газовых смесей.

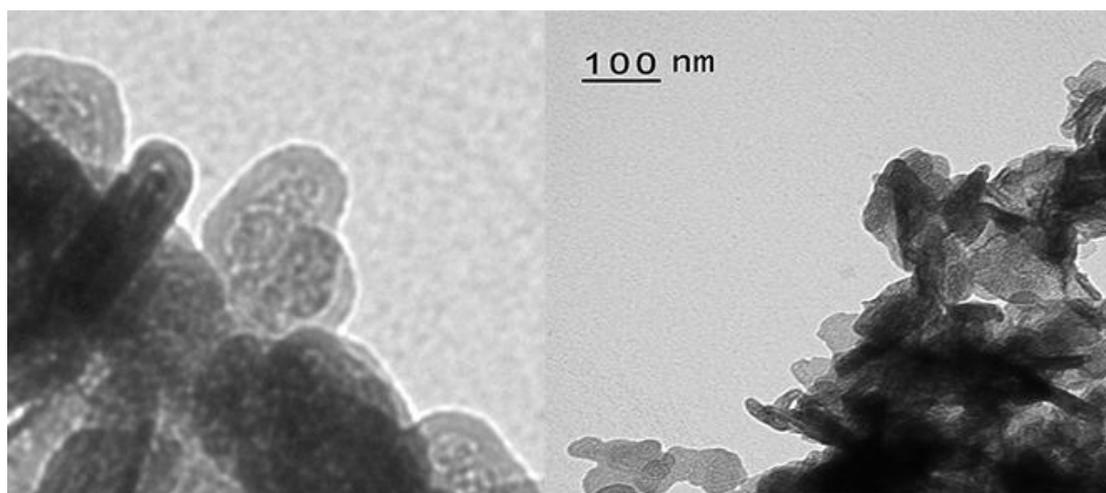
*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-19-00453.*

## **SYNTHESIS CORE-SHELL NANOPARTICLES AS FLAME RETARDANT ADDITIVES**

**Harhoosh Anmar Adnan, Hoang Thanh Hai, Yurtov E.V.**  
**Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia**  
*kostromal2@gmail.com*

Core-shell nanoparticles are a class of nanostructured materials that have unique properties. Recently, it received increased attention owing to their interesting properties and broad range of applications in materials chemistry, biology, catalysis, and sensors. In terms of materials chemistry, core-shell nanoparticles are used as a membrane, semiconductors and as heat resistant materials or as flame retardant additives. In this paper we have focused on using core-shell nanoparticles technique as flame retardant additives, at which adding to polymers like polyester resin. Polyester is a widely used material, in which it is modified by flame retardant additives into the resin matrix. Recently, metal oxide nanoparticles are often used as flame retardants to produce heat-resistant nanomaterials [1]. An important parameter of creating fire and heat resistant polymer composite materials that contain flame-retardants, is the uniform distribution of the additive in the polymer matrix [2]. The flame retardants

especially in form of core-shell nanoparticles are well distributed into the polymer matrix[3,4]. As flame retardants for polyester resin used magnesium oxide nanoparticles obtained by sedimentation method [5]. In this work, a method was implemented to synthesis magnesium oxide nanoparticles coating by silicon dioxide in a form of core-shell composite nanoparticles, magnesium oxide nanoparticles were mixed with water-alcohol (1: 4 ratio). After that, ammonia was added to the solution. The resulting mixture was vigorously stirred, and then tetraethoxysilane (TEOS) was added in a various concentrations. The mixture was kept for 6 hours at room temperature. The precipitate was dried, washed, Annealed in a muffle furnace at 100 ° C for 5 hours. The obtained particles were characterized by transmission electron microscopy (TEM) in the picture 1. The coating appeared in the form of a thin membrane on the surfaces of the particles.



Using TEM, it was found that the size of the resulting MgO @ SiO<sub>2</sub> nanoparticles in the range of 70 nm and the shell thickness of SiO<sub>2</sub> is about 10 nm.

### References

1. Sertsova, A. A., Koroleva, M. Y., Yurtov, E. V., Pravednikova, O. B., Dutikova, O. S., & Gal'braikh, L. S. Fire-resistant polymer nanocomposites based on metal oxides and hydroxides// *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2010, 44(5), 772–777.
2. Sertsova, A. A., Marakulin, S. I., Yurtov, E. E. Metal Compound Nanoparticles: Flame Retardants for Polymer Composites//*Russian Journal of General Chemistry*, 2017, Vol. 87, No. 6, pp. 1395–1402.
3. In-Yup Jeon, Jong-Beom Baek. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles// *Materials*, 2010, 3(6), 3654–3674.
4. Jie Zhaoa, Maria Milanova, Marijn M.C.G. Warmoeskerkena, Victoria Dutschk. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with silane coupling agents// *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 413, pp. 273–279.
5. Kang S, Hong SI, Choe CR, Park M, Rim S, Kim J. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process// *Polymer*, 2001, 42, pp. 879–887.

## РЕАГЕНТНО-МЕМБРАННОЕ УМЯГЧЕНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

Голованева Н.В., Копылова Л.Е., Свитцов А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

*golovaneva.nadegda@yandex.ru*

Выведение из многокомпонентных водных растворов катионов щелочноземельных металлов, т.е. умягчение воды, долгие годы продолжает оставаться серьезной технологической проблемой. Иногда водоподготовка ограничивается только этой стадией, в остальном большинстве случаев умягчение является обязательной стадией технологической схемы водоподготовки, какой бы метод очистки воды не был положен в ее основу.

Существует несколько методов умягчения, которые отработаны на практике, хорошо изучены и описаны. В любом случае для вывода из воды катионов жесткости используется какое-то отличительное свойство этих элементов, позволяющее селективно, т.е. выборочно, удалить их, минимально затрагивая другие металлы, прежде всего К и Na.

Концепция новой гибридной реагентно-мембранной технологии включает два этапа. Первый – перевод целевых компонентов (катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) в нерастворимое состояние при введении в раствор реагентов-осадителей, образующих с катионами твердую фазу. При этом не требуется формирования крупнозернистого, легкоосаждаемого осадка, а можно получать устойчивый золь или взвесь, естественно, без использования коагулянтов и флокулянтов. Второй – это разделение системы на мембране на пермеат (умягченную воду) и концентрат частиц твердой фазы. Мембранное выделение целевого компонента, находящегося в коллоидной форме, обеспечивает экономию реагентов, избыток которых нужен при традиционной реагентной обработке с последующим отстаиванием/фильтрованием. Кроме того, появляется гарантия отсутствия частиц даже коллоидного размера в умягченной воде.

Мембранное концентрирование проводится на микрофльтрационных керамических мембранах трубчатого типа, что может обеспечить получить концентрат солей жесткости (до 85 г/л) в компактном состоянии. Безусловным преимуществом реагентно-мембранного метода является низкая металлоемкость и компактность оборудования, установки не требуют больших производственных площадей, в отличие от традиционного осадительного оборудования, и могут быть изготовлены в мобильном исполнении. Еще одним положительным моментом технологии является модульность оборудования – при необходимости увеличения производительности можно легко подключить дополнительные модули.

Лабораторные исследования показали, что размер частиц твердой фазы в смеси, подающейся на мембранное разделение, составляет не более 35-45 мкм, а остаточная жесткость пермеата не превышает 1 мг-экв/л при 10% избытке осадителя. Кроме того, реагентно-мембранная технология умягчения применима для снижения жесткости технологических растворов, состав которых осложнен наличием органических компонентов.

## МЕМБРАННАЯ ОЧИСТКА БИОГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

Гуркин В. Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

*Wladimir0594@yandex.ru*

Биогаз — газ, получаемый водородным или метановым брожением биомассы. Его относят к экологически чистым видам топлива. По своим характеристикам биогаз во многом схож с природным газом, добываемым в промышленных масштабах. Предполагается, что в будущем значительную часть топливного газа будут получать путем анаэробного разложения канализационных стоков, остатков сельскохозяйственной продукции и т.д.

На сегодняшний день биогазовые технологии стали стандартом переработки отходов во многих странах мира [1]. В России также повышается интерес к биогазовым технологиям. В сети интернет существует множество ресурсов, где описаны способы создания установок для производства биогаза в домашних условиях. Помимо самодельных установок, присутствуют и предложения создания промышленных образцов. Однако подавляющее большинство компаний представляют интересы зарубежных компаний на нашем рынке.

С точки зрения компонентного состава биогаз состоит из метана (40 - 70%), углекислого газа (30 – 60 %), сероводорода (0 – 3 %), водорода (0 – 1 %), других газов (1 – 5 %). Такой газ имеет низкую калорийность и требует очистки от кислых компонентов, таких как CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и осушки с последующей компрессией. Таким образом, ввиду наличия спроса и недостатка отечественного предложения, создание системы для очистки биогаза, как самой сложной стадии при получении биометана (98% CH<sub>4</sub>), является актуальной проблемой.

В настоящее время очистка биогаза может осуществляться рядом методов: адсорбционный, абсорбционный и мембранный. Из которых наиболее перспективным является мембранный, который в отличие от других методов обладает следующими преимуществами [2]: отсутствие движущихся деталей, относительная простота аппаратного оформления, относительно низкие энергозатраты и высокая надежность мембран.

В настоящей работе проведен технико-экономический расчет мембранных газоразделительных установок для различных производительностей. Показано, что при больших капитальных затратах двухступенчатая мембранная схема по сравнению с одноступенчатой обеспечивает меньший срок окупаемости.

### Литература

1. Cornell, Clayton B. Natural Gas Cars: CNG Fuel Almost Free in Some Parts of the Country // April 29, 2008;
2. Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. Научные и инженерные принципы разработки мембранных систем разделения газов // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51. – №. 1. – С. 43-50.

## ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ $MnO_2$

Донина М.В., Ньян Хтет Лин, Буйнова Е.В., Мотузенко Н.Д., Яровая О.В.  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*oyarovaya@muctr.ru*

В настоящее время мембранная технология широко применяется для очистки сточных вод. Использование пористой керамики в качестве фильтрующего элемента позволяет очищать растворы от грубодисперсных примесей. Данный метод очистки имеет значительные преимущества: керамические мембраны устойчивы к химическим и термическим воздействиям. Совмещение стадии разделения и стадии жидкофазного окисления позволяет решить в одном аппарате проблемы фильтрации грубодисперсных примесей и параллельное каталитическое окисление органических соединений.

На кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева отработано получение агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца (золей) по 4 различным методикам. Золи диоксида марганца получали в результате проведения окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия. В зависимости от используемых реагентов (пероксид водорода, хлорид марганца, сульфит натрия или тиосульфат натрия) были получены системы, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель в широком интервале рН дисперсионной среды (от 2 до 11 единиц рН).

В качестве подложек использовали керамические микрофильтрационные мембраны диаметром 60 и толщиной 3 мм, полученные по технологии, разработанной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева. Было установлено, что тонкие нанесенные слои диоксида марганца возможно получить с применением всех синтезированных систем. Для сопоставления каталитической активности был проведен ряд экспериментов в реакторе периодического действия, в которых мембрана выполняла роль гетерогенного катализатора в реакции разложения пероксида водорода. Были получены кинетические кривые, на основании которых было определена максимальная конверсия и рассчитаны константы скорости реакции. Сопоставление результатов показало, что в зависимости от золя, используемого для получения каталитически активного слоя, конверсия пероксида водорода может быть повышена практически в 2 раза. Наилучшие результаты показали системы, в которых в качестве реагентов для синтеза золя были использованы перманганат калия и тиосульфат натрия.

Предварительные эксперименты, проводимые в мембранном реакторе, показали, что мембраны с нанесенными слоями проявляют высокую каталитическую активность при пропускании через них раствора пероксида водорода с начальной концентрацией от 0,34-3,40 % мас. При температуре 20 °С и времени контакта 1 с, конверсия пероксида водорода во всех случаях превышала 98%.

Таким образом, в результате проведенной работы было установлено, нанесенные слои диоксида марганца, полученные с использованием агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц, проявляют высокую каталитическую активность в жидкофазной реакции разложения пероксида водорода как в реакторе периодического действия, так и в мембранном реакторе, это открывает перспективы для их дальнейшего использования при очистке сточных вод.

## СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ $MnO_2$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН

Донина М.В., Яремчук М.С., Аунг Ко Зо, Бондарева Г.М., Яровая О.В.  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*oyarovaya@muctr.ru*

Мембранная технология на сегодняшний момент является наиболее перспективным направлением при очистке сточных вод. Совмещение мембранной технологии и стадии жидкофазного каталитического окисления имеет несколько преимуществ по сравнению с раздельным использованием данных процессов. Это заключается в увеличении эффективности и экономически более выгодном проведении процесса за счет совмещения двух стадий в одном аппарате. Для получения тонких нанесенных каталитически активных слоев из диоксида марганца было принято решение использовать водные дисперсии наночастиц [1].

В ходе работы были отработаны 4 методики синтеза агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца с использованием различных реагентов. Водные дисперсии наночастиц диоксида марганца получали в результате проведения окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия. В зависимости от используемых реагентов (пероксид водорода, хлорид марганца, сульфит натрия или тиосульфат натрия) были получены системы, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель в широком интервале рН дисперсионной среды (от 2 до 11 единиц рН). При этом максимальная концентрация  $MnO_2$  составляла не более 0,4 % масс. Размеры частиц определяли методами просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB OMEGA фирмы «Carl Zeiss» в ЦКП МГУ им. М. В. Ломоносова «Просвечивающая электронная микроскопия» и методами светорассеяния (турбидиметрический метод, метод фотон-корреляционной спектроскопии). Было установлено, что наивероятнейший размер частиц лежит в интервале от 30 до 60 нм в зависимости от методики синтеза.

Были проведены тестовые испытания каталитической активности нанесенных катализаторов, для получения которых были использованы наночастицы  $MnO_2$ , синтезированные по разработанным методикам. Нанесённые катализаторы получали методом пропитки дроблёных керамических мембран и испытывали в реакции разложения пероксида водорода в реакторе периодического действия. Было установлено, что при одинаковой массе каталитически активного компонента и одинаковых условиях проведения эксперимента максимальная конверсия наблюдалась для катализаторов, синтезированных с использованием дисперсий, полученных по реакции перманганата калия с тиосульфатом натрия, сохраняющих свою агрегативную устойчивость в нейтральной среде (рН  $6,0 \pm 1,0$ ).

### Литература

1. Бондарева Г.М., Люлина А.А., Вержичинская С.В., Яровая О.В., Яремчук М.С. Применение наночастиц  $Co_3O_4$  и  $MnO_2$  для получения каталитически активных слоев на поверхности плоских керамических мембран. //Химическая технология функциональных наноматериалов: Сб. Матер. Междунар. конф. со школой и мастер-классами для мол. ученых. - М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. - С. 297 - 299.

## ПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ИОНОМЕРНЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Дулмаев С.Э., Сазонов О.О., Коробкина А.А., Закиров И.Н.,  
Давлетбаева А.Р.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия

Целью данной работы явилось исследование паропроницаемости пористых полиуретановых материалов, получаемых на основе иономерных гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты (АЭБК).

В результате исследования получены гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты, содержащие объемные заместители в одном из ответвлений. Установлено что создание гиперразветвленной структуры не является достаточным условием для создания пор в материале. Для создания стерических затруднений и разделенных в пространстве ионных пар в составе полиуретанов предварительно были получены как бифункциональные, так и трехфункциональные аддукты (ЭМ), основанные на взаимодействии диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (эпоксидной смолы ЭД-20) с моноэтаноламином (МЭА). Затем на основе АЭБК и ЭМ были получены аминоэфиры борной кислоты (АЭБК-ЭМ), содержащие в одном из ответвлений ЭМ. Наличие свободных групп В-ОН в составе АЭБК-ЭМ (установленных с использованием спектроскопии ЯМР  $^{11}\text{B}$ ) и вторичного амина ведет к образованию бората вторичного аммония. Наличие значительных пространственных затруднений в АЭБК-ЭМ должно стать причиной разделения в пространстве аниона и протона. На основе АЭБК-ЭМ и ароматических полиизоцианатов были получены полиуретановые пленочные материалы (АЭБК-ЭМ-ПУ).

Результаты исследований, проведенных с использованием АСМ согласуются с результатами исследования пористой структуры с привлечением методов порометрии. Для АЭБК-ЭМ-ПУ размеры пор зависят от содержания ЭМ и не носят аддитивного характера. Отсутствие аддитивности в изменении размера пор для АЭБК-ЭМ-ПУ от содержания ЭМ свидетельствуют о неоднозначном характере влияния ЭМ на процессы макромолекулярной и надмолекулярной организации АЭБК-ЭМ-ПУ. Установлено, что зависимость значений паропроницаемости также носит неаддитивный характер от содержания ЭМ.

## СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ МЕДИ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Косарев А.А., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*alex\_221\_93@mail.ru*

В работе исследовано влияние режимов электроосаждения меди, гидродинамических условий и присутствия добавок на равномерность распределения меди в сквозных отверстиях печатных плат диаметра 0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 мм. Толщина платы составляла 1,5 мм.

Покрyтия получали электрохимическим способом из растворов следующих составов:  
-  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 60 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 220 г/л (электролит I);

-  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 60 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 220 г/л;  $\text{NaCl}$  - 120 мг/л;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5 г/л; Cupracid TP Leveller - 20 мл/л; Cupracid Brightener – 2 мл/л (электролит II).

Электроосаждение проводили при помощи потенциостата IPC-Pro MF в условиях постоянного тока при плотности тока  $i = 1 \text{ А/Дм}^2$  и в реверсном режиме:  $i_k = 1 \text{ А/Дм}^2$ ,  $i_a = 3 \text{ А/Дм}^2$ ,  $t_k = 20 \text{ мс}$ ,  $t_a = 1 \text{ мс}$ . Скорость перемещения образца в горизонтальном направлении при возвратно-поступательном движении штанги составляла 1 см/с и 2,5 см/с.

Толщину покрытия определяли по фотографиям, полученным при помощи конфокального лазерного микроскопа Olympus LEXT4100 при увеличении в 2000 раз. Средняя толщина покрытия составляла 25 мкм.

Равномерность распределения меди определяли по соотношению средней толщины покрытия внутри отверстия  $H$  к средней толщине покрытия снаружи отверстия  $S$ . Относительная погрешность определения величины  $H/S$  составило 15%.

Улучшить распределение меди в отверстиях печатных плат возможно путем варьирования гидродинамических условий, состава электролита, режима осаждения [1,2].

В случае электроосаждения меди из электролита с комплексом выравнивающих и блескообразующих добавок при увеличении скорости образца от 1 до 2,5 см/с параметр  $H/S$  возрастает в 1,5 – 2 раза для узких отверстий диаметра 0,2 и 0,4 мм, для более широких отверстий диаметра 0,8 и 1 мм распределение меди достаточно равномерно (таблица 1).

Таблица 1. Распределение гальванической меди в отверстиях печатной платы

d отверстия, мм	H/S, %		
	Режим постоянного тока		Режим реверса тока
	Покачивание 1,0 см/с (электролит II)	Покачивание 2,5 см/с (электролит II)	Покачивание 2,5 см/с (электролит I)
0,2	66	117	113
0,4	76	108	120
0,8	90	92	126
1,0	82	105	130

На микрофотографиях поперечных шлифов видно, что увеличение скорости движения образца в горизонтальном направлении значительно улучшает распределение меди в отверстиях в условиях постоянного тока (рис.1). Вероятно, это связано со снижением диффузионных ограничений по разряжающимся ионам меди. Применение реверсных режимов осаждения может способствовать формированию равномерных покрытий на сложнопрофилированных поверхностях [3], в том числе в отверстиях печатных плат [2].

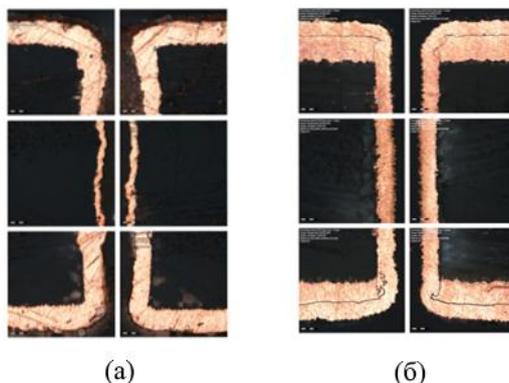


Рис.1. Микрофотографии поперечных шлифов отверстий печатных плат при увеличении в 2000 раз: (а) – диаметр отверстия 0,2 мм,  $i = 1 \text{ А/Дм}^2$ , скорость движения образца 1 см/с; (б) – диаметр отверстия 0,2 мм,  $i = 1 \text{ А/Дм}^2$ , скорость движения образца 2,5 см/с.

Действительно, при реверсировании тока удается сформировать равномерное покрытие внутри как узких, так и широких отверстий. Соотношение средней толщины покрытия внутри отверстия к средней толщине снаружи составляет от 113 до 130%.

Таким образом, улучшение распределения слоя меди достигается при использовании специальных добавок либо реверсных режимов в условиях достаточно интенсивного перемешивания раствора.

#### Литература

1. M. Wunsche, W. Dahms, H. Meyer, R. Schumacher. The influence of organic additives on the thickness distribution of tubular metalized through-holes // *Electrochimica acta*. 1994. Vol 39. No 8/9. 1133-1337.
2. M.R. Kalantary, D.R. Gabe, M.R. Goodenough. Unipolar and bipolar pulsed current electrodeposition for PCB production // *Journal of applied electrochemistry*. 1993. 23. 231-240.
3. Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. Исследование влияния параметров импульсного реверсивного тока и состава раствора на рассеивающую способность электролита меднения // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. том 25. № 2. С. 41-47.

### ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ХРОМАТНЫХ РАСТВОРОВ ПАССИВИРОВАНИЯ ЦИНКА

**Кругликов С.С.<sup>1</sup>, Некрасова Н.Е.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1</sup>, Филатова Е.А.<sup>1</sup>,  
Тележкина А.В.<sup>1</sup>, Новикова Н.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Москва, Россия  
*skruglikov@mail.ru*

Электромембранные процессы используются в гальванотехнике для регенерации и утилизации отработанных электролитов, а также для удаления из них примесей, переработки отходов и т. д. [1-4]. Регенерация хроматных растворов позволила многократно сократить расход основных химикатов – хромовой кислоты и ее солей. Однако существующая технология не решает вопрос утилизации излишних объемов католита, образующихся в результате переноса воды из анолита в католит и представляющих собой раствор серной кислоты, содержащий ионы натрия, цинка, двух- и трехвалентного хрома. Задачей данной работы является поиск таких технологических решений, которые позволили бы предотвратить образование отходов, содержащих соединения тяжелых металлов – цинка и хрома, а также существенно снизить расход хромата, добавляемого в раствор пассивирования для компенсации потерь хрома за счет переноса ионов трехвалентного хрома в католит. Для проведения процесса регенерации был выбран раствор радужного пассивирования следующего состава:  $\text{HNO}_3$  20-25 г/л;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  20-25 г/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20-25 г/л; pH 1,4-2,2; температура комнатная, продолжительность обработки 30 сек. В 1 л растворяли 5,4 г металлического цинка, после чего полученным раствором заполняли анодную камеру двухкамерного электролизера с мембраной МК 40Л. Анод – титановая пластинка с покрытием на основе оксидов титана, иридия и олова, обладающим электронной проводимостью. Катодом служила медная пластинка. Электролиз проводили в две стадии. В первой стадии католитом служил раствор серной кислоты с начальной

концентрацией около 20 г/л. В процессе электролиза периодически контролировали рН католита, не допуская его роста свыше 0-1, и подавляя, таким образом, разряд ионов цинка на катоде. По окончании первой стадии к католилу добавляли карбонат натрия до рН 3-4 и проводили вторую стадию электролиза, в ходе которой на катоде осаждался цинк, содержащий в качестве примеси около 20% хрома. После осаждения на катоде большей части ионов цинка, содержавшихся в католите, электролиз прекращали. После этого рН католита повышали до 9-10 добавлением карбоната натрия. Образовавшийся осадок гидроксидов хрома (III) и (II) с небольшой примесью гидроксида цинка отфильтровывали, высушивали, взвешивали и растворяли в анолите перед началом нового цикла регенерации. Содержание примеси хрома в осадках цинка определяли рентгено-флюоресцентным методом. Регенерация раствора пассивирования - суммарный результат двух самостоятельных процессов - миграционного переноса ионов цинка из анолита в католит и анодного окисления ионов трехвалентного хрома в хромат. Нежелательными побочными процессами являются миграционный перенос ионов водорода, натрия и трехвалентного хрома из анолита в католит и перенос анионов сульфата в противоположном направлении. Скорость каждого из побочных процессов увеличивается пропорционально росту концентрации соответствующих ионов. Поэтому проведение регенерации при пониженной концентрации ионов цинка в анолите нецелесообразно, поскольку параллельно снизится и скорость их миграционного переноса в католит и соответственно увеличится удельный расход электроэнергии. Сочетание максимальной производительности и минимальных энергозатрат при проведении любых процессов удаления каких-либо ионов из регенерируемых растворов достигается при эксплуатации рабочего раствора с его одновременной регенерацией. При этом целесообразно установить такие параметры процесса, при которых концентрация удаляемых ионов в рабочем растворе будет лишь несколько ниже максимальной допустимой (например, около 60-80%) и, соответственно, число переноса этих ионов - через мембрану будет приближаться к максимальной возможной величине. Проведение процесса в два этапа полностью устранило образование на катоде цинковых дендритов, растущих в направлении мембраны, и обеспечило формирование на всей поверхности катоде компактного слоя цинковой губки.

Кроме того, новая схема проведения процесса регенерации позволила уменьшить расход соединений шестивалентного хрома, так как большая часть ионов трехвалентного хрома, перешедших через мембрану в католит вместе с ионами цинка, возвращается в анолит в виде гидроксидов, где они окисляются на аноде до хромата. Для этого после проведения второго этапа и извлечения практически всего цинка из католита раствору добавляют гидроксид натрия для осаждения гидроксидов хрома, которые затем растворяют в анолите, нейтрализуя избыток кислоты в анолите, возникший в результате переноса ионов сульфата из католита в анолит. Такая схема процесса позволяет полностью устранить образование жидких отходов, содержащих соединения тяжелых металлов.

Оценивая количественную сторону рассматриваемых процессов, необходимо учитывать принципиальное отличие условий проведения лабораторных экспериментов от условий эксплуатации данной технологии в гальваническом цехе. В лабораторных экспериментах объемы анолита и католита соизмеримы, тогда как промышленная установка представляет собой ванну хроматной обработки, содержащую десятки - сотни литров раствора, являющегося анолитом, а объем катодной камеры (погружного электрохимического модуля - ПЭМа) - не превышает нескольких литров. Потому состав рабочего раствора в производственной ванне можно стабилизировать не только в отношении концентрации непрерывно удаляемых из него ионов цинка, но и путем

периодического добавления к нему гидроксидов хрома, получаемых из сульфатов хрома, быстро накапливающихся в небольшом объеме католита. Единственным твердым отходом, который можно полностью утилизировать на предприятиях, производящих металлический цинк, является осажденный на катоде цинк, содержащий примесь металлического хрома

### Литература

1. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – history, current status and perspective // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 209. P. 737.
2. Первов А.Г., Андрианов А.Г., Горбунова Т.П., Багдасарьян А.С. Мембранные технологии в решении экологических проблем // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т. 1. № 2. С. 873.
3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Гальванический участок без очистных сооружений // *Практика противокоррозионной защиты*. 2017. Т. 86. № 1. С. 41.
4. Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В. Применение анода –  $Ti/IrO_2/SnO_2/PbO_2$  в растворе пассивирования кадмия // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. Т. 25. № 4. С. 4.

## МЕМБРАННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

**Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Мостовая У.Л.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
*kuzn@muctr.ru***

При определении элементов в сложных многоэлементных матрицах, например в пробах морских вод, широко используют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), в сочетании с приемами абсолютного и относительного концентрирования [1]. Имманентные особенности РФА требуют получения удобных для работы концентратов-излучателей в условиях минимального фона. Один из последних вариантов такого концентрирования связан с применением приемов мембранной фильтрации зольей, содержащих определяемый элемент в форме хелата с органическим реагентом и частицы индифферентного органического соосаждителя [2].

Концентрирования включает пробоподготовку, выполнение аналитической реакции комплексообразования, добавление этанольного раствора поливинилбутираля, высаживающегося в виде золя, и раствора желатины для обеспечения агрегативной устойчивости золя. Отфильтровывание позволяет получить концентрат-излучатель с равномерным распределением его по поверхности фильтра с хорошо воспроизводимым фоном за счет рассеивания излучения на матрице концентрата. На основе изучения фракционного состава золя методом фото-корреляционной спектроскопии механизм соосаждения можно интерпретировать как образование твердого раствора с долей адсорбции агрегатов хелата на поверхности дисперсной фазы золя полимера. Поверхность используемого бумажного фильтра типа «синяя лента» целесообразно предварительно кондиционировать, отфильтровывая специально подготовленный золь, содержащий фазы органического реагента и полимерной матрицы. Подчеркнем, что для обеспечения желаемой избирательности выполняют подбор реагента,

маскирующих комплексообразователей и т.д., используя обширные наработки химии органических аналитических реагентов.

В качестве примера на рис.1 приведена регистраграмма определения W(VI) Mo(VI) и V(V) в пробе морской воде. Пределы обнаружения в зависимости от выхода флуоресценции элемента составляют 0.2...2 мкг/мл (метод стандарта фона).

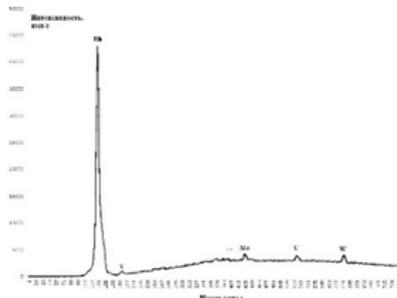


Рис. 1. Рентгеновская флуоресценция концентрата, полученного осаждением 8-гидроксихинолинов из пробы океанической воды в присутствии ЭДТА, рН 5. Спектрометр SkyRay EDX 3600В.

### Литература

1. Marguí E., Zawisza B., Sitko R. Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. Review // Trends Anal. Chem, 2014, Vol. 53, P. 73–83.
2. Пат. RU2623194С1, РФ: Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л., Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием соосаждением. 22.06.2017, Бюл. N 18.

## О РЕЗУЛЬТАТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Кузовков С.В., Сабирова Т.М., Неволлина И.В.

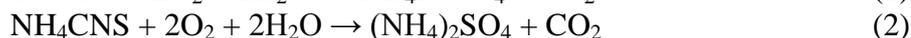
Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*serg-kuzz@yandex.ru*

В процессе физико-химической и биологической очистки сточных вод (СВ) коксохимического производства (КХП) от нелетучих солей аммония (хлорида, роданида и сульфата) расходуется большое количество дорогостоящих щелочных реагентов таких как NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> (последний в России не применяется).

Учитывая, что на процесс биологической нитри-денитрификации летучих солей аммония щелочной реагент не требуется (для нелетучих солей аммония расход щелочного реагента стехиометрический [1]), одним из направлений уменьшения стоимости биочистки представляется снижение содержания роданидов в исходной СВ. Это обусловлено тем, что процесс биоокисления роданидов сопровождается образованием нелетучих солей аммония (реакции 1,2):



Исходя из этого, задачей настоящей работы было исследование возможности селективного удаления роданид-иона из сточных вод КХП до биологической очистки.

В работах [2,3] сообщается, что в процессе нанофильтрации модельного раствора, содержащего фенол, ионы аммония и цианида через мембрану HR-98-PP, наблюдалось отделение цианид-иона (в поток фильтрата) от фенола и аммоний-иона (поток концентрата).

Учитывая возможности мембранных технологий, были проведены эксперименты с применением элемента nanoRO KCH 1812-15 для решения поставленной задачи.

Опыты проводились на модельном растворе, содержащем фенол (69,5 мг/дм<sup>3</sup>), ион-аммония (61,2 мг/дм<sup>3</sup>) и роданид-ион (332 мг/дм<sup>3</sup>) в циркуляционном режиме, т.е. со смешением получаемых потоков после мембранного элемента. При этом исследовалось влияние рН модельных растворов на селективность мембраны по отношению к каждому из указанных компонентов. Условия эксперимента: диапазон значений рН раствора 7,5–9,8; температура 30 °С; рабочее давление 0,40–0,42 МПа.

Корректировка рН проводилась путем добавки гидроксида натрия в модельный раствор. Результаты эксперимента представлены в виде графиков на рис. 1.

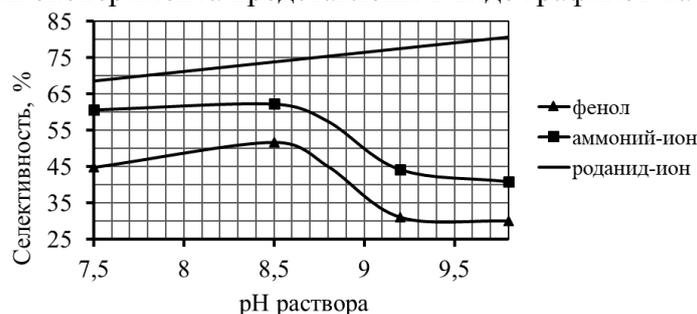


Рис. 1. Влияние рН на селективность по компонентам модельного раствора

Как следует из графиков рис. 1, селективность по фенолу и иону аммония изменяется с ростом рН, что может быть обусловлено смещением ионного равновесия фенола и иона аммония вправо по реакциям (3, 4):



Обнаруженные закономерности были проверены в эксперименте с разбавленными до уровня модельных растворов производственными СВ КХП (табл. 1).

Условия эксперимента: температура СВ 30 °С; рабочее давление 0,4–0,42 МПа. Доза добавленного гидроксида натрия составила 80 г/дм<sup>3</sup>. Значение рН до обработки СВ – 8,35; после – 8,65. Определялась селективность по компонентам до и после коррекции рН.

Таблица 1. Результаты исследований на производственной СВ

Компонент	Ед. изм.	Содержание			Степень очистки, %	
		в СВ	в фильтрате		рН 8,35	рН 8,65
			рН 8,35	рН 8,65		
Ион аммония	мг/дм <sup>3</sup>	52,4	8,02	27,06	84,7	48,4
Фенолы общие	мг/дм <sup>3</sup>	172,5	47,93	76,68	72,2	55,5
Роданид-ион	мг/дм <sup>3</sup>	68,7	13,91	12,17	79,8	82,3
ХПК	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1021,4	279,7	267,5	72,6	73,8

Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что выявленные в эксперименте с модельным раствором закономерности подтверждаются и для реальных СВ КХП: с увеличением рН при сохраняющейся селективности по роданид-иону происходит снижение селективности по фенолу и иону аммония, то есть наблюдается их концентрирование в фильтрате. Одновременно наблюдается существенное снижение бихроматной окисляемости (ХПК) и обесцвечивание фильтруемой воды, имевшей коричневую окраску.

Таким образом, используя выявленную закономерность, представляется возможным в реальном производственном процессе обеспечить переход в концентрат роданид-иона, и, тем самым, снизить его содержание в воде, передаваемой на биоочистку. Концентрат роданид-иона может быть утилизирован другим способом, например, присадкой к коксуемой шихте.

Вместе с тем, следует отметить, что фактором, ограничивающим применение указанного типа мембран для частичной или полной очистки фенольных сточных вод КХП, может стать взаимодействие фенолов и других органических веществ с материалом мембраны. В связи с этим требуется специальное исследование оценки устойчивости материала мембран и обратимости (или необратимости) процессов ее взаимодействия с органическими загрязнителями СВ КХП.

### **Литература**

1. Sabirova T. M. Prospects for biotechnology in wastewater processing at coke plants // *Coke and chemistry*, 2016. Vol. 59, Iss. 3, p. 111–116.
2. Minhalma M., Norberta de Pinho M. Integration of nanofiltration/steam stripping for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters // *Journal of Membrane Science*, 2004, № 242, p. 87–95.
3. Korzenowski C. [et al.]. Nanofiltration for the treatment of coke plant ammoniacal wastewaters // *Separation and Purification Technology*, 2011, № 76, p. 303–307.

## **ПОДЛОЖКИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**Сенина М. О., Лемешев Д. О., Педченко М. С.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**

**Москва, Россия**

*snnmarina@rambler.ru*

Защита окружающей среды в настоящее время – одна из актуальных задач, которые стоят перед человечеством. В эпоху развитого промышленного производства очень важно бороться с загрязнением токсичными выбросами предприятий и перерабатывать отходы с целью их вторичного использования. Научный анализ свидетельствует о том, что необходимо создать эффективные и современные системы очистки сточных вод, для обеспечения более качественного удаления загрязнений и сохранения окружающей среды [1].

Новейшим и довольно перспективным направлением в химической отрасли является мембранная технология. Важные преимущества применения мембранных установок – простота их устройства, экономичность, возможность использования в процессе обычных температур, различные вариации масштаба производства. Появилась возможность для создания новых, простых и мало энергопотребляющих технологических схем, обеспечивающих эффективную очистку сточных вод, а так же вторичного использования сырьевых ресурсов и отходов [2].

В установках мембранных процессов применяются проницаемые перегородки – мембраны. При переходе от микрофильтрации к ультрафильтрации размер пор в мембранах уменьшается, что приводит к необходимости увеличения рабочего давления. Поэтому мембраны должны обладать, помимо высокого уровня открытой пористости, также высоким значением механической прочности.

Материалом, позволяющим получать подложки мембран с требуемыми эксплуатационными свойствами и широко применяемым в производстве, является корундовая керамика. Однако, производство керамики из корунда является энергозатратным ввиду того, что для спекания такого материала необходимы высокие температуры. Применение добавок эвтектического состава является эффективным методом снижения температуры спекания, который, кроме этого, способствует улучшению механических свойств изделия.

Цель данной работы – получение дисковых пористых подложек керамических мембран на основе корунда. Создание изделий с величиной открытой пористости > 40 % и диаметром пор менее 1 мкм.

Исходным материалом для подложек служил электроплавленный корунд марки F600. Для снижения температуры спекания вводилась добавка эвтектического состава в системе MnO-TiO<sub>2</sub>. Заготовки изготавливались методом полусухого прессования при давлении 10 МПа. Обжиг образцов производился в диапазоне температур 1100-1300 °С.

В ходе работы были получены образцы, обладающие высокими значениями механической прочности и открытой пористости (табл. 1). По совокупности керамических свойств и механической прочности наиболее оптимальными для достижения поставленной цели являются составы, содержащие 3 и 5 мас. % эвтектической добавки и обожженные при 1200 °С.

Величина прочности подложек, содержащих 3 мас.% добавки, бóльшая в сравнении с подложками с 5 мас.% добавки при температуре 1200 °С может быть связана с тем, что при таком количестве добавки образование прочных единичных контактов между частицами твердой фазы, происходит быстрее, тогда как увеличение содержания эвтектики лимитирует данный процесс.

Таблица 1. Значения открытой пористости, средней плотности и механической прочности изделий

Свойство Сод. добавки, мас. %	П <sub>0</sub> , %			ρ, г/см <sup>3</sup>			σ, МПа		
	Т, °С								
	1100	1200	1300	1100	1200	1300	1100	1200	1300
1	42,6	48,8	49,6	1,99	2,38	2,26	5,5	9,9	12,6
3	38,6	44,5	35,4	1,91	2,64	2,66	13,2	19,9	19,7
5	39,1	41,6	35,0	2,00	2,68	2,80	10,8	14,1	23,4
7	45,3	40,7	34,5	2,18	2,67	2,72	9,4	27,4	28,2
10	47,0	38,0	28,5	2,32	2,60	2,55	19,0	27,7	40,2

На рисунке 1 представлены фотографии сканирующей электронной микроскопии подложек, содержащих 3 мас. % добавки и обожженных при 1200 °С.

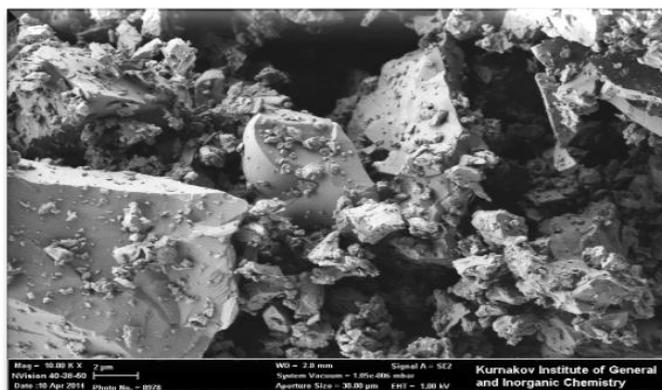


Рис. 1. Микроструктура подложки, содержащей 3 мас. % добавки,  $T_{\text{обж}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

По данным определения распределения пор по размерам наивероятнейший размер пор в образцах лежит в диапазоне 0,5-0,8 мкм, что соответствует уровню микрофльтрации и позволяет наносить селективные слои на полученные подложки мембран без предварительного получения промежуточных слоев.

### Литература

1. Мустафанова Г. К. Разработка технологии очистки сточных вод красильно–отделочного производства // Технические науки–от теории к практике, 2013, №. 21, с. 132-145.
2. Таныгина Е. Д. Водоочистка посредством мембранных технологий // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2007, Том 12, №. 6, с. 657–658.

## МАССОПЕРЕНОС В МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Скудин В.В., Макаревич М.Ю.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
maximilian\_95@mail.ru**

Относительно молодая отрасль мембранного катализа, зародившаяся в 60-х годах XX века [1] на основе исследований академика В.М. Грязнова, в настоящее время развивается в России и за её пределами различными путями. Часть зарубежных авторов предпочитает рассматривать мембранные каталитические реакторы с неподвижным или псевдооживленным [2] слоем катализатора, снабжённые селективной мембраной для отвода части продуктов с целью сдвига равновесия. Другие западные исследователи [3], а вместе с тем и научная группа из РХТУ, используют реакторы с мембранным катализатором, сочетающим в одном устройстве свойства катализатора и мембраны [4].

Применение последнего типа мембранного каталитического реактора подразумевает его работу в различных режимах – дистрибьюторе, контакторе и экстракторе – которые отличаются друг от друга организацией подвода исходных веществ и отвода продуктов. Особое внимание следует уделить режиму контактора, в котором исходные вещества подаются совместно, однако продукты могут выводиться как пермеат (контактор с принудительным транспортом за счёт разности давлений) и как ретентат (вещества проходят вдоль наружной стороны мембраны и покидают реактор).

При подобной организации потоков ожидалось явное превышение степеней превращения реагентов в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ) в случае принудительного транспорта. Но между тем, опыты с использованием асимметричной мембраны с массивным слоем катализатора (рис. 1) показали равенство концентраций в исследованном интервале времён контакта.

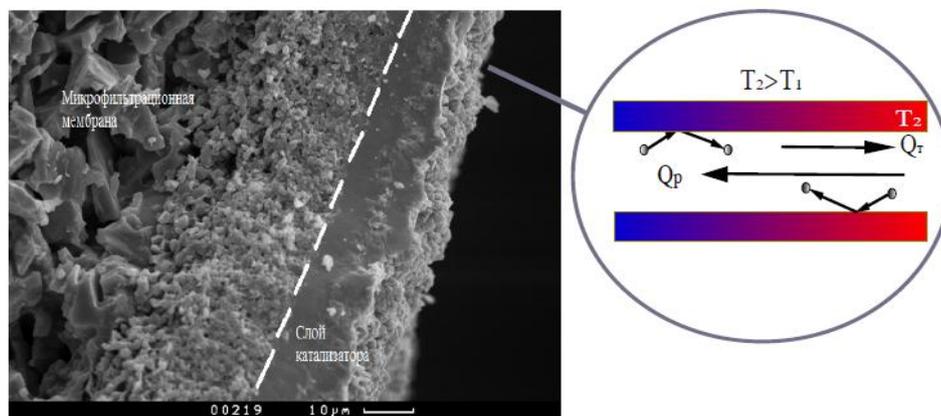


Рис. 1. Массоперенос в поре мембранного катализатора

Подобные результаты наталкивают на мысль о присутствии неучтённого пути массопереноса, которым является тепловое скольжение, сопровождающее свободномолекулярную диффузию в порах катализатора. Впервые явление заметили независимо друг от друга Рейнольдс и Максвелл в 1879 году, позже оно было исследовано Кнудсеном. Заключается оно в пристеночном движении газа от менее нагретых областей к более нагретым, которое становится возможным благодаря уменьшению межмолекулярных соударений и неприменимости условия прилипания. Тепловое скольжение нашло применение в создании газовых микронасосов без движущихся частей, и стало предметом изучения физиков, математиков и инженеров. Воплотить в полной мере идею кнудсеновского насоса удалось лишь с появлением возможности создания сверхмалых каналов (десятки нанометров), что было недоступно в начале XX века. Поры мелкодисперсного мембранного катализатора можно рассматривать как сеть подобных каналов с градиентом температур по длине, обусловленным тепловым эффектом протекающих эндотермических реакций УКМ. Явную пользу в исследовании массопереноса в мембранных катализаторах представляет математическое моделирование теплового скольжения при разных градиентах температур и значениях числа Кнудсена, характеризующего течение газов, Примером вышеописанных работ может служить статья физиков из МГУ, в которой приведены подобные расчёты (рис.2).

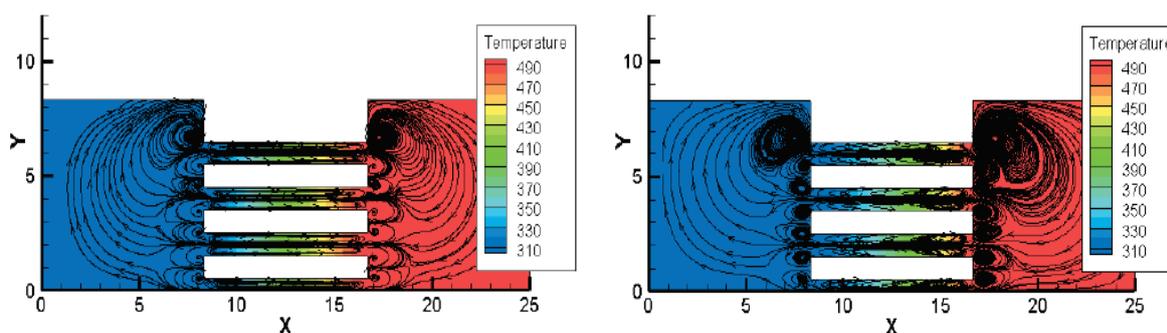


Рис. 2. Распределение температур и линий потоков газа в насосе Кнудсена [5]

Кроме того, немаловажную роль играет и необходимость построения газового микронасоса на основе мембранного катализатора и исследования теплового скольжения одиночных газов и их смесей. Примеры конструкций можно найти в работе [6].

### **Литература**

1. Терещенко Г. Ф., Орехова Н. В., Ермилова М. М. Металлосодержащие мембранные реакторы //Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2007. – С. 4-20.
2. Medrano J. A. et al. Pd-Ag membrane coupled to a two-zone fluidized bed reactor (TZFBR) for propane dehydrogenation on a Pt-Sn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst //Membranes. – 2013. – Т. 3. – №. 2. – С. 69-86.
3. Westermann T., Melin T. Flow-through catalytic membrane reactors—principles and applications //Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2009. – Т. 48. – №. 1. – С. 17-28.
4. Бухаркина Т. В., Гаврилова Н. Н., Скудин В. В. Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование процесса углекислотной конверсии метана //Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 15. – №. 3. – С. 54-59.
5. Timokhin M. Y., Ivanov I. E., Kryukov I. A. Moment equations and gas-kinetic scheme application to numerical simulation of gas flows in micro scale devices //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2014. – Т. 1628. – №. 1. – С. 748-755.
6. Liu J. et al. Demonstration of motionless Knudsen pump based micro-gas chromatography featuring micro-fabricated columns and on-column detectors //Lab on a Chip. – 2011. – Т. 11. – №. 20. – С. 3487-3492.

## **ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ МЕМБРАННОЙ СТУПЕНИ ГИБРИДНОГО МЕМБРАННО-СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТОРА КИСЛОРОДА**

**Тишин А.А.**

**Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ИНТЭЛ,  
Москва, Россия**

*Alexzfrai@gmail.com*

В настоящее время в промышленности используются три основных метода разделения воздуха на компоненты: криогенный, мембранный и сорбционный [1]. Применение того или иного метода разделения чаще всего обусловлено необходимыми объемами продуктов и чистотой разделения. Каждый из методов разделения имеет свои преимущества: возможность получения одновременно нескольких продуктов в разных фазах для криогенного, малые габариты и высокую селективность для мембранного [2], и высокую производительность и степень обогащения для сорбционного. Однако у каждого из методов имеются и свои недостатки: большие энергозатраты и низкую рентабельность при малых объемах производства для криогенного, невозможность получения кислорода высокой чистоты для одиночного мембранного модуля, и низкую степень извлечения, а также загрязненность продуктами истирания сорбентов продуктового потока сорбционного. В последние годы особое внимание все больше уделяется гибридным мембранно-сорбционным системам разделения воздуха. Особенностью таких систем является то, что они одновременно обладают преимуществами как сорбционного, так и мембранного методов, нивелируя недостатки каждого метода в отдельности. Практический интерес представляет разработка портативного генератора кислорода, пригодного для питания аппаратов искусственной

вентиляции легких, на основе гибридных мембранно-адсорбционных газоразделительных систем.

В настоящей работе исследована работа гибридной мембранно-адсорбционной системы разделения воздуха на компоненты [3]. Исследуемая система состоит из двух блоков разделения: сорбционного и мембранного блоков. Сорбционный блок системы включает в себя три адсорбционных колонны заполненных твердым адсорбентом, а мембранный блок представляет собой полуволоконный мембранный разделительный модуль. Режим работы сорбционного блока состоит из трех последовательных стадий: заполнения, продуцирования и сброса. Регенерация сорбента для восстановления его сорбционных свойств организована путем снижения давления до атмосферного, при котором происходит десорбция. Продуцируемая сорбционным блоком смесь подается в мембранный блок системы, где осуществляется ее очистка от продуктов истирания сорбента и дообогащение потока по кислороду. При этом поток, прошедший через мембрану и обогащенный по кислороду выводится потребителю, а обедненный и загрязненный продуктами истирания сорбента подается на вход сорбционного блока, где смешивается с потоком питания системы.

Одной из особенностей работы такого гибридного концентратора кислорода является организация работы мембранного блока системы. На вход полуволоконного мембранного модуля поступает обогащенный кислородом на сорбционной ступени газ. В мембранном модуле организован режим близкий к противотоку. Выход ретентата мембранного модуля через газовый эжектор подключен ко входу сорбционной ступени. Альтернативный вариант использования потока ретентата в соответствии с предложенной схемой организации сорбционной ступени системы [4] может быть направлен на регенерацию сорбента на стадии десорбции, совмещенной со стадией сброса, для повышения энергоэффективности процесса разделения.

Модель гибридной мембранно-адсорбционной системы для разделения воздуха представлена на рис. 1. Для подтверждения эффективности использования на второй ступени гибридного мембранно-сорбционного концентратора мембранного модуля проведен численный расчет процесса разделения в гибридной системе. Ретентат мембранного модуля при моделировании подавался на вход сорбционного блока. На рис.2 представлен трехмерный график зависимости концентрации кислорода в потоке пермеата мембранного модуля от давления потока отбора и концентрации кислорода в потоке питания, поступающем с сорбционной ступени.

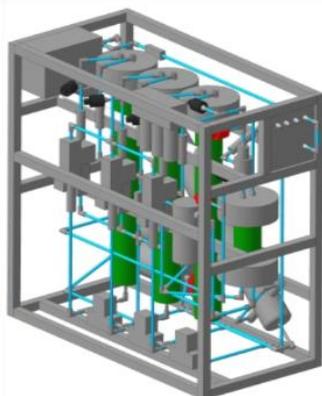


Рис. 1. Модель гибридного мембранно-адсорбционного концентратора кислорода

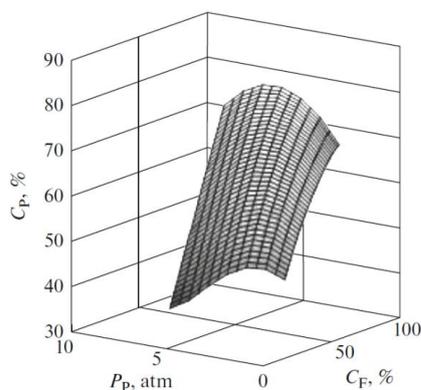


Рис. 2. Трехмерный график зависимости концентрации кислорода  $C_P$  в потоке отбора мембранного модуля от давления потока отбора  $P_P$  и концентрации кислорода в потоке питания  $C_F$

Экспериментальное исследование гибридного концентратора проводилось при следующих рабочих параметрах системы: выходное давление компрессора 8 атмосфер; рабочее давление адсорберов 8 атмосфер; давление на входе в мембранный модуль 8 атмосфер; давление продуктового потока гибридной мембранно-сорбционной системы 6 атмосфер; производительность 10 литров в минуту с концентрацией кислорода 70%.

### Литература

1. Pan M., Omar H. M., Rohani S. Application of Nanosize Zeolite Molecular Sieves for Medical Oxygen Concentration // *Nanomaterials*, 2017, Т. 7, №. 8, С. 195.
2. Каграманов Г., Фарносова Е.Н. Научные и инженерные принципы разработки мембранных систем разделения газов // *Теоретические основы химической технологии*, 2017, № 1, Р. 43–50.
3. Tishin A.A., Gurkin V.N., Laguntsov N.I., Kurchatov I.M. Study of Separation Characteristics of a Hybrid Membrane–Sorption System // *Petroleum Chemistry*, 2018, Vol. 58, No. 2, pp. 55–60.
4. Tishin A.A., Gurkin V.N., Kurchatov I.M. PSA-Stage Features of the Hybrid Membrane-Sorption Oxygen Concentrator // *KnE Engineering*, 2018, p 457-463.

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ

**Трошкина И.Д., Печень В.А., Жукова О.А.**

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия**

*tid@rctu.ru*

Многокомпонентные ренийсодержащие сплавы содержат ряд ценных редких и цветных металлов, поэтому обязательным требованием к технологиям утилизации их отходов является комплексность переработки [1, 2].

К одному из видов вторичного рениевого сырья относятся шлифотходы, образующиеся при шлифовке изделий из жаропрочных сплавов. В отличие от переработки других видов отходов для шлифотходов используются гидрометаллургические методы, связанные с селективным растворением порошкообразного сырья и получением сложных по составу растворов.

Цель работы – изучение возможности электродиализного разделения рения и никеля в растворе, образующемся при переработке шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов на никелевой основе.

В качестве исходных использовали растворы, получаемые после извлечения рения из солянокислых растворов сорбцией на ионите.

Для проведения электродиализа использовали стандартный лабораторный трехкамерный электродиализатор, выполненный из оргстекла, с двумя предварительно подготовленными в соответствии с ГОСТ 17553-72 ионообменными мембранами: катионообменной мембраной МК-40 и анионообменной мембраной МА-40.

В качестве электролита в обеих камерах использовали кислоту (рН 1).

Отбор проб из катодной, анодной и центральной камер осуществляли каждые 30 мин, контролируя изменение силы тока и напряжения. Начальная сила тока составляла 1,2А, напряжение 30V.

Электродиализ растворов рения и никеля проводили в течение 4 ч.

Изучено накопление рения в анодной камере и никеля в катодной камере во времени при различном удельном расходе энергии.

Установлено, что при выбранной длительности процесса электролиза рений переходит в анодную камеру на 50,9 %, а никель в катодную камеру на 23,9 %.

### Литература

1. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения. М.: РИОР : ИНФРА-М, 2014, 95 с.
2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015, 329 с.

## ОЧИСТКА ЭМУЛЬСИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНИРОВАНИЯ И МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**Фаизов А.А., Ягафарова Г.Г., Курова Е.С., Акчурина Л.Р.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа Россия**

*azat2113@mail.ru*

В результате хозяйственной деятельности человека с каждым годом происходит увеличение количества загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду. По объектам воздействия различают загрязнение поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха и почв. Наибольшее значение для природной среды и, соответственно, для человека, имеет вода, являющаяся уникальным веществом.

В промышленности водная среда подвергается химическому, физическому и биологическому воздействиям, в результате чего образуются сточные воды, среди которых особое место занимают эмульсионные сточные воды. Для их очистки, в большинстве случаев, применяются нефтеловушки, отстаивание, фильтрование. Главным недостатком вышеназванных методов является малая эффективность очистки. В связи с чем, очевидна необходимость внедрения более современных и эффективных технологий водоочистки.

Целью данной работы является исследование применения метода озонирования и мембранных технологий для очистки эмульсионных сточных вод.

Технология озонирования основана на использовании газа озона — сильного окислителя. При взаимодействии с химическими веществами и микроорганизмами, происходит окисление, а озон превращается в обычный кислород.

Мембрана представляет собой селективно проницаемую перегородку. Под воздействием движущей силы, проходящей через мембрану, поток разделяется на две фазы – прошедший фильтрат и задерживаемый на поверхности концентрат.

В настоящей работе приведены результаты исследования мембранной очистки совместно с озонированием. В качестве водонефтяной эмульсии был использован модельный раствор с содержанием 1 мл нефти на 100 мл дистиллированной воды. Первым этапом проводилось озонирование в течение 30 минут. Далее сточная вода пропусклась через мембранный фильтр ULP-1812-75G, с размером пор 0,0001мкм, с помощью установки мембранной очистки. Эффективность очистки оценивали по значению ХПК, определенное на автоматическом титраторе. У исходной водонефтяной эмульсии ХПК составило 802 мгО<sub>2</sub>/л, у воды после мембранного фильтра ХПК снизилось до 26-27 мгО<sub>2</sub>/л, а с применением озонирования составило 12-13 мгО<sub>2</sub>/л.

Полученные результаты были подтверждены на реальных сточных водах ОАО «Башнефть-Оргсинтез» со значением ХПК 953 мгО<sub>2</sub>/л. После применения озонирования и мембранного фильтра была достигнута высокая степень очистки 98%.

Это доказывает, что применение озонирования в качестве предварительной очистки сточной воды и мембранных фильтров, позволяет достичь высокой степени очистки и уровня ПДК в очищаемой воде.

### Литература

1. Шахова Ф.А., Ягафарова Г.Г., Мухамадеева А.И. Воздействие на окружающую среду технологических процессов нефтегазовой отрасли - Уфа: учебное пособие, Нефтегазовое дело, 2012. – 442 с.
2. Фаизов А.А., Дряхлов В.О., Фазуллин Д.Д., Ягафарова Г.Г., Ягафарова Д.И. Комплексный метод очистки сточных вод нефтехимических предприятий // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 24. – С. 136-138.

## МАЯТНИКОВАЯ ЦЕНТРИФУГА ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ

**Филимонов М.И., Черикова К.В., Баранов Д.М., Новиков А.Е.**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*maks.filimonov.1986@mail.ru*

Постоянно растущие требования к качеству воды, используемой в бытовых и промышленных целях, обуславливают необходимость совершенствования аппаратного оформления водоочистных сооружений [1]. Одним из наиболее эффективных способов водоочистки является процесс ультрафильтрации, в ходе которого происходит отделение макромолекулярных компонентов из жидкости путем пропускания последней через полупроницаемые мембраны. Для реализации данного процесса необходимо создавать перепад давления на мембране от 0,1 до 1 МПа, что приводит к увеличению энергетических затрат и снижает энергоэффективность очистных сооружений. С целью сокращения энергетических затрат, необходимых для ультрафильтрации, была разработана конструкция маятниковой центрифуги (рис. 1), отличительная особенность которой состоит в наличии дополнительного перфорированного ротора с закрепленной на внутренней стенке полупроницаемой мембраной [2].

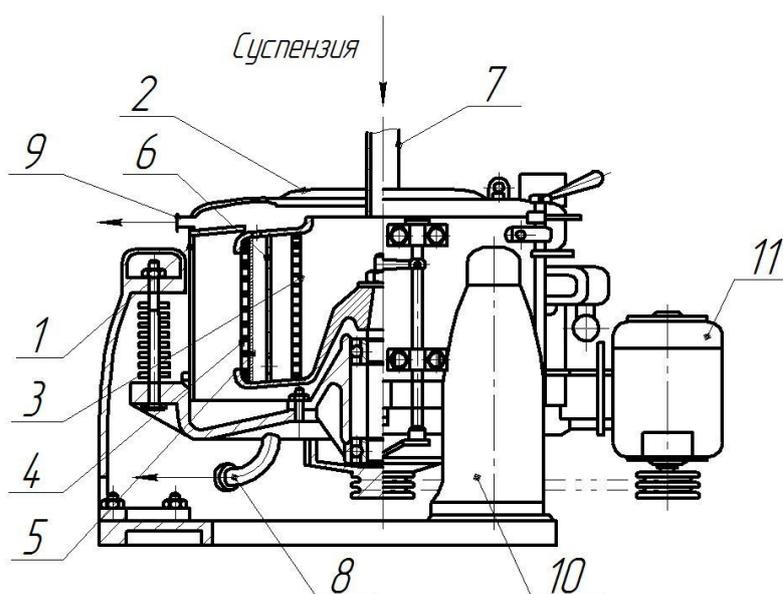


Рис. 1. Маятниковая центрифуга для мембранного разделения (позиции по тексту)

Во время работы центрифуги очищаемую жидкость подают через питающий штуцер 7 вовнутрь перфорированного ротора 3, который приводится во вращение электродвигателем 11 через шкивы посредством клиноременной передачи. Под действием центробежной силы очищаемая жидкость прижимается к боковой стенке перфорированного ротора 3 и под действием центробежного давления продавливается через фильтровальный материал, закрепленный на внутренней стенке ротора. Очищенный от частиц дисперсной фазы фильтрат центробежной силой прижимается к цилиндрической перегородке и, пройдя через отверстие, расположенное в ее нижней части, прижимается к поверхности полупроницаемой мембраны 5, закрепленной на внутренней поверхности дополнительного перфорированного ротора 4. Под действием центробежного давления идет процесс ультрафильтрации на полупроницаемой мембране с образованием пермеата, который представляет собой жидкий компонент, очищенный от растворенных загрязняющих молекул. Полученный пермеат выводится из кожуха центрифуги через штуцер 8, а концентрированный раствор фильтрата, то есть ретант, через отверстие в верхней крышке ротора 2 и с помощью штуцера 9 выводится из центрифуги.

Выгрузка осадка, образующегося на фильтровальном материале, осуществляется периодически, при этом подачу очищаемой жидкости прекращают, электродвигатель 11 выключают и после остановки вращения роторов 3 и 4, вручную удаляют осадок.

Однако полупроницаемая мембрана 5 такой очистки не требует, так как все сконцентрированные примеси в виде ретанта выходят через отверстие в верхней крышке ротора 2 и далее по патрубку 9 из кожуха 5.

Внедрение предлагаемой конструкции маятниковой центрифуги на очистных сооружениях промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод позволит отказаться от использования многоступенчатой схемы очистки, поскольку в центрифуге последовательно реализуется процесс фильтрации и ультрафильтрации низко- и среднеконцентрированных гетерогенных жидкостных систем.

Таким образом, организация последовательной фильтрации и ультрафильтрации суспензий в одном агрегате существенно сократит энергетические затраты водоочистных станций и позволит снизить эксплуатационные расходы.

### Литература

1. Хартукова, А.А. Ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос в водоподготовке / А.А. Хартукова // Водоснабжение и канализация. – 2010. – № 1. – С. 47-50.
2. Патент на п. м. 177265 Российская Федерация, МПК В04В 3/00, В04В 5/10, В01Д 63/16, В04В 9/14. Маятниковая центрифуга / А.Б. Голованчиков, М.И. Филимонов, М.К. Доан [и др.]; ВолгГТУ. – № 2017119979, заявл. 06.06.2017; опубл. 14.02.2018. Бюл. № 5.

## МИКРОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ФТОРОПЛАСТОВАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ ГИДРОФИЛЬНАЯ МЕМБРАНА В МОДЕЛИ КЛЕТОЧНОГО БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА

Черенков И.А., Дородова Д.С., Сергеев В.Г.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

*ivch75@yandex.ru*

В последние десятилетия много внимания уделяется созданию гибридных биоэлектрохимических систем, в которых живые клетки становятся распознающим или электрогенерирующим элементом [1–3]. Одним из критически важных аспектов создания таких устройств является иммобилизация клеток. Целесообразно использование для этой цели мембран, являющихся подложкой для клеток и позволяющих контролировать обмен метаболитов и электрохимических медиаторов. Наше внимание привлекли фторопластовые композиционные гидрофильные мембраны (МФФК-Г) (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) – доступные, легко поддающиеся обработке, нетоксичные и выдерживающие стерилизацию.

Из мембраны МФФК-2Г (средний диаметр пор 0,25 мкм) с помощью лазера формировали заготовки диаметром 4 мм, которые наклеивали на центральную часть планарной электродной системы для биосенсоров (ООО «Автоком», Россия). Часть заготовок использовали для иммобилизации клеток перитонеального смыва крыс. Для этого на рабочую (гладкую) поверхность мембраны или на волокнистую подложку наносили клеточную взвесь и оставляли во влажной камере на 12 часов. Контроль иммобилизации осуществляли, окрашивая клетки по методу Гимза и иммуногистохимически – на экспрессию маркеров *CD 68*, в данном случае, характеризующую наличие макрофагов (Рис. 1).

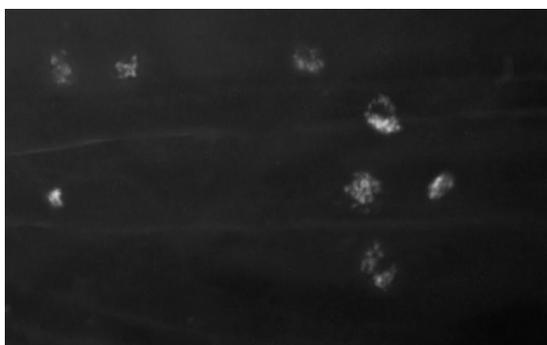


Рис. 1. Экспрессия *CD68* клетками, иммобилизованными на поверхности мембраны МФФК-2Г.

Эксперименты показали хорошую адгезию клеток к мембране. Наибольшее количество клеток удалось иммобилизовать на подложке мембраны. Рабочая поверхность оказалась менее адгезионной по отношению к клеткам. При формировании сенсора мембрану размещали так, чтобы слой клеток был ориентирован к поверхности электрода. При этом между мембраной и электродным материалом сохранялось пространство, заполненное фоновым электролитом (Рис.2).

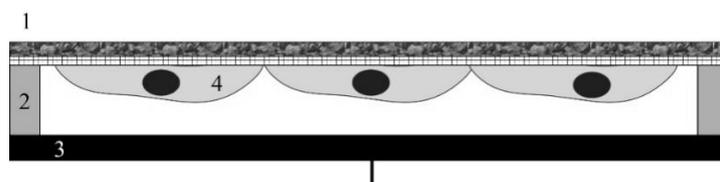


Рис. 2. Компоновка модельного клеточного биосенсора: 1 – мембрана МФФК 2Г; 2 – изолирующая подложка планарного электрода; 3 – рабочий графитовый электрод; иммобилизованные клетки

При внесении в ячейку раствора медиатора (толуидинового синего) в отсутствие клеток, абсолютные пиковые значения токов окисления и восстановления были близки: материалы мембраны непосредственно не влияли на электрохимические превращения красителя, а лишь ограничивали его свободную диффузию. Подобную картину мы наблюдали и в других электрохимических моделях с использованием данного красителя [4]. При использовании мембран с иммобилизованными клетками было обнаружено качественное изменение характера вольтамперных кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) – в присутствии клеток происходит вырождение окислительного пика и увеличение значений силы тока восстановления красителя. При этом абсолютные значения токов существенно снижались по сравнению с бесклеточной системой. По-видимому, нанесение клеточной взвеси на мембрану накладывает дополнительные диффузионные ограничения на поступление красителя к электродной поверхности. Качественные изменения, регистрируемые ЦВА могут быть связаны с окислительно-восстановительной активностью клеток – толуидиновый синий способен проникать в клетки и, благодаря относительно низкому значению стандартного окислительно-восстановительного потенциала, участвовать во внутриклеточных биохимических реакциях.

Таким образом, мембрана МФФК-2Г может быть использована для иммобилизации животных клеток при конструировании электрохимических устройств.

*Авторы благодарят за финансовую поддержку Российский Фонд Фундаментальных Исследований (проект №18-015-00177 А).*

### Литература

1. Justin, G. A. Zhang, Y. Cui X.T., Bradberry, C. W. Sun, M. Sclabassi R.J. A metabolic biofuel cell: conversion of human leukocyte metabolic activity to electrical currents. //Journal of Biological Engineering, 2011, Vol. 5, No 1., p. 5, <http://www.jbioleng.org/content/5/1/5>
2. Güven G., Lozano-Sanchez P., Güven A. Power Generation from Human Leukocytes/Lymphocytes in Mammalian Biofuel Cell. // Int. J. Electrochem., 2013, Vol. 2013, article ID 706792, 11 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/706792>
3. Черенков И.А. Кропачева Т.Н., Перевозчиков, Е.А., Сергеев В.Г. Электрохимическая оценка метаболической активности клеток родококков, иммобилизованных на планарном графитовом электроде. // Технологии живых систем, 2015, Т. 12, № 2, С. 12-19.
4. Черенков И.А., Раевских К.С., Сергеев В.Г., Кривилев М.Д. Моделирование протеазной активности с использованием электрохимического интерфейса. // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2018. Т. 3, № 2. С. 422-426.

## ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИИ ПАРОВ ВОДЫ И НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Тепляков В.В.**  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
*mshalygin@ips.ac.ru*

В непористых полимерных мембранных материалах перенос газов и паров осуществляется по механизму растворение–диффузия. Данный механизм предполагает, что массоперенос через мембрану описывается диффузией молекул-пенетранта и характеризуется коэффициентом проницаемости, который является результатом произведения коэффициентов диффузии и растворимости. Значения коэффициента проницаемости являются основной характеристикой, отражающей свойства мембранного материала, и всегда определяются при их изучении. В свою очередь, составляющие коэффициента проницаемости – коэффициент диффузии и коэффициент растворимости, определяются реже, так как они обычно не всегда рассматриваются при общем сравнении разделительных свойств мембранных материалов и при моделировании процессов мембранного разделения, за исключением нестационарных процессов. Тем не менее, величины коэффициентов диффузии и растворимости необходимы для фундаментальных исследований, прогнозирования газотранспортных свойств мембран, понимания сложных и необычных эффектов массопереноса, изучения и моделирования кинетических (нестационарных) процессов разделения [1].

Существует ряд методов для экспериментального измерения коэффициента диффузии газов и паров в мембранных материалах. Одним из наиболее широко применяемых является метод Дейнеса-Баррера. Данный метод достаточно прост и позволяет определять коэффициенты диффузии и проницаемости в одном эксперименте. Расчет коэффициента диффузии основан на определении времени запаздывания (time-lag) путем экстраполяции линейной части экспериментальной кривой, представляющей стационарное состояние массопереноса, к оси времени. Метод Дейнеса-Баррера подходит для случая, когда имеет место диффузионный перенос, описываемый классическим 2-м законом Фика. Однако, метод непригоден при наличии отклонений массопереноса от классического случая и, более того, не позволяет однозначно выявить наличие таких отклонений. Для определения коэффициентов диффузии паров в данной работе был использован метод регистрации кинетики нестационарного потока через мембрану (дифференциальный метод), позволяющий выявлять отклонения диффузионного переноса от классического 2-го закона Фика.

Дифференциальный метод основан на регистрации нестационарного потока пенетранта через мембрану (рис. 1а). Регистрация потока пенетранта осуществлялась детектором по теплопроводности. Коэффициент диффузии рассчитывался после линейаризации экспериментальной кинетической кривой и аппроксимации полученной зависимости линейной функцией. Одним из преимуществ такой методики является возможность идентификации наличия отклонений массопереноса от второго закона Фика. В этом случае кинетическая кривая после линейаризации не является линейной (рис. 1б). Такое отклонение может возникнуть даже в таком случае, когда коэффициент диффузии постоянен и пенетрант не влияет на полимер, но сорбция пенетранта нелинейна. Для моделирования нестационарного переноса пара и изучения отклонения кинетической кривой от классического случая использованы соответствующие математические модели с различными типами сорбции (например, модель двойной сорбции). Предложена методика расчета коэффициента диффузии с использованием кинетических кривых при наличии отклонений.

Исследование диффузии паров воды и метанола алифатических спиртов проводили на непористых полимерных пленках на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС), толщиной 140 мкм, в диапазоне температур 60 – 90 °С и активности паров 0.3–0.9. В результате было обнаружено, что зависимости коэффициента диффузии паров от их активности в исследованном интервале не наблюдается.

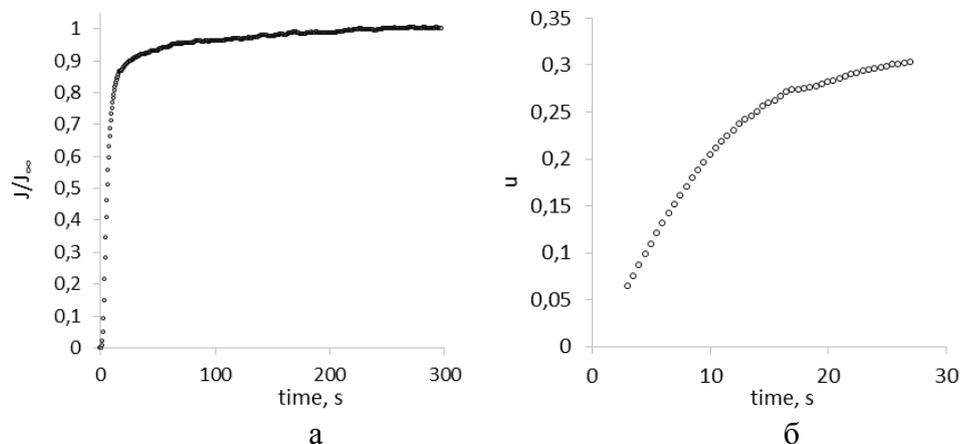


Рис. 1. Экспериментальная (а) и линеаризованная (б) кинетические кривые для проницаемости паров воды через ПВТМС.

В результате, полученные экспериментальные значения коэффициентов диффузии согласуются с оценочными значениями, рассчитанными с помощью корреляционного подхода в работе [2].

Таким образом, перенос паров воды и низших алифатических спиртов в исследуемом полимерном мембранном материале свидетельствует об отклонении от классического 2-го закона Фика, а предложенный метод расчета позволяет определять коэффициенты диффузии с использованием кинетических кривых при наличии отклонений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-08-01187.*

#### Литература

1. Corriou J.-P., Fonteix C. and Favre E. Optimization of a pulsed operation of gas separation by membrane // AIChE J. 2008. Vol. 54. p. 1224–1234.
2. Kozlova A.A., Shalygin M.G. and Teplyakov V.V. On the Relationship between the Permeability Parameters of Gases and Vapors of C1-C4 Aliphatic Alcohols in Hydrophobic Polymeric Membranes // Int. J. Mem. Sci. Tech. 2016. Vol. 3. p. 56-63.

### РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА И ОКСИДА КРЕМНИЯ

**Шапкин Н.П., Шкуратов А.Л., Рыбченко Н.А.**

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*npshapkin@gmail.com*

Была получена мембрана на основе цеолита, отожженной рисовой шелухи, оксихлорида циркония, силиката натрия и акрилсиликоновой эмульсии [1]. Обработка мембраны модификаторами неорганической природы способна приводить к изменению её пропускающей способности. Была исследована мембрана, модифицированная

веществами на основе ферроцианидных комплексов. При использовании раствора, содержащего ионы одинакового заряда и концентрации, в частности ионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с концентрацией каждого 10 ммоль/л, для исходной немодифицированной мембраны наблюдалось некоторое различие в скоростях проникновения данных ионов через мембрану из исходного раствора в дистиллированную воду (рисунок 1а).

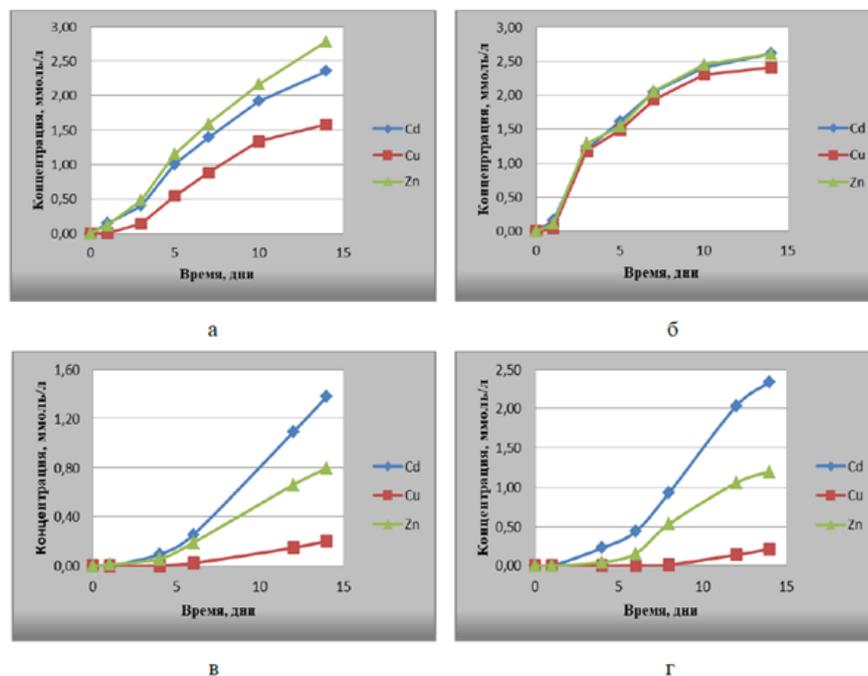


Рисунок 1. Зависимость концентрации ионов, прошедших через мембрану, от времени контакта мембраны с раствором и её вида: а) исходная мембрана; б) мембрана, модифицированная ферроцианидными комплексами железа; в, г) мембрана, модифицированная железосинеродистой кислотой с одной стороны (в - модифицированная поверхность со стороны раствора с ионами металлов, г - со стороны дистиллированной воды).

Так, количество прошедших через мембрану ионов цинка оказалось наибольшим и через 14 дней исследования превышало количество прошедших ионов кадмия в 1,18 раз, а ионов меди – в 1,76 раза. Модификация мембраны ферроцианидными комплексами железа приводит к снижению разделительной способности исследуемого образца по отношению к данным ионам (рисунок 1б), количества прошедших через мембрану ионов различаются менее чем в 1,1 раза (менее 8%). Модификация образца лишь с одной стороны приводит к получению асимметричной мембраны, от расположения которой в ячейках зависят скорости проникновения ионов металлов из исследуемого раствора в дистиллированную воду. Для мембраны, расположенной модифицированной железосинеродистой кислотой поверхностью к раствору, содержащему ионы металлов с концентрацией 10 ммоль/л, наблюдается снижение пропускающей способности в ряду  $\text{Cd}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ , коррелирующее с изменениями радиусов Стокса для этих ионов, причём количество прошедших через мембрану ионов кадмия через 14 дней исследования превышает количество прошедших ионов цинка в 1,73 раза, ионов меди - в 6,9 раза, что показывает существенное увеличение разделительной способности мембраны по отношению к данным ионам (рисунок 1в). Расположение мембраны модифицированной железосинеродистой кислотой поверхностью к ячейке с дистиллированной водой приводит к ещё большему возрастанию разделительной способности: через 14 дней количество прошедших ионов

кадмия в 1,95 раза больше аналогичной величины для ионов цинка и в 11,1 раза - для ионов меди (рисунок 1г).

Таким образом, данная мембрана может быть использована для разделения ионов металлов в растворах с их относительно высоким содержанием.

*Исследования, были проведены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, приложение № 4.8063.2017 / 8.9.*

### **Литература**

1. Способ изготовления формованных керамических мембран: пат. 2561638 Российская федерация МПК С04В35/634, С04В35/16 / Н.Н. Жамская, Н.П. Шапкин, И.Г. Хальченко, А.В. Труханенко, А.Л. Шкуратов, С.А. Каткова; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет». – заявл. 21.05.2014; опубл. 27.08.2015, Бюл. № 27.

## Содержание

<b>Пленарные доклады</b> .....	3
АКАДЕМИК БРУНО АНДРЕЕВИЧ ПУРИН Холькин А.И., Белова В.В., Вошкин А.А. ....	3
ВКЛАД АКАДЕМИКА Б.А. ПУРИНА В РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ Куликова Л.Д., Шпигун Л.К. ....	5
ОСНОВНЫЕ ДАТЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АКАДЕМИКА Б.А.ПУРИНА .....	6
РАБОТЫ Б.А.ПУРИНА И ЕГО НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ПО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗУ Кизим Н.Ф. ....	7
ПАРОФАЗНЫЕ МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БИОСПИРТОВ ИЗ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ Тепляков В.В., Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Нетрусов А.И. ....	8
ГЕТЕРОГЕННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ Голубенко Д.В., Ярославцев А.Б. ....	9
ОТ РАЗРАБОТКИ ДО ОСВОЕНИЯ. УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ НА ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРАХ Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Геря В.О., Быданов Б.А., Семенов А.А., Солодовников А.В. ....	11
<b>Секция «Экстракция неорганических и органических веществ»</b> .....	13
ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. ....	13
РАДИАЦИОННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ Дживанова З.В., Кадыко М.И., Белова Е.В. ....	15
СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ Елохов А.М., Станкова А.В. ....	16
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОФЕНА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ Заходяева Ю.А., Вошкин А.А., Соловьев В.О., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В., Жучков В.И., Малюгин А.А. ....	17
ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ Касиков А.Г., Соколов А.Ю., Щелокова Е.А. ....	18

ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ (Cd, Zn, Fe, Co, Cu, Ni) В ДВУХФАЗНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЕ ПЭО-1500 – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O Кольцова Е.С., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.....	20
ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ УСТАНОВКЕ С ИМПУЛЬСНОЙ ПОДАЧЕЙ ЭЛЮЕНТА Мартынова М.М., Костанян А.Е.....	21
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОРОДНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ LiNbO <sub>3</sub> :Mg:Fe Маслобоева С.М., Бобрева Л.А.....	23
ОЧИСТКА РЗЭ ОТ КАЛЬЦИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ Мудрук Н.В., Коровина Ю.В., Николаев А.И. ....	25
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА НАТРИЯ И ЛЕЦИТИНА Мурашова Н.М., Юртов Е.В. ....	27
ИЗВЛЕЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ЭМУЛЬСИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ Никонова Н.Н., Хуршкайнен Т.В., Кучин А.В.....	29
СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ Пасечник Л.А., Яценко С.П., Суриков В.Т. ....	31
РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОБЕСФЕНОЛИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ Советин Ф.С., Комляшев Р.Б., Гартман Т.Н.....	32
ЭКСТРАКЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ – ГАЗ CO <sub>2</sub> Степанов С.И., Чекмарев А.М. ....	34
ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ Абдурахмонов О.Э., Семенов С.А., Соколова Ю.В.....	36
ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВИНЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМИ ЖИДКОФАЗНЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ Буланова С.А., Крылов В.А., Мосягин П.В., Смирнова Л.В., Селивёрстов М.Е. ....	38
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ АЛКИЛБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ Гринберг Е.Е., Табунова Н.Г., Левин Ю.И., Рябцева М.В. ....	39

ЭКСТРАКЦИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТВОРА ФЕРМЕНТАЦИИ В СИСТЕМЕ ПЭГ-1500 – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. ....	40
ПРОСТЫЕ ПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИЯ НА СОРБЕНТАХ, НЕ ПРОЯВЛЯЮЩИХ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ Иванов А.В. ....	42
ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ КАК ВОЗМОЖНЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА Иванов П.И., Пьянин Д.В., Пузанова Н.Д., Хорошилов А.В. ....	43
ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ НЕФТИ Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. ....	45
ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ОКСИДНОГО СЫРЬЯ Купцова М.Ю., Полякова А.С., Мурашова Н.М. ....	46
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ЦИНКА В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ - СУЛЬФАТ АММОНИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Заходяева Ю.А., Вошкин А.М. ....	47
ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМОКОБАЛЬТМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СОЛЯМИ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ В ТОЛУОЛЕ Мельникова И.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. ....	49
ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI) И ВАНАДИЯ(V) ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ В ТОЛУОЛЕ Мельникова И.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И. ....	50
ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ Новоятлова П.С., Кухаренко А.В., Киенская К.И. ....	51
ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ Полякова А.С., Мурашова Н.М. ....	52
АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА ИЗ ВОЗДУХА Решетникова Ю.А., Чумак К.А., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов А.Г. ....	54
СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РТ(IV), РD(II) И RН(III) ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНК Рудик И.С., Катасонова О.Н., Моходоева О.Б., Марютина Т.А. ....	56

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КОРНЕЙ ЛОПУХА БОЛЬШОГО Саметова И.Н., Кухаренко А.В. ....	59
УСТАНОВЛЕНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ЭКСТРАКТОВЫХ МАСЕЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ Тихонова Т.В., Нойкина М.Н. ....	60
МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ В ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ Царева Ю.В., Белова В.В. ....	61
ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ВОДЫ ВЫСОКОПОРИСТЫМ ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛОМ Широких С.А., Ванесян А.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ....	63
РАЗДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ СМЕСЯМИ ALIQUAT® 336–ТБФ Шулин С.С., Галиева Ж.Н., Чижевская С.В., Рогов Г.Ю. ....	64
GREEN EXTRACTION OF ANTHOCYANINS WITH NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS Kulchenko Ya.Yu., Deineka V.I., Rob Van Haren, Miao Yu ....	67
4-(ГЕКСИЛТИОМЕТИЛ)ЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРАЗОЛЫ – НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Муринов Ю.И. ....	68
ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА(III) ДИГЕКСИЛСУЛЬФОКСИДОМ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю.И. ....	70
ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА(III) ПРОИЗВОДНЫМ 1,2,4 ТРИАЗОЛА ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю.И. ....	71
ЭКСТРАКЦИЯ ЭРБИЯ(III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИАЦИЛИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНАМИНОВ Бондарева С.О., Муринов Ю.И. ....	72
ОЧИСТКА ГОРЧИЦЫ ОТ СИНИГРИНА В ЭКСТРАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ Голованчиков А.Б., Чёрикова К.В., Курбатова Д.А. ....	73
ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III), ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(IV) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ДИАМИДАМИ НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Бондарева С.О., Муринов Ю.И. ....	74
ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ(II) И СЕРЕБРА(I) ИЗ ХЛОРИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНОГО АМИНА Дьякова Л.В., Кшуманева Е.С., Касиков А.Г. ....	76

<p>МАССОПЕРЕДАЧА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ЧЕРЕЗ СФЕРИЧЕСКУЮ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ В УСЛОВИЯХ КОНЦЕНТРАЦИОННО-КАПИЛЛЯРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ</p> <p>Ермаков С.А., Ермаков А.А., Мельник И.С., Русинова З.Р. ....</p>	78
<p>ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА(III) АЗОЗАМЕЩЕННЫМИ ЭТОКСИАКРИДИНА</p> <p>Исмаилов Н.И., Османова С.Н., Мамедова М.В., Ахвердиева Т.М. ....</p>	79
<p>ЭКСТРАКЦИЯ РАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ</p> <p>Капустина А.А., Шапкин Н.П., Либанов В.В., Рюмина А.А. ....</p>	81
<p>МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ЭФИРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИБРОМИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДЛЯ ИХ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ</p> <p>Крылов В.А., Мосягин П.В., Вдовина И.А. ....</p>	83
<p>МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ МАСЕЛ, ОБРАЗОВАННЫХ РАДИКАЛАМИ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ</p> <p>Нгуен Ван Ань, Дейнека В.И. ....</p>	84
<p>ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ АЦИЛИРОВАННЫХ И НЕАЦИЛИРОВАННЫХ АНТОЦИАНОВ</p> <p>Олейниц Е.Ю., Павлов А.А., Манси Ахмад Хатем Ахмад, Дейнека В.И. ....</p>	85
<p>ОСОБЕННОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ МАСЛА И СКВАЛЕНА ИЗ ЖМЫХА СЕМЯН РАСТЕНИЙ РОДА AMARANTHUS</p> <p>Павлова О.В., Мирошниченко Л.А., Виноградова А., Калистратова А.В., Офицеров Е.Н. ....</p>	86
<p>ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМИЛПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА</p> <p>Прохорова П.Е., Титов Г.Д., Михайлова В.П., Моржерин Ю.Ю. ....</p>	87
<p>ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЭКСТРАГЕНТЫ</p> <p>Пьяе Пьо Аунг, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д. ....</p>	88
<p>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ДЛЯ НОВЕЙШЕЙ «ЗЕЛеной ТЕХНОЛОГИИ» ЭКСТРАКЦИИ ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ</p> <p>Разгонова М.П., Каленик Т.К., Захаренко А.С., Голохваст К.С. ....</p>	89
<p>РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕЛЬ-СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ С ОДНОВРЕМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ НЕФТЯНОЙ ФАЗЫ</p> <p>Романова Ю.Н., Марютина Т.А. ....</p>	92
<p>ЭКСТРАКЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В СИСТЕМЕ: ALIQUAT 336 (ТОМАР) - LnCL<sub>3</sub> - NH<sub>4</sub>NCS – H<sub>2</sub>O</p> <p>Самиева Д.А., Юрасова О.В., Михайличенко А.И., Федулова Т.В. ....</p>	93

ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭМУЛЬСИОННЫМ МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ	
Сироткин Р.Г., Елипашева Е.В., Крылов В.А.....	94
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ВОДНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Хасанов В.В., Макарычева А.И., Слизов Ю.Г. ....	95
ПРИМЕНЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДА ХОЛИНА И МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЭКСРАКЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	
Цветов Н.С., Шаварда А.Л., Мрясова К.П., Асминг С.В. ....	96
<i>Секция «Мембранные методы разделения веществ. Электродиализ, электроосаждение»</i> .....	98
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОЧИСТКЕ МЕТАНА ОТ КИСЛЫХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ С ОБЛЕГЧЕННЫМ ПЕРЕНОСОМ	
Воротынцев И.В. ....	98
ФОРМОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНОЙ МЕМБРАНЫ В ВИДЕ ПОЛОГО ВОЛОКНА С ПЛОТНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ	
Варежкин А.В., Селиваненко О.И. ....	99
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ПОРИСТЫХ ДИАФРАГМ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	
Игумнов М.С., Галиева Ж.Н., Дронов Д.В. ....	101
МЕТОДОЛОГИЯ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	
Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н. ....	103
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ МЕМБРАН СИМПЛЕКСНОГО ТИПА	
Кононова С.В., Кручинина Е.В., Петрова В.А., Скорик Ю.А., Орехов А.С., Клечковская В.В. ....	104
БАРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИИ КОПЫЛОВА Л.Е., СВИТЦОВ А.А. ....	106
РЕКУПЕРАЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ	
Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Бондаренко И.Д. Заболоцкий В.И. ....	107
ОЧИСТКА ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ В ВАННАХ УЛАВЛИВАНИЯ НА ОПЕРАЦИИ КАДМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ	
Кругликов С.С. , Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А.....	108

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА КИСЛОРОДА В РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ КЕРМЕТНЫХ МЕМБРАНАХ $Vi_{1,6}Er_{0,4}O_3 - A-AG$ Кульбакин И.В., Федоров С.В., Лысенков А.С., Белоусов В.В. ....	109
ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ СРЕД Пулялина А.Ю., Тойкка А.М., Полоцкая Г.А. ....	110
ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ СТОКОВ АЭС МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА Свитцов А.А., Салтыков Б.В. ....	111
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА Слепцов В.В., Савкин А.В., Бердник В.И., Кукушкин Д.У., Дителева А.О. ....	112
АРМИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ В МЕТОДАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Шкинев В.М. ....	114
МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. ....	115
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТА ИНДУЦИРОВАННОГО ДРЕЙФА ИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ Шаманин И.В., Казарян М.А., Тимченко С.Н., Бутов В.Г., Ушаков И.А., Головков Н.И. ....	117
MICROFILTRATION OF NATURAL WATERS AND WASTEWATERS WITH THE HELP OF ION TRACK-ETCHED MEMBRANES IN CUBA Montalvan A., Kochnev Y.K., San Anastacio I., Brigido O.; Fernandez V. ....	118
НОВЫЙ СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН Анохина Т.С., Балынин А.В., Игнатенко В.И., Костюк А.В., Бахтин Д.С., Ильин С.О., Антонов С.В., Волков А.В. ....	120
ПЕРЕРАБОТКА СТОЧНЫХ ВОД НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ, НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ Бланко-Педрехон А.М., Каграманов Г.Г., Шибанов И.В. ....	121
ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТОМ, КАК МОДЕЛЬ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН Волощук Д.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ....	122
ПРИВИТЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛПЕНТЕНА И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ Голубенко Д.В., Ярославцев А.Б. ....	123
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С УЛЬТРАТОНКИМИ МЕМБРАНАМИ ИЗ СПЛАВА PD-6 МАС.%RU В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ Горбунов С.В., Чистова Т.В., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. ....	125

МЕМБРАННАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ Дженлода Р.Х., Дину М.И., Данилова Т.В., Шкинев В.М. ....	126
ПОЛУЧЕНИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ВИСМУТА Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Анфимова И.Н. ....	127
СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ МАГНЕТИТ, В РАСТВОРАХ 1:1-ЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В. ....	128
ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ, ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ Н-БУТАНОЛА Ларкина А.А., Полоцкая Г.А., Пулялина А. Ю. ....	129
«ЗЕЛЕННЫЕ» МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ХИТОЗАНА С КВАТЕРНИЗИРОВАННЫМИ АМИНОГРУППАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, ОЦЕНКА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ И СПОСОБНОСТИ К БИОДЕГРАДАЦИИ Махонина М.Н., Отвагина К.В., Янбиков Н.Р., Воротынцев И.В. ....	130
ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ Маслянникова Д.В., Давыдкова Т.В., Колесников А.В. ....	131
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА Матвеев Д.Н., Волков В.В., Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Шустиков А.А. ....	132
УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В МИКРОЭМУЛЬСИИ Мищенко Е.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. ....	133
СТРУКТУРА И РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИИ СМЕСИ ТИОФЕН-Н-ГЕПТАН Нестерова В.П., Файков И.И., Пулялина А.Ю. ....	134
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА Новикова А.А., Мурашова Н.М. ....	135
ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ГИБРИДНЫХ МЕМБРАНАХ AQUIVION И NAFION Осипов А.К., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. ....	136
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН INION С КОРОТКОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ И КИСЛОГО ФОСФОВОЛЬФРАМАТА ЦЕЗИЯ Прихно И.А., Ярославцев А.Б. ....	138

ПЕРВАПОРЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИМЕРА КАРТОН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД Татауров М.В., Полоцкая Г.А., Пулялина А.Ю. ....	139
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ 4-ВИНИЛБЕНЗИЛ ХЛОРИДА И СОЗДАНИЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ Ткач Н.А., Отвагина К.В., Янбиков Н.Р., Ахметшина, А.И., Воротынцев И.В. ....	140
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИИ МЕТОДОМ ДИАЛИЗА Трофимова Е.С., Мезина Е. Д., Мурашова Н.М. ....	141
ИОННО-ТРАНСПОРТНЫЕ МЕМБРАНЫ ТВЕРДЫЙ $Me_xV_yO_z$ - РАСПЛАВ $V_2O_5$ Федоров С.В., Кульбакин И.В., Белоусов В.В. ....	142
ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕТРОННОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН Шарапаев А.И., Мурадова А.Г., Маркин А.А., Новиков В.И. ....	143
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ПЕРВОГО КОНТУРА ВОДО-ВОДЯНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА Мурадова А.Г., Шарапаев А.И., Петунин А.Б. ....	145
СРАВНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛОКСАНОВЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ 1-БУТАНОЛА ИЗ ВОДЫ Шарова О.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л., Волков В.В. ....	147
ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ NAFION И ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Юрова П.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. ....	148
СУЛЬФИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИ-АРИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН Ядыкова А.Е., Макарова В.В., Ященко В.С., Ильин С.О. ....	149
МЕМБРАНЫ С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И СЕРОВОДОРОДА ИЗ МЕТАН-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ Янбиков Н.Р., Богачева К. Махонина М.Н., Кожекина Н.А., Ахметшина А.Р., Воротынцев И.В. ....	150
SYNTHESIS CORE-SHELL NANOPARTICALES AS FLAME RETARDANT ADDITIVES Harhoosh Anmar Adnan, Hoang Thanh Hai, Yurtov E.V. ....	151
РЕАГЕНТНО-МЕМБРАННОЕ УМЯГЧЕНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД Голованева Н.В., Копылова Л.Е., Свитцов А.А. ....	153
МЕМБРАННАЯ ОЧИСТКА БИОГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ Гуркин В.Н. ....	154

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ $MnO_2$ Донина М.В., Ньян Хтет Лин, Буйнова Е.В., Мотузенко Н.Д., Яровая О.В. ....	155
СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ $MnO_2$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН Донина М.В., Яремчук М.С., Аунг Ко Зо, Бондарева Г.М., Яровая О.В. ....	156
ПАРОПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ИОНОМЕРНЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ Дулмаев С.Э., Сазонов О.О., Коробкина А.А., Закиров И.Н., Давлетбаева А.Р. ....	157
СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ МЕДИ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А. ....	157
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ХРОМАТНЫХ РАСТВОРОВ ПАССИВИРОВАНИЯ ЦИНКА Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А., Тележкина А.В., Новикова Н.Г. ....	159
МЕМБРАННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Мостовая У.Л. ....	161
О РЕЗУЛЬТАТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА Кузовков С.В., Сабирова Т.М., Неволлина И.В. ....	162
ПОДЛОЖКИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД Сенина М.О., Лемешев Д.О., Педченко М.С. ....	164
МАССОПЕРЕНОС В МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Скудин В.В., Макаревич М.Ю. ....	166
ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ МЕМБРАННОЙ СТУПЕНИ ГИБРИДНОГО МЕМБРАННО-СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТОРА КИСЛОРОДА Тишин А.А. ....	168
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ Трошкина И.Д., Печень В.А., Жукова О.А. ....	170
ОЧИСТКА ЭМУЛЬСИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНИРОВАНИЯ И МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Фаизов А.А., Ягафарова Г.Г., Курова Е.С., Акчурина Л.Р. ....	171
МАЯТНИКОВАЯ ЦЕНТРИФУГА ДЛЯ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ Филимонов М.И., Черикова К.В., Баранов Д.М., Новиков А.Е. ....	172

МИКРОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ФТОРОПЛАСТОВАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ ГИДРОФИЛЬНАЯ МЕМБРАНА В МОДЕЛИ КЛЕТОЧНОГО БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА Черенков И.А., Дородова Д.С., Сергеев В.Г.....	174
ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИИ ПАРОВ ВОДЫ И НИЗШИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛАХ Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Тепляков В.В.....	176
РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА И ОКСИДА КРЕМНИЯ Шапкин Н.П., Шкуратов А.Л., Рыбченко Н.А. ....	177



Научное издание

**ЭКСТРАКЦИЯ И МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ В РАЗДЕЛЕНИИ ВЕЩЕСТВ**  
**Тезисы докладов Международной конференции,**  
**посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурин**

Текст репродуцирован с оригинала авторов.

Компьютерная верстка: А. С. Полякова.

Подписано в печать 26.11.2018 г. Формат 60×84 ×1/16.

Усл. печ. л. 11,16. Уч.-изд. л. 19,2 Тираж 150 экз.

Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.  
Адрес университета: 125047 Москва, Миусская пл., 9.