

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 15

Москва
2017

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI,
У78 № 15 (196). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 90 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2017

Содержание

Лясникова В.Н., Калёнов С.В., Складнев Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ МИКРОБИОТЫ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА К ФОРМИРОВАНИЮ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ	5
Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А. ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОДНОГО РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ МОЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ $0,35 \leq CA/P \leq 1,0$	8
Хусаин Б., Болд А. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	11
Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИ (8-ОКСИХИНОЛЯТА) ГАЛЛИЯ	13
Капустин Ю.И. ТРАВЛЕНИЕ ОЛОВЯННО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ	16
Наумкина В.А., Аверина Ю.М. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА 273	19
Щербаков С.Г., Федорков В.Г., Чердниченко А.Г. ИЗМЕРЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СВЕТОВЫХ ИМПУЛЬСОВ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ В ОДНОФОТОННОМ РЕЖИМЕ РЕГИСТРАЦИИ	21
Аверина Ю. М., Курбатов А.Ю., Зверева О.В. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ	25
Чердниченко А.Г., Панина Ю.С., Стахарный С.А., Усов Н.Н. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭМИССИОННЫХ СЛОЕВ КРАСНОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ ОСИД-СТРУКТУР	28
Аунг Пьяе, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В., Колесников В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА	32
Касьянов В.К., Вафина А.И., Аверина Ю.М., Ветрова О.Б. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТОИМОСТИ ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ	35
Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чердниченко А.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ЭТИЛСТИРОЛА И ДИВИНИЛСТИРОЛА	37
Воронин М.Э., Гаврилова Н.Н., Кольцова Э.М. РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $SeO_2 - ZrO_2$	39
Вафина А.И., Касьянов В.К., Аверина Ю.М., Ветрова О.Б. ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ ТОВАРНОГО ЗНАКА, КАК ОБЪЕКТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ	41
Путинцев И.А., Варданян А.Э., Красильников И.В. СОЗДАНИЕ БИБЛИОТЕКИ СОРТИРОВКИ МАССИВА В ПАРАЛЛЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОУРОВНЕВОГО ЯЗЫКА ПРОГРАММИРОВАНИЯ	43

Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г. ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ПОЛУЧЕНИЕ АКРИЛАТНЫХ АНИОНИТОВ	46
Хейн Тху Аунг, Аунг Пьяе, Колесников А.В., Колесников В.А. ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ	49
Бегма К.С., Шапошникова Л.И., Аверина Ю.М. ПРЕКУРСОРЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. РЕГЛАМИНТИРОВАНИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И РЕАЛИЗАЦИИ УК РФ	52
Кузин И.А., Васильев А.Н., Меньшиков В.В. АНАЛИЗ РЫНКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ	54
Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА В КОМПОНЕНТАХ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ПРИ АМИНИРОВАНИИ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ	56
Ветрова М.А., Епанечникова Е.Ю. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭМАЛИ – УНИКАЛЬНАЯ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ	58
Глазков А.Т., Аверина Ю.М. ИМЕЮЩИЕСЯ СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ВЫБРОСОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ В КРУПНЫХ ГОРОДАХ	60
Апанович Н.А., Максимова Е.Ю., Шерстнева Н.Е., Алексеенко А.В., Павлов А.В. ДОБАВКА-МОДИФИКАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ БАРЬЕРНОГО ТИПА	63
Ахметшин Э.А., Чередниченко А.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕКОРИРОВАНИЯ КВАРЦА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ	66
Портнова Н.В., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В РОССИИ	70
Копылова Л.Е., Голованева Н.В., Хабибова Н.З. ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МЕМБРАННОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТРИПТОФАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	73
Ахметова В.Н., Барабанщикова Е.А., Аверина Ю.М. КОНТРОЛЛИНГ НА МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ	76
Филатова Н.М., Уваров Б.А., Апанович Н.А., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.С. ИННОВАЦИОННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ	78
Павлов С.А., Максимова Е.Ю., Павлов А.С., Алексеенко А.В. ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ КОМПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД	81
Алфорова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ И ТЕНДЕНЦИЯ ЕЕ РАЗВИТИЯ	84
Омельченко Е.С., Аверина Ю.М., Субчева Е.Н., Меньшиков В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГЛУБИНЫМ ГЕТЕРОФАЗНЫМ КУЛЬТИВИРОВАНИЕМ ДРОЖЖЕЙ <i>CANDIDA TROPICALIS</i> СК-4 НА РАСТИТЕЛЬНЫХ СУБСТРАТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО УГЛЕВОДНО-БЕЛКОВОГО КОРМА	86

УДК 579.66

Лясникова В.Н., Калёнов С.В., Складнев Д.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ МИКРОБИОТЫ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА К ФОРМИРОВАНИЮ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Лясникова Вероника Николаевна, студентка кафедры биотехнологии, e-mail:tvorchestvo-vero@ya.ru

Калёнов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Складнев Дмитрий Анатольевич, д.б.н., профессор, заведующий лабораторией выживаемости микроорганизмов, Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, Москва, Россия

Онежское озеро в настоящее время испытывает сильную антропогенную нагрузку и богато донными отложениями железной руды. Эта экологическая обстановка сказывается на обитающих в озере микроорганизмах, и некоторые микроорганизмы способны восстанавливать катионы железа и формировать железосодержащие наночастицы. В данной работе на среде LB были выделены 15 фенотипических классов аэробных гетеротрофных микроорганизмов, обитающих в разных районах Онежского озера, произведена видовая идентификация 14 классов. Произведена попытка получения железосодержащих наночастиц микробиотой Онежского озера.

Ключевые слова: железосодержащие наночастицы, наночастицы, микробиота Онежского озера

THE STUDY OF LAKE ONEGO MICROBIOTA'S CAPABILITY TO FORM IRON-CONTAINING NANOPARTICLES

Lyasnikova V.N., Kalenov S.V., Skladnev D.A.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Winogradsky Institute of Microbiology, Research Center of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Lake Onego is abundant with iron stone and nowadays it is exposed to strong anthropogenic stress. This ecological situation influences the microorganisms that live in the lake. Some of those microorganisms are able to reduce the iron ions and form iron oxide nanoparticles. Using samples from different areas of the lake, we isolated 15 phenotypical classes of aerobic heterotrophic microorganisms on LB medium and identified 14 of them. An attempt to synthesize iron oxide nanoparticles using microbiota from the lake has been made.

Keywords: iron-containing nanoparticles, nanoparticles, Onego lake microbiota

Онежское озеро расположено в зоне тектонического разлома на стыке двух плит, что создаёт специфическую экологическую и геологическую обстановку [1]. Донные отложения озера богаты рудами железа и марганца, а в придонных слоях воды некоторых участках озера содержатся высокие концентрации различных микроэлементов: марганца, железа, кобальта, никеля, марганца и пр. Кроме того, районы Онежского озера, расположенные у крупных промышленных центров, подвергаются загрязнению различными веществами, в том числе соединениями тяжёлых металлов. Высокие концентрации металлов могут быть токсичны и лимитировать развитие донной фауны [2]. Однако микроорганизмы, обитающие в сильно загрязнённых отложениями зонах, могут в метаболических процессах восстанавливать катионы металлов и формировать наночастицы [3,4].

В данном исследовании было предложено изучить возможность формирования

железосодержащих НЧ микроорганизмами из различных районов озера. Для исследования были отобраны пробы как в сильно подверженных антропогенной нагрузке районах, так и в малозагрязнённых. Было предложено попытаться синтезировать железосодержащие НЧ, поскольку железная руда встречается в донных отложениях практически всех участков озера. Железосодержащие НЧ имеют широкое применение в различных областях биомедицины, катализе, электронике, производстве противомикробных покрытий. Биогенный синтез наночастиц имеет существенные преимущества благодаря своей низкой стоимости, простоте и нетоксичности, поэтому получение бактериальных наночастиц представляет большой интерес для исследователей [5].

В августе 2015 года было стерильно отобрано 18 проб воды из различных зон Онежского озера, Из них мы выбрали 8 проб, которые по результатам многолетних исследований наиболее интересны по

содержанию в них солей металлов. Часть проб было взято из участков с высоким содержанием солей металлов, часть – из зон с низким содержанием металлов (таблица 1).

Таблица 1. Участки Онежского Озера

Большое Онего	B1 B2
Петрозаводская губа (напротив порта Петрозаводска)	P22
Центральное Онего	C3
Кондопожская губа	K4 K6 K6 K6-1

Для первых двух высевок была использована среда LB для получения аэробных гетеротрофных микроорганизмов. Высев производился двухслойным методом для получения большего

разнообразия микроорганизмов. Метод заключался в том, что на подложку из 2% агара наливалось 5 мл 0,6% агара с добавлением 50 мкл клеток (в первом расसेве 50 мкл из всех образцов; во втором рассеве – 20 мкл из образцов K6 (77), P22, C3 и 50 мкл из остальных) из разведения 10^{-1} , таким образом, образовывался верхний слой, в котором клетки росли во всём объеме. В результате двух рассевов на среде LB было выделено 15 условных фенотипических классов: мелкие круглые (А), сверхкрупные полупрозрачные (В), средние рыхлые (С), мелкие плотные (D), сверхкрупные рыхлые (Е), крупные матовые белые (F), крупные рыхлые рваные (G), крупные матовые рыхлые (H), средние матовые зубчатые (I), мелкие белые рваные (J), средние светлые рваные (K), мелкие ярко-оранжевые (1) мелкие светло-желтые (2), мелкие ярко-желтые (3), мелкие розово-оранжевые (4) (таблица 2).

Таблица 2. Суммарная таблица результатов двух рассевов

Пробы	B2	B1	P22	C3	K4	K6	K6	K6-1	
Глубина (м)	43	76	17	45	27	77	80	81	
фенотипический класс	Количество КОЕ*								
мелкие плотные светлые (А)	13	10	7	29	8	23	60	100	250
сверхкрупные полупрозрачные (В)	-	33	-	15	16	-	29	3	96
средние рыхлые (С)	2	25	-	5	-	2	2	30	66
мелкие плотные (D)	5	7	2	7	6	1	6	26	60
сверхкрупные рыхлые (Е)	1	15	2	-	-	6	-	-	24
крупные матовые белые (F)	-	4	-	1	7	2	5	3	22
крупные рыхлые рваные (G)	2	-	2	1	-	2	-	2	9
крупные матовые рыхлые (H)	2	-	-	3	-	-	4	3	12
средние матовые зубчатые (I)	-	2	-	1	1	1	3	2	10
мелкие белые рваные (J)	-	-	-	-	-	-	5	-	5
средние светлые рваные (K)	-	3	-	-	-	-	-	2	5
мелкие ярко-оранжевые (1)	-	-	-	1	-	-	-	-	1
мелкие светло-желтые (2)	4	-	-	-	-	1	-	-	5
мелкие ярко-желтые (3)	-	-	1	1	-	1	-	-	3
мелкие розово-оранжевые (4)	1	-	-	-	-	-	-	-	1
ВСЕГО КОЕ	30	99	14	64	38	39	114	171	

*при высеве 50 мкл из разведения 10^{-1} - K4, K6 (80), K6-1, B1, B2; 20 мкл - K6 (77), C3, P22

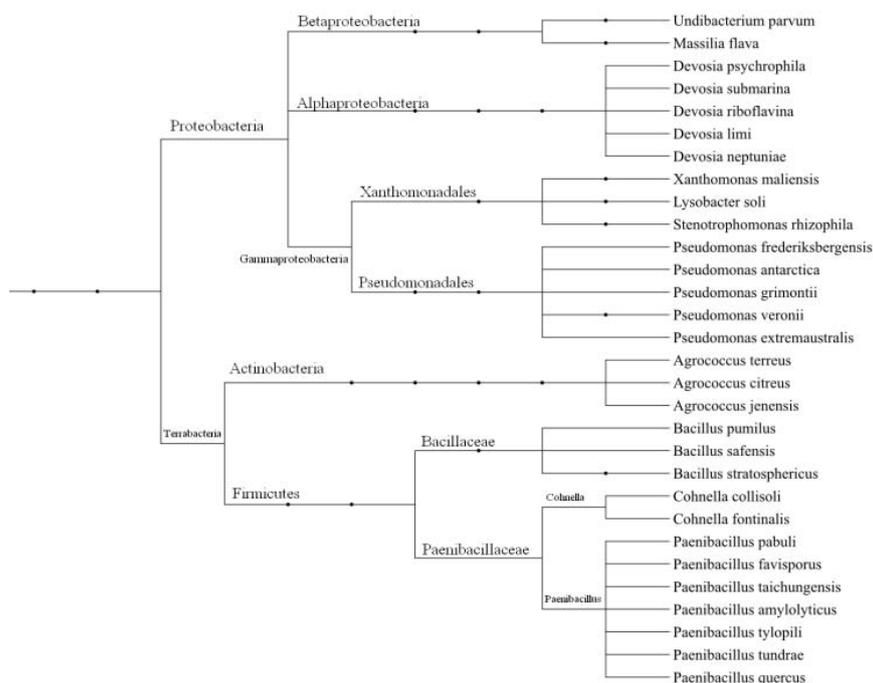
Для идентификации основных компонентов бактериальных сообществ было произведено секвенирование 16s рРНК для 14 выделенных классов, используя праймеры 357f, 519r, 926f, 341f. Анализ сходства доминирующих компонентов был произведён с помощью программного пакета BLAST. По результатам идентификации было построено филогенетическое дерево доминирующих компонентов проб, используя метод ближайших соседей (рисунок 1 (а)). Наиболее представлены в озере бактерии р. *Pseudomonas*, *Devosia*, *Raenibacillus*; встречаются актинобактерии и разнообразные фирмикуты. Среди микроорганизмов встречаются как аэробы (*Bacillus safensis*, *Cohnella colisoli*), так и факультативные анаэробы, способные

к различным типам дыхания (*Bacillus stratosphericus*). Наибольшим видовым разнообразием отличаются пробы, отобранные из вод Кондопожской губы, которая считается одним из наиболее загрязнённых районов озера [2]. Также большой численностью и разнообразием отличаются пробы Большого Онего – залива, примыкающего к Кондопожской губе.

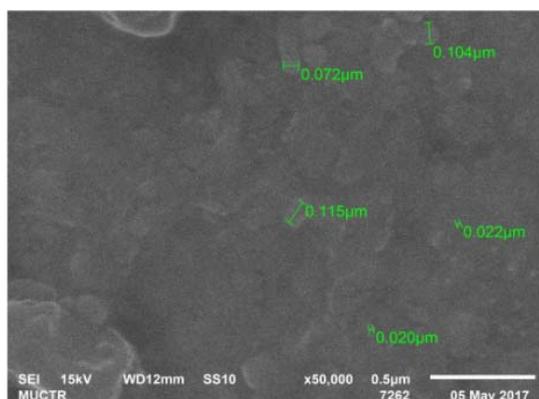
Для получения железосодержащих наночастиц использовали растворы сульфата двухвалентного железа семиводного ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и хлорида трёхвалентного железа шестиводного ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) концентрацией 0,5 г/л. Суспензии бактериальных культур выращивали в колбах 50 мл на специальной среде (состав среды, г/л: крахмал – 2; KNO_3 – 1;

K_2HPO_4 – 0,5; NaCl – 0,5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – следы) на качалке при 22°C и 125 об/мин. Растворы солей добавляли в двухдневные культуры в объёме 25 мл. Данным методом удалось получить наночастицы с помощью бактерий из проб К4 и В2, в которых преобладают бактерии р. *Bacillus* и *Pseudomonas* соответственно. Наночастицы

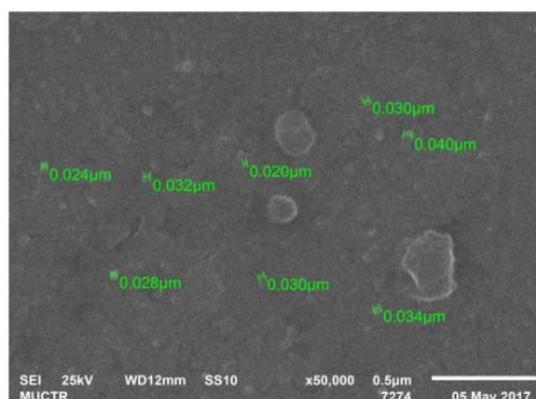
отделяли от биомассы центрифугированием 7 минут при 5000 об/мин. Был проведен микроанализ наночастиц, используя сканирующий электронный микроскоп. На полученных микрофотографиях отмечены размеры наночастиц: от 20 до 115 нм из пробы К4, от 20 до 40 нм из пробы В2 (рисунок 1 (б, в)).



а



б



в

Рисунок 1. а) Филогенетическое дерево доминирующих компонентов проб из Онежского озера
б) Микрофотография СЭМ наночастиц, полученных с помощью пробы К4
в) Микрофотография СЭМ наночастиц, полученных с помощью пробы В2

Список литературы

1. Лукашов А.Д. Геодинамика новейшего времени // Глубинное строение и сейсмичность Карельского региона и его обрамления /Под ред. Н.В. Шарова. - Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. - С. 150-192.
2. Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. - 151 с
3. Микротехника для исследования биогенных наноразмерных частиц металлов / Складнев Д.А.,

- Сорокин В.В., Куликов Е.Е. [и др.] // Нанотехника, 2013. - 12 с.
4. Пути формирования наночастиц серебра в культурах микобактерий *Mycobacterium smegmatis* / Сорокин В.В., Складнев Д.А., Волков В.В. [и др.] // Доклады Академии наук, 2013. – Т. 452. – №52. – С.586-589.
5. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus* / Tran N., Mir A., Mallik D. et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2010. – Vol. 5. – P. 277-283.

УДК 661.842.455:546.05:546.41'18

Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Крутько В.К., Мусская О.Н., Уласевич С.А.

ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОДНОГО РАСТВОРА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ МОЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ $0,35 \leq Ca/P \leq 1,0$

Сафронова Татьяна Викторовна, к.т.н., доцент, с.н.с. кафедры неорганической химии химического факультета, t3470641@yandex.ru

Корнейчук Светлана Александровна, магистрант факультета наук о материалах

Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета

Филиппов Ярослав Юрьевич, к.х.н., н.с. лаборатории прочности и ползучести при высоких температурах Научно-исследовательского института механики

Шаталова Татьяна Борисовна, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинские горы, д.1

Крутько Валентина Константиновна, к.х.н., в.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии

Мусская Ольга Николаевна, к.х.н., с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии

Уласевич Светлана Александровна, к.х.н., с.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Беларусь, Минск, Беларусь

220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1

Рассмотрен синтез порошков фосфатов кальция из гидроксиапатита и водного раствора фосфорной кислоты при мольном соотношении $0,35 \leq Ca/P \leq 1,0$. Показано, что фазовый состав порошков зависит от задаваемого мольного соотношения Ca/P. Синтезированные порошки могут быть рекомендованы для получения биосовместимых биодеградируемых материалов для изготовления костных имплантатов.

Ключевые слова: гидроксиапатит; синтез; порошок; брусшит; монетит; монокальцийфосфат моногидрат

CALCIUM PHOSPHATES POWDERS SYNTHESIZED FROM HYDROXYAPATITE AND AQUEOUS SOLUTION OF PHOSPHORIC ACID AT MOLAR RATIO OF $0.35 \leq Ca/P \leq 1.0$

Safronova T.V., Korneichuk S.A., Putlyaev V.I., Filippov Ya.Yu., Shatalova T.B.

Lomonosov Moscow State University

Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Ulasevich S.A.

Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences

Synthesis of calcium phosphate powders from hydroxyapatite and an aqueous solution of phosphoric acid at a molar ratio of $0.35 \leq Ca/P \leq 1,0$ are considered. It is shown that the phase composition of the powders depends on the molar ratio of Ca/P. Synthesized powders can be recommended for the production of biocompatible and biodegradable materials for bone implants production.

Keywords: hydroxyapatite; synthesis; powder; brushite; monetite; monocalcium phosphate monohydrate

Порошки фосфатов кальция (ФК) используют в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок, в сельском хозяйстве в качестве минеральных удобрений, а также для создания материалов медицинского назначения в качестве компонентов исходных порошковых смесей [1]. Синтетические кальций-фосфатные порошки заданного фазового и гранулометрического состава необходимы при создании композитов с полимерной матрицей, изготовления цементного камня и керамических композитов [2].

Особый интерес представляют методы синтеза, которые позволяют получать порошки ФК, содержащие биосовместимые сопутствующие продукты реакции (СПР) [3], поскольку их промывание не позволяет удалить компоненты, адсорбированные поверхностью синтезированных частиц. Синтез порошков ФК из водных суспензий гидроксида или карбоната кальция и фосфорной кислоты позволяет получать порошки, содержащие в качестве СПР воду или воду и углекислый газ [4, 5].

В настоящей работе рассмотрено получение порошков ФК из гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ($Ca/P=1,67$) и раствора фосфорной кислоты при заданном мольном соотношении для исходных компонентов в интервале $0,35 \leq Ca/P < 1,0$. Преимуществом синтеза фосфатов кальция с соотношением $Ca/P \leq 1,0$ из водной суспензии ГАП и фосфорной кислоты является отсутствие иных СПР, кроме воды.

Для синтеза порошков фосфатов кальция (ФК) использовали порошок гидроксиапатита (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ фирмы "Riedel-de Haen" и 85% водный раствор фосфорной кислоты (ГОСТ 6550-80). Водную суспензию ГАП в воде готовили, используя 40 мл воды и 10 г порошка ГАП. К водной суспензии ГАП добавляли 40 мл водного раствора ортофосфорной кислоты в количестве, обеспечивающем различное соотношение $0,35 \leq Ca/P < 1,0$ (таблица 1).

Таблица 1. Условия синтеза порошка фосфатов кальция из гидроксипатита

№	Содержание ГАП в 40мл суспензии, г / количество ГАП, моль	Объем 85% водного раствора H_3PO_4 , мл / количество H_3PO_4 , моль	Ca/P	Доля H_3PO_4 относительно количества необходимого по реакции (3), мольн. %	Концентрация H_3PO_4 в зоне реакции	Реакции, определившие фазовый состав
1	10 г/0,00996	2,7 мл/0,03984	1,0	30%	0,5М	(1)
2	10 г/0,00996	6,0 мл/0,08765	0,7	60%	1,0М	(1) и (2)
3	10 г/0,00996	9,5 мл/0,13944	0,5	100%	1,5М	(2) и (3)
4	10 г/0,00996	15,0 мл/0,2192	0,35	160%	2,0М	(3)

Продолжительность взаимодействия компонентов до отделения осадка составила 2 часа. Полученный осадок отделяли от маточного раствора, промывали и сушили при 60°C.

По данным РФА (рис. 1) при соотношении Ca/P=1,0 фазовый состав порошка был представлен брушитом (карточка PDF № 9-77), при соотношении Ca/P=0,7 - брушитом $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (карточка PDF № 9-77) и монетитом $CaHPO_4$ (карточка PDF № 9-80), при соотношении Ca/P=0,5 - монетитом $CaHPO_4$ (карточка PDF № 9-80) и монокальциевым фосфатом моногидратом (МКФМ) $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (карточка PDF № 9-347), при соотношении Ca/P=0,35 - МКФМ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (карточка PDF № 9-347).

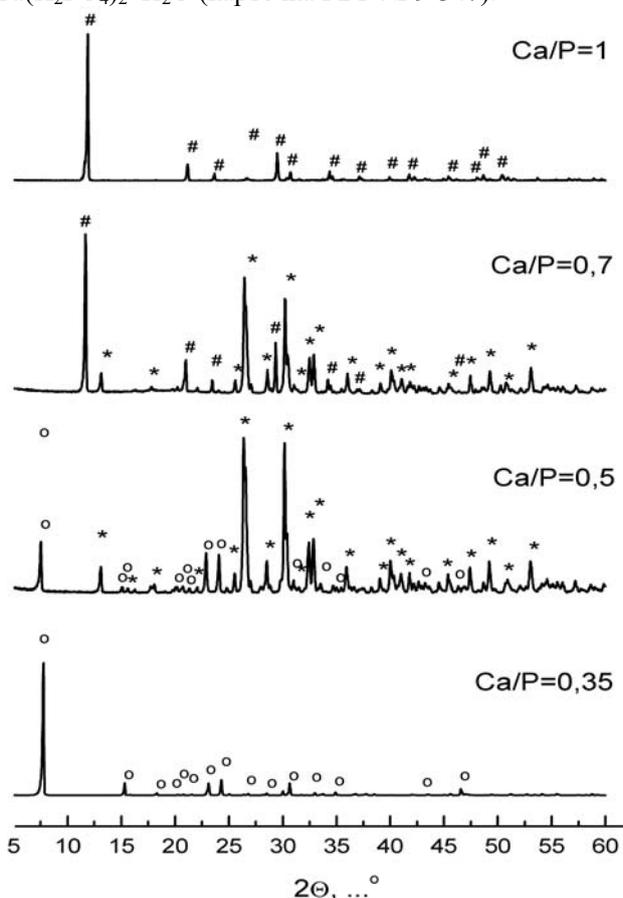
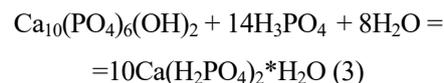
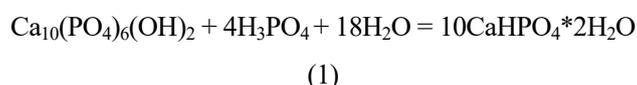


Рис.1. Данные РФА порошков ФК, синтезированных из водной суспензии ГАП и H_3PO_4 при различном соотношении Ca/P исходных компонентов

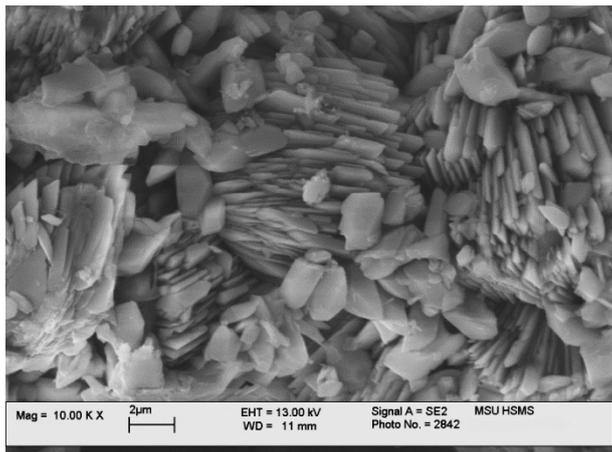
При проведении синтезов в зоне реакции могли протекать реакции (1) и (2), описывающие образование ФК, обладающих мольным соотношением Ca/P=1, и реакция (3), описывающая образование ФК с мольным соотношением Ca/P=0,5:



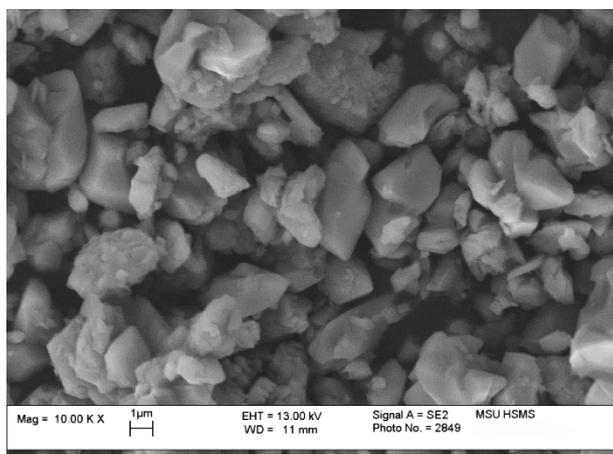
Полученные данные свидетельствуют о том, что для получения однофазного порошка МКФМ $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ из водной суспензии ГАП необходимо проводить синтез, используя избыток H_3PO_4 против рассчитанного (Ca/P=0,5) по реакции (3). В случае, если синтез проходит при соотношении $0,5 \leq Ca/P < 1,0$, возможно получение порошка, содержащего ФК как с соотношением Ca/P=0,5 ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, МКФМ), так и с соотношением Ca/P=1,0 ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, брушит; $CaHPO_4$, монетит).

На рис. 2 представлены микрофотографии порошков, синтезированных из суспензии порошка ГАП в воде при добавлении водного раствора H_3PO_4 . На фото можно видеть, что частицы порошка, синтезированные при Ca/P=0,7 и 0,5 и содержащие по данным РФА брушит и/или монетит, имеют характерную пластинчатую морфологию. Концентрация фосфорной кислоты в зоне реакции при соотношении $0,7 \leq Ca/P \leq 0,35$ составила 1,0-2,0М. Высокая концентрация компонентов, а также возможность роста кристаллов брушита на поверхности частиц ГАП способствует формированию более мелких частиц брушита и монетита. Толщина пластин брушита и монетита не превышает 100 нм. Порошок, синтезированный при Ca/P=0,35 (соответствует 160% избытку H_3PO_4 относительно количества необходимого по реакции (3)) состоит из частиц двух видов: достаточно крупных частиц размером 1-2 мкм и агрегатов

размером 2-4 мкм состоящих из более мелких частиц 200-400 нм.



(a)



(б)

Рис.2. Микрофотографии порошков синтезированных из водной суспензии ГАП и раствора фосфорной кислоты при мольном соотношении Са/Р исходных компонентов равном 0,7 (а) и 0,35(б).

Полученные кислые ФК являются прекурсорами высокотемпературных фаз в керамике с такими же соотношениями Са/Р, а именно пирофосфата кальция (Са/Р=1) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и полифосфата кальция (Са/Р=0,5)

Синтезированные порошки ФК с соотношением Са/Р=1 или представляющие собой смеси ФК с соотношениями Са/Р=1,0 и Са/Р=0,5, могут быть использованы в качестве наполнителя

композиционного материала с полимерной матрицей или для получения керамических композиционных материалов, содержащих фазы пиро- и полифосфатов кальция. Керамические материалы подобного фазового состава являются биосовместимыми и биорезорбируемыми. Суспензии таких порошков могут быть использованы для получения пористых кальцийфосфатных керамических материалов одним из известных методов, включая метод реплики пенополиуритановой губки. Порошок, фазовый состав которого представлен монокальцийфосфатом моногидратом, может быть использован в качестве компонента порошковой смеси, предназначенной для получения материалов на основе ФК в результате реакций химического связывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №16-53-00154 и №16-08-01172, а также гранта БРФФИ №X16P-030.

Список литературы

1. Safronova T.V., Putlyaev V.I. Powder Systems for Calcium Phosphate Ceramics //Inorganic Materials. – 2017. V. 53. – № 1. – P. 17-26.
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы //Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 24-47
3. Сафронова Т. В. Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксиапатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза //Стекло и керамика. – 2009. – №. 4. – С. 21-24.
4. Суворова Е.И., Клечковская В.В., Комаров В.Ф., Северин А.В., Мелихов И.В., Буффа Ф.А. Электронная микроскопия биоматериалов на основе гидроксиапатита //Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – №. 5. – С. 939-946.
5. Pham Minh D., Rio S., Sharrock P., Sebei H., Lyczko N., Ngoc Dung Tran, Raii M., Nzihou A., Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid: synthesis, characterization, and applications //Journal of Materials Science, 2014. – V. 49. – № 12. – P. 4261-4269.

УДК 004.942

Хусаин Б., Болд А.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**Хусаин Болатбек**, к.т.н., заместитель генерального директора по инновационной деятельности,**Болд Амангуль**, м.т.н. инженер,

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,

Республика Казахстан, 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, e-mail: b.khusain@ifce.kz

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка новых материалов. Процесс дизайна и получения новых материалов крайне трудоемок и дорогостоящий, поэтому хорошей альтернативой экспериментальных исследований является их замена математическим моделированием. В данной статье будет представлен пример квантово-химического расчета для исследования пространственной и электронной структуры материалов на основе диоксида кремния.

Ключевые слова: математическое моделирование, пористые материалы, молекулярная динамика, новые материалы, квантово-химические расчеты

PROSPECTS OF USING MATHEMATICAL MODELING FOR DEVELOPING NEW MATERIALS

Khusain B., Bold A.

D.V. Sokolsky IFCE JSC, Republic of Kazakhstan, 050010, Almaty, ul. D. Kunaeva, 142

To date, the actual task is the development of new materials. The process of design and acquisition of new materials is extremely time-consuming and expensive, so a good alternative to experimental research is to replace them with mathematical modeling. In this paper, an example of a quantum chemical calculation will be presented for investigating the spatial and electronic structure of materials based on silicon dioxide.

Keywords: mathematical modeling, porous materials, molecular dynamics, new materials, quantum chemical calculations

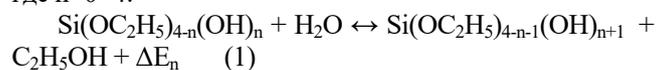
Цель квантово-химических расчётов проводимых в настоящей работе – исследование возможной пространственной и электронной структуры "строительных элементов" и оценка их плотности. В результате экспериментальных исследований удалось установить, что синтезированные материалы не являются монокристаллическими образованиями. Соотношения кислород/кремний, углерод/кремний в них существенно меняются в зависимости от условий синтеза, что связано с различной степенью гидролиза и конденсации в этих образцах. Численное моделирование свойств супрамолекулярных структур необходимо было начинать с исследования свойств гидроксизамещённых ТЭОС, ТМОС и продуктов их конденсации.

Численное моделирование материалов на основе диоксида кремния проводилось с использованием пакета G-09 [1] методом HF и DFT с функционалом B3LYP [2, 3] и базисами 6-31g(d',p'), 6-311+g(d,p) и 6-311++g(d,p).

Для выбора метода, необходимого для корректного описания алкокси- и гидроксисиланов, проведены расчеты молекулы ортокремневой кислоты и её протонированной формы методами PM6, HF/6-31g и HF/6-31g(d',p'). Полученные при полной оптимизации геометрии молекулы валентные углы, а следовательно, и характер гибридизации атомных орбиталей атома Si, зависят от метода расчета. От характера гибридизации может существенно зависеть реакционная способность исследуемых соединений, в связи с этим для расчетов в дальнейшей работе были использованы базисы не менее чем 6-31g(d',p').

При синтезе материалов на основе диоксида кремния осуществляются реакции гидролиза эфирных связей -Si-O-R в ТЭОС и ТМОС и реакции поликонденсации, которые могут протекать одновременно и конкурировать между собой. Характер конкуренции определяется энтальпией отдельных стадий. В данном разделе проведена оценка вкладов электронной энергии в энтальпии гидролиза ТЭОС и ТМОС, а также их протонированных форм и комплексов с водой. Расчеты проводились методами HF и DFT с функционалом B3LYP в базисе 6-31G(d',p').

Последовательные стадии гидролиза алкоксисилана описываются уравнениями реакций (1), где $n=0÷4$:



Величина ΔE_n определяет электронный вклад в энтальпию n-ой стадии. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении ΔE .

Для реакции (1) ΔE определяется выражением:

$$\Delta E = E_{\text{TOT}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n-1}(\text{OH})_{n+1}) + E_{\text{TOT}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - E_{\text{TOT}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}(\text{OH})_n) - E_{\text{TOT}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

В гидроксизамещённых ТЭОС энергия ВЗМО, которая по теореме Купмэнса соответствует потенциалу ионизации (ПИ) с обратным знаком, изменяется в зависимости от степени гидролиза от -11,8 до -13,5 эВ (т.е. по данным расчета ПИ ТГОС на 1,7 эВ выше, чем ПИ тетраэтоксисилана). Средство к электрону (энергия НСМО с обратным знаком) в

гидроксизамещенных ТЭОС в том же ряду увеличивается (от -5,8 до -4,8 эВ).

Дипольный момент для ТЭОС и ТГОС практически равен нулю. Для гидроксизамещенных, содержащих 1, 2, и 3 группы OH, он соответствует 0,44; 0,42 и 0,53 е⁻Å. Следовательно, молекула ТЭОС несколько более полярна, имеет немного меньший ПИ и чуть большее сродство к протону, чем молекула ТГОС, а углеводородные "хвосты" в ТЭОС будут обуславливать гидрофобные взаимодействия. В связи с этим логично предположить, что влияние растворителя и катализатора (изопропилового спирта и водного раствора лимонной кислоты) будет различным для молекул на разной стадии гидролиза.

При расчете методом B3LYP/6-31G(d',p') изменения зарядов на атоме кремния и величины дипольных моментов качественно согласуются с соответствующими значениями в расчетах по методу HF. Значения ΔE так же положительны, и так же изменяются не систематически при увеличении степени гидролиза, величины ΔE_n составляют менее 0,4 ккал/моль, т.е. вдвое меньше соответствующих величин, полученных расчете методом HF/6-31G(d',p').

Проведенные инструментальные исследования образцов аэрогелей показывают, что выбранный набор физико-химических методов и используемые методики позволяют получить подробную информацию о составе и структуре образцов.

В частности, удалось установить (ИК-спектроскопия) что не все этокси группы замещаются в тетраэтоксисилане в процессе гидролиза

Данные, полученные с помощью электронной микроскопии, указывают на присутствие в образцах аэрогелей целого набора структур, в том числе и нанотрубок, которые различаются как формой, так и размерами.

Элементный состав образцов заметно различается. Наиболее существенные отличия в соотношениях O/Si и C/Si;

Исследования аэрогелей методом БЭТ показали, что размеры пор в образцах находятся в интервале от первых ангстрем до 70 – 80. Величины SW, V_{ADSMакс}, V_{ист.} для образцов также заметно различаются, аналогичным образом ведет себя и кривая распределения пор по размерам, следовательно, текстура образцов существенным образом зависят от условий их синтеза.

С помощью мессбауэровской спектроскопии найдено, что образцы содержат близкий набор железосодержащих фаз, в тоже время каждый образец является неоднородным по составу и включает как парамагнитные, так и магнитоупорядоченные фазы разной дисперсности.

Следовательно, синтезированные аэрогели не являются моноструктурными образованиями, а соотношения O/Si, C/Si в них могут существенно меняться в зависимости от условий синтеза, что можно связать с различной степенью гидролиза и конденсации в этих образцах.

Это позволяет контролировать процесс синтеза аэрогелей при варьировании внешних условий и

состава реакционной среды, что в свою очередь, даёт возможность проводить построения наиболее адекватных квантово-химических и численных моделей получаемых продуктов.

В ходе проведения квантово-химических расчётов были найдены оптимальные подходы к моделированию гидроксизамещённых тетраэтоксид- и тетраметоксисиланов., процессов конденсации и циклизации силоксановых цепей для исследования формирования наноразмерных частиц в аэрогелях.

Получены следующие основные результаты:

- проведена полная оптимизация геометрии реагентов и продуктов на стадиях реакции гидролиза ТЭОС, их гидратов и протонированных форм, найдено, что в рамках использованного метода расчета стадий реакции гидролиза ТЭОС и гидрата ТЭОС E_{EL} даёт эндотермический вклад (ΔE менее 1 ккал/моль). Исключение составило значение ΔE_{2 НВ};

- протонирование гидроксипроизводных тетраэтоксисилана по кислороду, как в эфирной, так и в гидроксигруппе приводит для тетраэтоксисилана к увеличению эндотермического вклада для каждой стадии реакции гидролиза;

- найдено, что в рамках использованного метода расчета ΔE_{EL} на стадиях реакции гидролиза тетраметоксисилана и гидрата тетраметоксисилана, в отличие от этоксипроизводных, имеет экзотермический характер. Протонирование гидроксипроизводных тетраметоксисилана как в эфирной, так и в гидроксигруппе приводит к тому, что эффект становится эндотермическим.

Полученные структуры соответствуют литературным данным по исследованию механизма реакции;

Таким образом, квантово-химическое моделирование, показало, что реакции гидролиза, процессы конденсации и циклизации силоксановых цепей очень чувствительны к различным факторам (условиям) проведения реакции, например, к размеру алкильного радикала, протонирования эфирного или гидроксильного атома кислорода, образования комплексов с водой, структуры олигомеров и т.д.

Полученные оценки удельного веса (плотности) мономолекулярных глобул силоксанов необходимо использовать при создании и тестировании алгоритмов для теоретического расчёта возможных макроструктур аэрогелей. Это связано с тем, что сферы, которыми моделируются аэрогели, содержат, молекулы олигомеров, обладающие собственной структурой и объёмом.

Список литературы

1. Frisch M.J., Trucks G.W. Gaussian 09 // Gaussian, Inc., Wallingford CT. - 2010. – Revision C.01
2. Dunning T.H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. – 1989. – №90. – P.1007-1023.
3. Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // J. Chem. Phys. – 1997. – №107. – P.8554-8560.

УДК 547-386:54-482:544.22.022.342

Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИ (8-ОКСИХИНОЛЯТА) ГАЛЛИЯ**Аккузина Алина Александровна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов, e-mail: akkuzina@yandex.ru;**Козлова Наталья Николаевна**, обучающийся кафедры химии и технологии кристаллов;**Аветисов Роман Игоревич**, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;**Аветисов Игорь Христофорович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Синтезированы высокочистые препараты три (8-оксихинолята) галлия (99,997 мас.%) при температуре 523 К и различном давлении пара 8-оксихинолина в интервале $10^2 - 4 \times 10^2$ Па. Исследовано влияние условий синтеза на химическую активность полученных кристаллических образцов в процессе их растворения в хлороформе. Установлено, что повышение давления пара 8-оксихинолина при синтезе приводит к снижению химической активности, оцениваемой по скорости растворения три-(8-оксихинолята) галлия.

Ключевые слова: три (8-оксихинолят) галлия, химическая активность, точечные дефекты.

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON CHEMICAL ACTIVITY OF CRYSTALLINE TRIS (8-HYDROXYQUINOLINATO) GALLIUM

Akkuzina A.A., Kozlova N.N., Avetisov R.I., Avetisov I.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

High-purity preparations of tris (8-hydroxyquinolinato) gallium (99.997 wt%) has been synthesized at 523 K and different vapor pressure of 8-hydroxyquinoline in the range of $10^2 - 4 \times 10^2$ Pa. The synthesis conditions influence on the chemical activity of the obtained crystalline samples has been studied by dissolving in chloroform. It has been established that an increase in the vapor pressure of 8-hydroxyquinoline during synthesis has led to a decrease to the chemical activity measured as a dissolution rate of the tris (8-hydroxyquinolinato) gallium.

Keywords: tris (8-hydroxyquinoline) gallium, chemical activity, point defects.

В последнее десятилетие органическая электроника стремительно развивается в различных областях техники [1]. В особенности впечатляющие результаты были достигнуты в технологии органических светоизлучающих диодных структур - OLED. Проблема устойчивости эмиссионных материалов, существенно тормозящая ее прогресс, была решена за счет использования материалов с чистотой 4N и выше. Дальнейшее улучшение функциональных свойств материалов возможно на базе фундаментальных исследований органических полупроводников в рамках химии твердого тела.

Ни для кого не секрет, что прогресс сложных неорганических полупроводников ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$) напрямую связан с исследованиями точечных дефектов на основе собственных компонентов – дефектов нестехиометрии, образующихся в неорганическом кристаллическом материале в процессе синтеза [2]. В случае же органических полупроводников проблема нестехиометрии к настоящему времени практически не рассматривается.

Это можно объяснить противоречивыми взглядами специалистов в области органического синтеза и ученых-материаловедов на природу кристаллических фаз на основе химических соединений. Согласно законам классической химической термодинамики,

при $T > 0$ К в кристаллической фазе сложного химического состава неизбежно возникновение атомных «точечных» дефектов [3], предельная концентрация которой определяется границами области гомогенности кристаллической фазы. Хотя область гомогенности для большинства соединений очень мала (от 0,1 до 0,001 мол.%), функциональные структурно-чувствительные свойства (люминесценция, электропроводность, микротвердость и т.п.) кристаллической фазы в этом диапазоне составов могут измениться на порядки величин.

Ранее нами были получены экспериментальные данные, позволяющие рассматривать органические полупроводники и, в частности, три (8-оксихинолят) алюминия (Alq_3), как кристаллическое соединение, в котором могут формироваться дефекты нестехиометрии [4]. Кристаллические препараты α - Alq_3 , синтезированные при фиксированной температуре и разном давлении пара лигандообразующего компонента (8-оксихинолина (8-Hq)), проявляли значимые различия в люминесцентных и структурных свойствах. Также было обнаружено, что условия синтеза влияют на скорость деградации спектрально-люминесцентных характеристик [5]. Данное поведение было объяснено формированием атомных дефектов, а именно,

вакансий в узлах координационного Al, присутствие которых повышает устойчивость спектрально-люминесцентных характеристик относительно воздействия ксеноновой лампы в процессе измерения спектров фотолуминесценции препаратов Alq_3 на воздухе.

Три (8-оксихинолят) галлия (GaQ_3), так же, как и Alq_3 , известен как эмиссионный материал зеленого цвета. Однако его электронно-транспортные свойства заметно лучше свойств Alq_3 [1]. Известно, что химическая активность кристаллических препаратов зависит от наличия структурных дефектов, в том числе дефектов нестехиометрии [7]. В настоящей работе мы исследовали влияние условий синтеза на химическую активность кристаллических препаратов GaQ_3 в процессе его растворения в хлороформе (CHCl_3).

Три (8-оксихинолят) галлия был синтезирован по методике, описанной в [6]. Сублимационно очищенный GaQ_3 (99,997 мас.%, МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) и 8-Нq (99,998 мас.%, МС-ИСП, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) загружали в ампулу из кварцевого стекла, которую вакуумировали до давления остаточных газов 10^{-3} Па и герметично запаивали. Отжиг препаратов проводили по схеме (Рис.1), описанной в [7] при температуре 523 К в интервале $P_{8\text{-Нq}} \in [10^{-2}; 4 \times 10^2]$ Па.

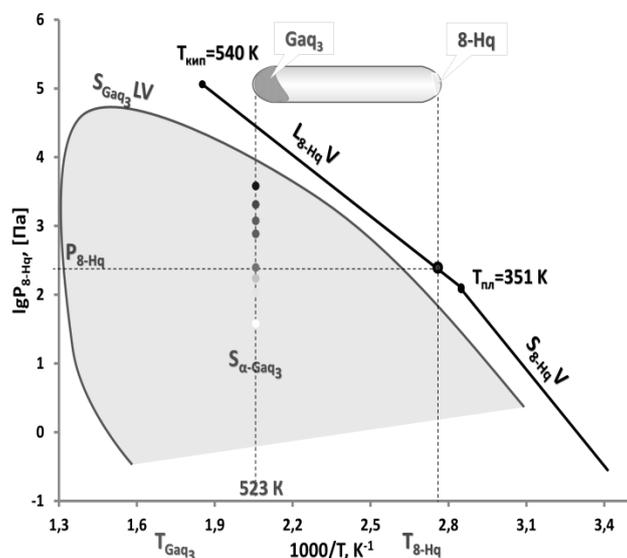


Рис.1 Схема высокотемпературного синтеза в пределах области существования $\alpha\text{-GaQ}_3$ при $T=523 \text{ K}$ и различном давлении пара 8-оксихинолина.

Одинаковые навески препаратов три (8-оксихинолята) галлия, полученных при различных $P_{8\text{-Нq}}$: $\alpha\text{-GaQ}_3(\text{I})$ - синтезированный в условиях

конгруэнтной сублимации ($P_{8\text{-Нq}} \approx 10^{-2} \text{ Па}$) и $\alpha\text{-GaQ}_3(\text{II})$, полученный при $P_{8\text{-Нq}} = 3 \times 10^3 \text{ Па}$, помещали в специально изготовленную из стекла кювету, которая имела две лунки диаметром по 2 мм и глубиной 1 мм. Каплю хлороформа объемом 0,06 мл (х.ч., 168.00 СТП ТУ COMP 2-028-06) наносили у кромки лунок и задвигали в сами лунки покровным стеклом, которое в дальнейшем предотвращало испарение хлороформа. Наблюдение за процессом растворения проводили с помощью стереоскопического микроскопа (Stereo Discovery V.12, Carl Zeiss, Германия) с фиксацией изображений на цифровую фотокамеру (Canon EOS 450D).

Экспериментально показано, что процесс растворения $\alpha\text{-GaQ}_3(\text{II})$, синтезированного при $P_{8\text{-Нq}} = 4 \times 10^2 \text{ Па}$, происходит медленнее (Рис.2, лунка справа), чем растворение $\alpha\text{-GaQ}_3(\text{I})$, полученного в условиях конгруэнтной сублимации ($P_{8\text{-Нq}} \approx 10^{-2} \text{ Па}$) (Рис.2, лунка слева).

Скорость растворения мелкие кристаллики (100-200 мкм) была достаточно велика, поэтому можно было только качественно наблюдать более быстрое растворение кристалликов $\text{GaQ}_3(\text{I})$ по сравнению с $\text{GaQ}_3(\text{II})$. В то же время растворение соразмерных агломератов протекало с заметно отличающимися скоростями. Агломераты $\text{GaQ}_3(\text{I})$ растворились менее чем за 8 минут (Рис.2в), в то время как агломераты $\text{GaQ}_3(\text{II})$ удалось растворить только через 28 минут (Рис.2г). Аналогичное поведение было установлено и для препаратов, синтезированных при других значениях $P_{8\text{-Нq}}$. Общая установленная тенденция сводится к тому, что повышение давления пара 8-оксихинолина при синтезе приводит к снижению скорости растворения кристаллического $\alpha\text{-GaQ}_3$ и, как было показано ранее, к уменьшению объема кристаллической ячейки [8].

Вероятное объяснение процесса растворения может быть следующим. Когда кристаллический GaQ_3 с минимальным количеством структурных дефектов растворяется в CHCl_3 , мы наблюдаем последовательное отщепление молекул GaQ_3 из кристаллической фазы и образование истинного раствора. При растворении же GaQ_3 , в котором имеются вакансии Ga, силы кристаллического поля препятствуют отщеплению фрагментов 8-оксихинолина из дефектной области, что приводит к уменьшению скорости растворения. При этом мы получаем раствор молекул GaQ_3 и молекул 8-Нq (или 8-q-ионов) в среде CHCl_3 .

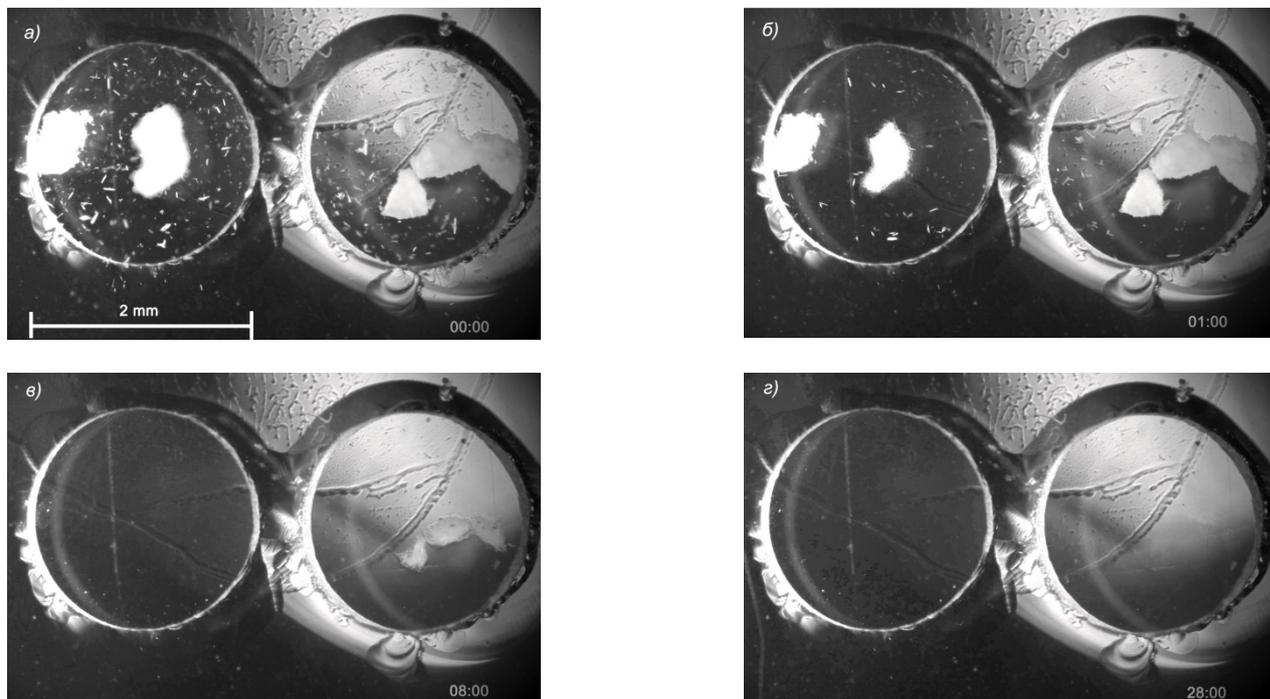


Рис.2 Микрофотографии препаратов Gaq_3 , растворяющиеся при комнатной температуре в $CHCl_3$. Время в минутах указано в нижнем правом углу. Препарат $Gaq_3(I)$, синтезированный при 523 К в условиях конгруэнтной сублимации ($P_{8-Hq} \approx 10^2$ Па), - левая лунка и $Gaq_3(II)$, полученный при $P_{8-Hq} = 4 \times 10^2$ Па, - правая лунка.

Подводя итог проведенным исследованиям можно говорить о том, что экспериментально показано, что химическая активность высокочистого кристаллического металлоорганического полупроводникового три (8-оксихинолята) галлия зависит от условий синтеза, обеспечивающих формирование однофазной полиморфной модификации с переменным составом в пределах области существования (гомогенности) фазы. Наиболее вероятно, что переменный состав фазы α - Gaq_3 обуславливается присутствием вакансий в координационной позиции Ga, что приводит к уменьшению объема кристаллической ячейки, снижению удельной энергии образования кристалла и, как следствие, снижению химической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 16-32-60035 РФФИ и № 16-32-00763 РФФИ.

Список литературы

1. Mertens R. The OLED Handbook (2017 edition): OLED-info, 2017.
2. Morkoç H. Nitride Semiconductor Devices. Fundamentals and Applications: Wiley-VCH, 2013. 474 p.

3. West A. Solid State Chemistry, 2nd Edition, Student Edition: Wiley, 2014.

4. Avetisov I., Mozhevitina E., Khomyakov A. and Avetisov R. Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds // Cryst. Res. Technol. 2015. Vol. 50. № 1. P. 93-100.

5. Аккузина А. А., Хомяков А. В., Аветисов Р. И., Аветисов И. Х. Влияние условий синтеза на стабильность металлоорганического люминофора три-(8-оксихинолята) алюминия // Оптика и спектроскопия. 2017. Vol. 122. № 4. P. 607-610.

6. Белозерова О. А., Аветисов Р. И., Аккузина А. А., Чердниченко А. Г. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов циркония и металлов III подгруппы-материалов для органических электролюминесцентных структур // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Vol. 25. № 8. P. 124.

7. Zlomanov V. P. Nonstoichiometry and Reactivity of Inorganic Compounds // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2000. Vol. 45. Suppl.3. P. 292-S311

8. Аккузина А. А., Долотова Е. П., Хомяков А. В., Жуков А. В., Аветисов И. Х. Структурные и спектральные свойства высокочистого кристаллического три(8-оксихинолята) галлия // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Vol. 30. № 3. 172.

УДК 621.9.047.4:621.357.74.049.75

Капустин Ю.И.

ТРАВЛЕНИЕ ОЛОВЯННО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Капустин Юрий Иванович, д.п.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: kap@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, Миусская площадь, д. 9

Разработан и экспериментально исследован раствор травления на основе азотной кислоты со специальными добавками для удаления оловянно металлорезиста с медных проводников печатных плат. Композиция обладает высокой селективностью травления гальванического сплава олово-свинец.

Ключевые слова: печатные платы; оловянный металлорезист; травильный раствор; азотная кислота, ингибиторы.

TIN STRIPING FROM COPPER WIRING OF PCBs

Kapustin Y.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

An etching solution based on nitric acid with special additives for the removal of tin metal resistor from copper conductors of printed circuit boards was developed and experimentally investigated. The composition has a high selectivity for etching the galvanic tin-lead alloy.

Keywords: printed circuit boards; tin metal resist; etching solution; nitric acid, inhibitors.

Технология обработки фольгированного диэлектрика в производстве печатных плат включает в себя стадию снятия металлорезиста. Когда поверхность металлической меди покрывают тонким слоем олова, как правило, на межфазной границе образуется пленка из медного сплава с оловом, которая постепенно увеличивается по толщине со временем.

Соответственно, в процессах, предназначенных для удаления олова, необходимо снимать как основной слой олова, так и удалять слой интерметаллида медь-олово. В этих условиях скорость травления меди должна быть невысокой.

При этом конкурируют два соображения, с одной стороны композиция должна обладать достаточной агрессивностью для достижения этих целей, в то время как, с другой стороны, не так агрессивна, чтобы привести к какой-либо значительной атаке на основную медную подложку, что могло бы повлиять на токонесущие способности платы, на адгезию покрытия к нижележащей непроводящей подложке. Создать такой раствор без использования ингибиторов не представляется возможным.

Современные технологии предполагают двухэтапный процесс снятия металлорезиста: на первом этапе снимается слой олова до интерметаллического слоя, а на втором – снимается интерметаллический слой. Двухэтапный процесс позволяет избежать проблем, связанных с неравномерностью осаждения олова, и минимизирует травление медного токопроводящего подслоя, от чего, в конечном счете, зависит надежность печатной платы.

Как правило, компании - производители химии для производства печатных плат - предлагают композиции для обоих этапов вышеописанной стадии [1].

Цель работы заключалась в исследовании свойств травильного раствора на основе азотной кислоты в присутствии ингибиторов коррозии, предназначенного для удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат, отличающегося высокой селективностью травления олова относительно меди.

Методика эксперимента

Скорость растворения олова и меди определялась гравиметрическим методом на образцах, представляющих собой медную пластинку площадью 50 см² с соответствующим покрытием толщиной 8-10 мкм, при помощи аналитических весов «САРТОГОСМ» SE224-С. Покрытия олова наносились электрохимическим методом на медную фольгу. Для определения активности ионов водорода использовали метод прямой потенциометрии. Кислотность растворов определяли на рН-метре «Аквилон» рН-410 с помощью стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7. Металлоемкость исследуемого раствора определялась следующим образом: фиксированная навеска металлического олова полностью растворялась в определенном объеме травильного раствора при этом с помощью ареометра измерялась плотность раствора. Концентрации олова и меди в травильных растворах определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре SHIMADZU EDX-7000. Фотографирование образцов

производилось на конфокальном лазерном микроскопе LEXT-OSL4100 (Olimpus).

Результаты и их обсуждение

Из литературных данных известно, что в состав травильных растворов входят химические вещества с различными свойствами: ряд компонентов отвечает за растворение металлорезиста, другие обеспечивают стабилизацию образующихся после травления соединений металлов, способствующие блескообразованию и ингибированию процесса растворения медного слоя [2].

Зависимость скорости растворения олова от кислотности раствора исследовалась в растворе следующего состава: $x\text{HNO}_3 + 5\%\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{добавки}$ (где x варьировалось от 10 до 30%). Было установлено, что в растворах, содержащих азотную кислоту в интервале 20-30%, происходит полное растворение 8 мкм слоя олова до интерметаллидного слоя на медной подложке за 90 секунд. Кинетика растворения олова в азотной кислоте отвечает первому порядку реакции по ионам водорода (рис. 1).

Частичная замена азотной кислоты на метансульфоновую (МСК) не приводит к значительному изменению скорости растворения олова, можно отметить снижение скорости растворения на 20% в течение первых 5-10 секунд.

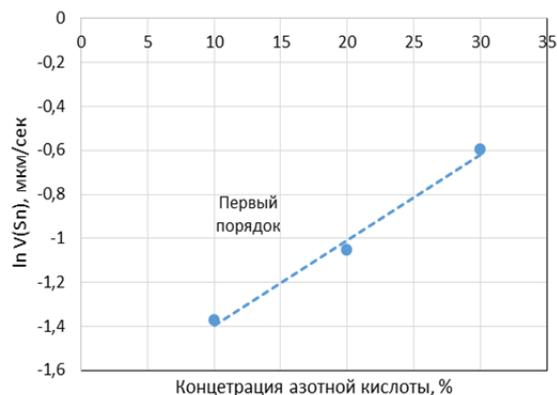


Рис.1. Зависимость $\ln(V_{\text{Sn}})$ от концентрации азотной кислоты.

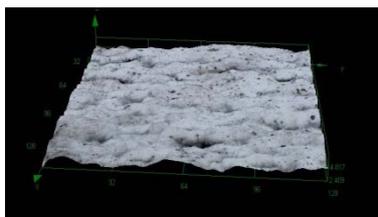
Одним из важных технологических параметров травильного раствора, позволяющим судить о его работоспособности является металлоемкость. В данном случае под металлоемкостью раствора понимается количество растворенного металлического олова, выраженное в граммах, в одном литре травильного раствора, которое не вызывает в нем образование шлама. В этой связи была изучена зависимость изменения плотности состава травильного раствора от количества растворенного в нем олова. В таблице 1 приведены результаты исследования металлоемкости некоторых растворов.

Таблица 1. Металлоемкость раствора по ионам олова

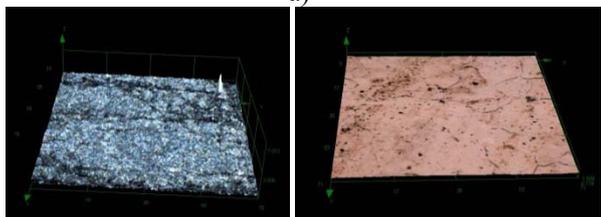
№	Состав раствора	Металлоемкость, Sn г/л
1	HNO_3 - 25%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Полиакриламид – 1%	20
2	HNO_3 - 25%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Акриловая к-та – 2%	30
3	HNO_3 - 25%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Трилон Б – 1%	50
4	HNO_3 - 25%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Гидрохинон – 1%	50
5	HNO_3 - 25%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Поливинилпирролидон ($M_r=8\ 000$ г/моль) – 1%	30
6	HNO_3 - 25%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) – 1%	20
7	МСК – 25%, HNO_3 – 5%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%	140
8	HNO_3 - 27%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Тиомочевина-0,1%, Ацетат натрия -1%, Этанол-1%, Бензотриазол-0,1%	80
9	HNO_3 - 27%, NH_4NO_3 - 5%, Гликолевая к-та – 2%, Тиомочевина-0,1%, Этанол-1%, Бензотриазол-0,1%, Монохлоруксусная кислота-1%, Трихлоруксусная кислота-1%, Ацетат натрия -1%	60
10	HNO_3 - 30%, NH_4NO_3 - 5%, добавки-4%	180

Как видно из таблицы, наибольшей металлоемкостью обладает травильный раствор №10, содержащий в своем составе добавки, которые увеличивают солюбилизирующую способность травителя.

Исследование травильного раствора, позволяющего растворять интерметаллидный слой олово-медь проводилось в растворе следующего состава: $x\% \text{HNO}_3 + 5\% \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 4\%$ добавки (где x варьировалось от 5 до 20%). Поскольку слой интерметаллида олово-медь на печатных платах, как правило, не превышает 0,2 мкм, то для определения скорости растворения интерметаллида, мы формировали его путем прокалывания медного электрода с оловянным покрытием толщиной 3 мкм в печи при $T=215^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, а затем травили в соответствующем растворе. Установлено, что скорость растворения интерметаллида падает в 3-4 раза в течение первых 60 секунд и затем изменяется незначительно, достигая соответственно значений 0,075 мкм/сек для раствора, содержащего нитрат железа и 0,002 мкм/сек для раствора, содержащего нитрат аммония. Электронные фотографии образцов после последовательного травления в растворах азотной кислоты, содержащих соли нитрата аммония и нитрата железа (III) представлены на рис.2.



а)



б)

с)

Рис.2. Поверхность медного проводника: а) с оловянным покрытием; б) поверхность интерметаллида после травления в азотной кислоте, содержащей соли нитрата аммония; с) после растворения интерметаллида в азотной кислоте, содержащей соли нитрата железа (III).

Как видно из фотографий образцов, после двухэтапного процесса травления оловянного покрытия образуется блестящая чистая медная подложка.

Одним из важнейших параметров травильного раствора интерметаллидного слоя олово-медь является его способность не растравливать медную подложку печатной платы. Установлено, что наименьшая скорость растворения меди наблюдается в растворах, содержащих ингибиторы бензотриазол и нитробензимидазол и составляет величину 0,003-0,005 мкм/сек. Учитывая, что стоимость нитробензимидазола значительно превышает стоимость бензотриазола, в композиции травильного раствора возможно использование бензотриазола.

Таким образом, на основе азотной кислоты разработаны композиции травильных растворов со специальными добавками для двухэтапного процесса селективного снятия оловянного металлорезиста.

Список литературы

1. Scott Cambell. Composition and method for stripping tin and tin-lead from copper surfaces.// U.S.Pat.№5,911,907
2. Juha Jokinen, Daniela Oana Trambitas and al. A method for precipitating metal oxides from an aqueous waste solution.// EC.Pat. WO2007042611 A1.

УДК 543.42

Наумкина В.А., Аверина Ю.М.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА 273

Аверина Юлия Михайловна, доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева
e-mail: averinajm@mail.ru

Наумкина Виктория Андреевна, студентка 4 курса РХТУ им. Д. И. Менделеева
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125190, Москва, Мнусская пл., 9

Дан обзор характеристикам медно-никелевого сплава 273. Проведены металлографические исследования сплава на химический состав с помощью оптико-эмиссионного спектрометра МФС-8. В результате проведенных работ сделан вывод о возможности увеличения допусков на содержание Ti и Zr в сплаве.

Ключевые слова: медь, сплавы меди, количественный анализ образцов

CHEMICAL PROPERTIES OF COPPER-NICKEL ALLOYS 273

Naumkina V.A., Averina Yu. M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

An overview of the characteristics of a copper-nickel alloy 273 is presented. Metallographic studies of the alloy on the chemical composition using an optical-emission spectrometer MFS-8 were carried out. As a result of the studies, it was concluded that it is possible to increase the tolerances for the content of Ti and Zr in the alloy.

Key words: copper, copper alloys, quantitative analysis of samples

Введение

Россия является одним из основных производителей меди. Наряду с алюминием, никелем и черными металлами, медь и ее сплавы являются одним из основных экспортных товаров Российской Федерации, занимая от 4 % до 7 % в объеме поступающей экспортной выручки. Среди металлов по масштабам производства в наши дни медь уступает лишь железу и алюминию.

Сплав 273 принадлежит к категории медно-никелевых сплавов и широко используется для производства различных деталей судостроения, труб и прутков. Исходя из определения, не сложно догадаться, что в сплаве присутствуют два основных компонента: никель и медь. Причем, благодаря добавлению никеля к меди, удастся значительно повысить электросопротивление, коррозионную стойкость и прочность сплава.

Все сплавы меди и никеля подразделяют на две основные категории: электротехнические и конструкционные. К последним в свою очередь относят нейзильбер и мельхиор; они имеют серебристый оттенок и высокую коррозионную стойкость (мельхиор стоек к коррозии и в пресной и в морской воде, и в воздушной атмосфере). В то время, как электротехнические сплавы данного типа характеризуются высоким электросопротивлением. Их активно применяют для изготовления реостатов, резисторов и термопар. В эту группу входит копель, константан и которые другие сплавы.

В России действует национальная система стандартов ГОСТ, основанная на применении нормативных документов, утвержденных органами

государственной стандартизации. В соответствии со стандартом медные сплавы по способу получения делятся на *деформируемые* и *литейные*. Для меди в литом состоянии характерна анизотропия свойств, которая проявляется в разнице сопротивления деформации вдоль и поперек направления литья. Это объясняется дендритным строением металла с вытянутостью кристаллитов поперек оси в соответствии с направлением теплоотвода при литье. Наличие текстуры вносит коррективы в порядок назначения режимов деформации и термической обработки, а также в методики оценки потребительских свойств. Таким образом, одни и те же составы сплавов могут попадать в разные группы материалов. Литейные сплавы могут обладать достаточным уровнем пластичности и поэтому могут быть отнесены к деформируемым. И наоборот, деформируемые сплавы могут быть использованы для получения заготовок и полуфабрикатов литьем. Поэтому и существует проблема валидации химического состава сплавов меди.

Кроме этого, технология изготовления представляет собой процесс непрерывного литья и степень гомогенизации при данном технологическом процессе мала. Поэтому в изделиях наблюдается неоднородность химического состава и дефекты структуры. Результаты химического анализа сплава 273 довольно часто выявляют отклонения от норм химического состава по всем легированным элементам. Такой литой металл нуждается в доработке, т.е. должен подвергаться обработке давлением, что выравнивает химический состав и устраняет дефекты литой структуры.

Методика проведения исследований

Исследования образцов на химический состав сплава проводили с помощью оптико-эмиссионного спектрометра МФС-8. Расчёты на МФС-8 осуществлялись за счет программы WinCcd, в которой предварительно строились градуировочные графики по стандартным образцам. Содержание химических элементов в исследуемом образце определялось по интенсивности аналитических линий в сравнении со стандартными образцами

предприятия с известным химическим составом, а также методом математической обработки результатов измерений. Полученные концентрации элементов сверяли с ТУ48-21-583-ЗКС-08 и ГОСТу 6689.2.

Результаты исследований

Результаты количественного анализа одного из образцов сплава 273 представлены в таблице ниже (С – концентрация элемента в %).

Таблица. Результаты измерений

Элемент	По ТУ48-21-583-ЗКС-08		Выбранный образец
	С min, %	С max, %	Полученная С, %
Ni	17	19	17.5
Ti	0.5	0.7	0.81
Zr	0.1	0.23	0.43
Cu(основа)	80.07	82.4	81.26
Si	не более 0.05		0.004
Fe	не более 0.05		0.009

Полученная концентрация элементов Ti и Zr в сплаве намного превышает максимально допустимую, что не соответствует ГОСТу 6689.2 и ТУ 48-21-583-ЗКС-08. Дальнейшая обработка такого сплава не возможна. Результаты дальнейших исследований показали, что из 100% поступивших в лабораторию образцов, только 59% соответствуют сплаву 273 согласно ТУ48-21-583-ЗКС-08, а в 41% обнаружен брак.

Вывод

Для соответствия ГОСТу 6689.2 и ТУ 48-21-583-ЗКС-08 имеющегося металла с отступлениями по химическому составу были апробированы технологические свойства методом пайки и проведены металлографические исследования, которые не повлияли на основную характеристику сплава 273.

По результатам проведенных работ было принято решение о возможности увеличения

допусков норм на содержание Ti($\pm 0,05$) и Zr($\pm 0,04$), что в дальнейшем значительно снизило процент бракованных металлов.

Список литературы

1. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы М. : Металлургия, 1969. 752с.
2. <http://www.ncontrol.ru/catalog/Analizatory-sostava-splavov-spektrometry/Analizatory-metallov-rossijskogo-proizvodstva/Spektrometr-MFS-8-SL>
3. И.А. Леенсон. Большая энциклопедия химических элементов. ISBN: 978-5-17-088424-7. Издательство: АСТ.2014г.
4. ТУ 48-21-583-ЗКС-08
5. ГОСТ 6689.2

УДК 519.25.256

Щербаков С.Г., Федорков В.Г., Чередниченко А.Г.

ИЗМЕРЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ СВЕТОВЫХ ИМПУЛЬСОВ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ В ОДНОФОТОННОМ РЕЖИМЕ РЕГИСТРАЦИИ

Щербаков Сергей Геннадьевич – начальник отделения, АО «Институт физико-технических проблем», Россия, 141980, г. Дубна Московской области, ул. Курчатова, д. 4.

Федорков Виктор Георгиевич – к.т.н., доцент, директор АО «Институт физико-технических проблем», Россия, 141980, г. Дубна Московской области, ул. Курчатова, д. 4.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, Российский университет дружбы народов (РУДН), Россия, 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3. *e-mail: sorbotek@yandex.ru

В ходе проведенных работ была разработана принципиальная схема оригинального временного спектрометра и изготовлена экспериментальная измерительная установка «Фотон», которая позволяет проводить исследования процессов свечения сцинтилляционных материалов в широком диапазоне интенсивности, исключает влияние длительности импульсов ФЭУ на временное разрешение и погрешность измерений, а также создает условия для оптимального соотношения сигнал-шум. На примере образцов полистирольных сцинтилляторов, содержащих 2-фенил-5-(4'-бифенил)-1,3,4-оксадиазол и бензофенон проведено определение их светотехнических характеристик и показана зависимость светового выхода и времени высвечивания от концентрации бензофенона.

Ключевые слова: дозиметрия, органические люминофоры, пластмассовые сцинтилляторы

THE MEASUREMENT DURATION OF THE LIGHT IMPULSES OF THE PLASTIC SCINTILLATOR IN SINGLE PHOTON MODE RECORDING

Scherbakov Sergey Gennadyevich¹, Fedorkov Victor Georgievich¹, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich²

¹Joint Stock Company " INSTITUTE OF PHYSICAL-TECHNICAL PROBLEMS", Dubna, Russia

²Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia, *e-mail: sorbotek@yandex.ru

In the course of this work was developed concept of the original time spectrometer and produced an experimental measurement device «Photon», which allows the study of the processes of luminescence of scintillator materials in a wide range of intensity and creates the conditions for the optimal ratio of signal to noise. Sample of polystyrene scintillator containing 2-phenyl-5-(4'-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol benzophenone and the determination of their optical characteristics and the dependence of light output and the time glow of the concentration of benzophenone.

Key words: dosimetry, organics luminophores, plastic scintillators

В настоящее время для регистрации различных видов ионизирующих излучений часто используют детекторы на основе органических соединений. На базе этих материалов сегодня изготавливаются эффективные монокристаллические, жидкостные и пластмассовые сцинтилляционные датчики. Так при производстве полистирольных пластмассовых сцинтилляторов в качестве активирующей добавки используют различные полифенилены (производные пара-терфенила) и замещенные азотсодержащие гетероциклы (оксазолы, оксадиазолы, триазолы и др.). Важными достоинствами пластмассовых детекторов являются низкая себестоимость, широкий спектр возможных измерений, высокая химическая и радиационная стойкость [1-4]. Технология изготовления пластмассовых сцинтилляторов предусматривает размещение активатора в прозрачной полимерной матрице, в качестве которой часто используют полистирол, полиметилметакрилат или их замещенные аналоги. Особый интерес для мониторинга ионизирующих

излучений представляют «быстродействующие» пластмассовые сцинтилляторы. Они используются в процессах, где необходимо иметь высокое временное разрешение получаемых сигналов (в детекторах импульсных потоков излучения; в счетчиках гамма-потоков высокой интенсивности; для детектирования частиц по времени пролета). При этом для разработки новых образцов сцинтилляционной техники и контроля качества уже выпускаемой продукции необходимо иметь надежный метод определения длительности световых импульсов пластмассового детектора.

Экспериментальная часть

Для большинства известных пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола длительность свечения на половине высоты светового импульса составляет около 2-3 нс. Это значение определяется в основном скоростью переноса энергии электронного возбуждения от полимерной основы к молекулам используемого

активатора и скоростью их дальнейшей релаксации. Для повышения «быстродействия» детектора в его состав вводят специальные добавки, способные сокращать время переноса энергии внутри полимерной матрицы или тушить возбужденное состояние молекул активатора. Например, замена стирола на винилтолуол при изготовлении матрицы и использование в качестве активатора 2-фенил-5-(4'-бифенил)-1,3,4-оксадиазола (PBD) вместо партерфенила приводит к уменьшению времени высвечивания с 2,5 нс до 1,6 нс. Введение в состав сцинтиллятора соединений, способных тушить возбужденные состояния молекул активатора приводит к дальнейшему сокращению длительности светового импульса (менее 1,0 нс), однако в несколько раз уменьшает световой выход образца детектора [3]. Для определения временных значений светового импульса опытных и серийных образцов пластмассовых сцинтилляторов в АО «Институт физико-технических проблем» г. Дубна была

разработана принципиальная схема оригинального временного спектрометра (рис.1) и на ее основе изготовлена экспериментальная измерительная установка «Фотон» (рис.2). Эта установка позволяет проводить исследования процессов свечения сцинтилляционных материалов в широком диапазоне интенсивности.

При создании установки был использован принцип определения времени высвечивания методом задержанных совпадений («однофотонный» метод). Этот метод обладает высокой точностью при использовании в качестве опорного источника свечения радиатора Вавилова-Черенкова, что позволяет проводить исследование кинетики свечения в широком диапазоне изменения интенсивности, исключает влияние длительности импульсов ФЭУ на временное разрешение и погрешность измерений и создает условия для оптимального соотношения сигнал-шум.

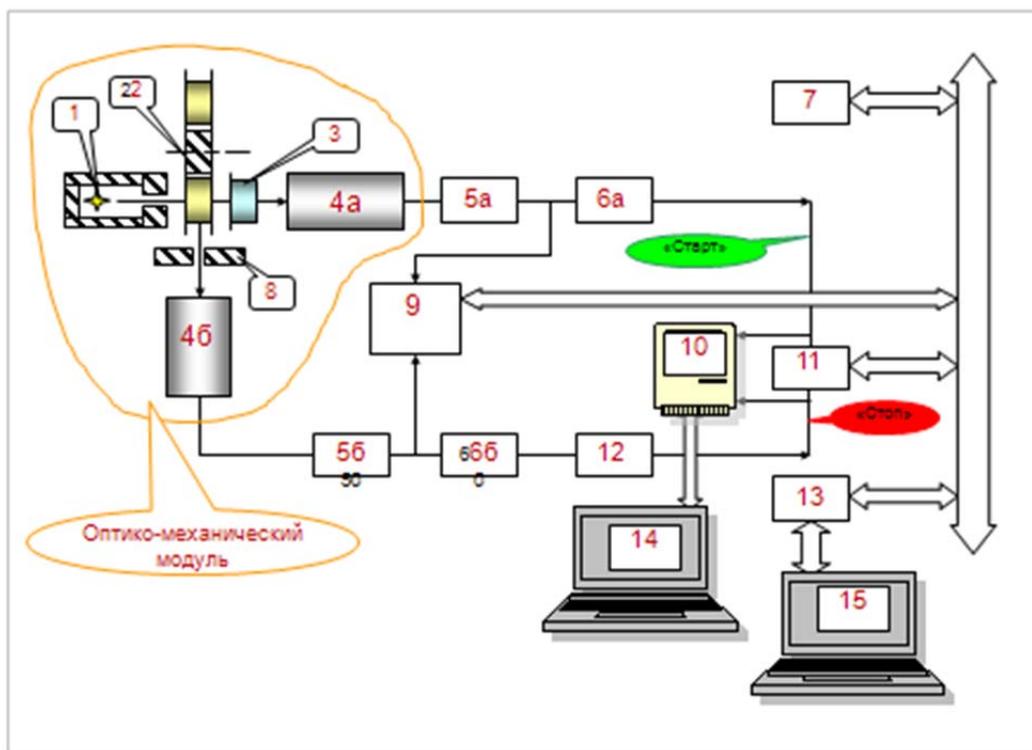
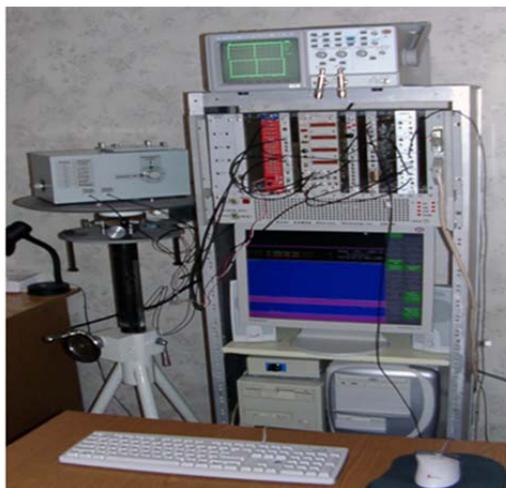
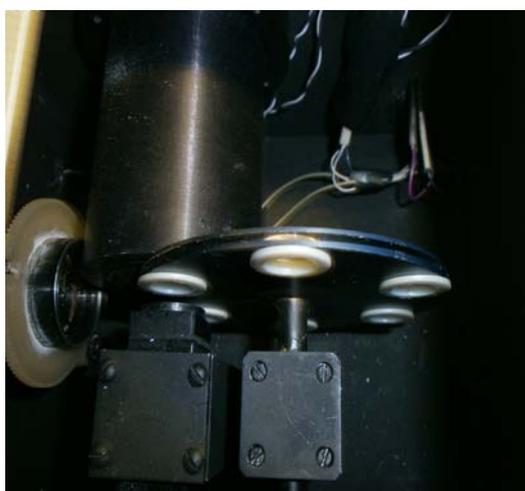


Рис. 1. Блок-схема установки для определения длительности светового импульса в однофотонном режиме регистрации: источник бета-частиц в камере с коллиматором (1); кассета с образцами пластмассовых сцинтилляторов (2); радиатор Вавилова-Черенкова (3); фотоэлектронные умножители (4а и 4б); усилители (5а и 5б); дискриминаторы (6а и 6б); кварцевый генератор КВ 005 (7); диафрагма (8); блок управления с установочным счетчиком и пересчетным устройством (9); цифровой осциллограф GDS-830 (10); время-цифровой преобразователь КА-317 (11); наносекундная линия задержки (12); крейт-контроллер КАМАК (13); компьютер для управления цифровым осциллографом и обработки результатов измерений (14); компьютер для управления крейт-контроллером КАМАК и сбора информации.



(а)



(б)

Рис. 2. Внешний вид установки «Фотон» (а) и ее оптико-механический блок (б).

Перед началом измерений проводится подготовка образцов исследуемых материалов. Для этого из сцинтилляционных блоков вырезаются и полируются диски диаметром 15 мм и толщиной 1,5 мм. В процессе определения временных характеристик светового импульса (рис.1) изготовленные образцы пластмассовых сцинтилляторов облучаются от источника (1) Стронций-Иттрий-90 бета-частицами с энергией 546 КэВ в специальной кассете (2). В результате полученного возбуждения возникает сцинтилляционный световой импульс, который проходит через радиатор Вавилова-Черенкова (3). Этот радиатор представляет собой цилиндр диаметром 9 мм и высотой 6 мм, изготовленный из кварца, соединенный с фотоэлектронным множителем (ФЭУ) «Hamamatsu» (4а) с помощью

оптической смазки. Полученный сигнал попадает на усилитель (5а) и далее на дискриминатор с фиксированным порогом (6а), выходной сигнал которого используется для запуска временного-цифрового преобразователя (11). Второй ФЭУ «Hamamatsu» (4б) используется для детектирования одиночного фотона, выходящего с торцевой поверхности исследуемых образцов. Фотонный счетчик настраивается на однофотонный режим с помощью специальной диафрагмы (8), которая уменьшает регистрируемый сигнал до среднего значения (около 0,01 фотоэлектрона). Ослабление необходимо для поддержания низкой степени вероятности регистрации двух и более фотоэлектронов от одной световой вспышки. Однофотонный сигнал от регистрирующего ФЭУ (4б) поступает на усилитель (5б) и далее на дискриминатор (6б). Дискриминатор имеет следящий порог и его выходной сигнал используется как стоп-сигнал для временного-цифрового преобразователя (11). Кварцевый генератор KB-005 (7) используется для генерирования опорной частоты, необходимой для работы блока управления (9), включающего установочный счетчик с пересчетным устройством. Осциллограф GDS-830 (10) используется для контроля работы блока управления. Полученный сигнал поступает на время-цифровой преобразователь КА-317 (11) через наносекундную линию задержки (12), а затем через крайт-контроллер КАМАК (13) в компьютер управления и сбора измерительной информации (15). Компьютер (14) предназначен для управления цифровым осциллографом и обработки результатов измерений.

Временное разрешение установки измеряется с помощью образца, изготовленного из полиметилметакрилата, быстрый световой сигнал от которого создается также излучением Вавилова-Черенкова. Так как черенковский свет возникает мгновенно, а световыход ограничен одиночным фотоэлектроном (определяется диафрагмой), то измеренное временное распределение является прямым измерением отклика системы, т.е. её аппаратной функцией (рис.3). Величина временного разрешения для контрольного образца полиметилметакрилата составила около 150 пс.

Измеренное временное распределение для анализируемого образца пластмассового сцинтиллятора описывается интегралом свертки импульса фотолюминесценции и аппаратной функции. Решение задачи, обратной интегралу свертки и вычисление ширины пика сцинтилляционного импульса на его полувысоте проводилось с помощью программы «Mathcad».

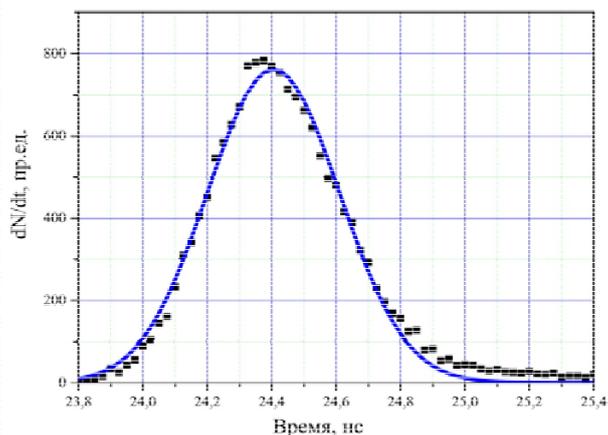


Рис. 3. Вид временного распределения излучения Вавилова-Черенкова от контрольного образца полиметилметакрилата (аппаратная функция).

Следует отметить, что измеренное время высвечивания является показателем образца определенного сцинтиллятора, без учета светособирания. Полномасштабные образцы покрываются черной светопоглощающей эмалью для сокращения времени светособирания в сцинтилляторе. При этом в выходное окно не попадают отраженные фотоны. Этот прием улучшает временное разрешение сцинтиллятора.

В ходе испытаний установки «Фотон» были определены светотехнические характеристики полученных образцов полистирольных пластмассовых сцинтилляторов на основе партерфенила и 4-(4'-йодфенил)стильбена [3], а также 2-фенил-5-(4'-бифенил)-1,3,4-оксадиазола (PBD) и бензофенона (BzPn), которые представлены в таблице № 1.

Таблица № 1. Технические характеристики изготовленных образцов полистирольных пластмассовых сцинтилляторов с добавками 2-фенил-5-(4'-бифенил)-1,3,4-оксадиазола (PBD) и бензофенона (BzPn)

№ образца	Содержание PBD мас. %	Содержание BzPn мас. %	Световой выход, уесв	Время высвечивания, нс	Отношение световыход/время
1	4,0	1,0	0,051	1,07	0,047
2	4,0	2,0	0,035	0,68	0,051
3	4,0	3,0	0,027	0,44	0,061
4	4,0	4,0	0,024	0,38	0,063
5	4,0	5,0	0,022	0,35	0,063

Анализ полученных результатов показал, что увеличение содержания бензофенона с 1,0 мас. % до 5,0 мас. % приводит к снижению световыхода образца с 0,051 уесв до 0,022 уесв. При этом существенно уменьшается время высвечивания (с 1,07 нс до 0,35 нс) при фиксированном содержании 2-фенил-5-(4'-бифенил)-1,3,4-оксадиазола (PBD) в синтезированном материале 4,0 мас. %. Следует отметить, что дальнейшее увеличение содержания бензофенона в исследуемых образцах полистирольных сцинтилляторов практически не изменяет величину их времени высвечивания.

Выводы

В ходе проведенных работ была разработана принципиальная схема оригинального временного спектрометра и на ее основе изготовлена экспериментальная измерительная установка «Фотон», которая позволяет проводить исследования процессов свечения сцинтилляционных материалов в широком диапазоне интенсивности, исключает влияние длительности импульсов ФЭУ на временное разрешение и погрешность измерений, а также создает условия для оптимального соотношения

сигнал-шум. На примере образцов полистирольных сцинтилляторов, содержащих 2-фенил-5-(4'-бифенил)-1,3,4-оксадиазол и бензофенон, проведено определение их светотехнических характеристик и показана зависимость светового выхода и времени высвечивания от концентрации бензофенона.

Список литературы

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с.
2. Бритвич Г.И., Бреховских В.В., Семенов В.К., Холоденко С.А. Основные характеристики полистирольных сцинтилляторов производства ИФВЭ. Протвино. ФГБУ ГНЦ ИФВЭ, 2013. 38 с.
3. Щербаков С.Г., Чердниченко А.Г., Федорков В.Г. Исследование влияния 4-(4'-йодфенил)стильбена на люминесцентные свойства пластмассовых сцинтилляторов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. т.31, № 1. С.109-111.
4. Зиновьев А.Ю., Чердниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы. М.: изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 62 с.

УДК 628.162.1(043)

Аверина Ю. М., Курбатов А.Ю., Зверева О.В.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Курбатов Андрей Юрьевич – генеральный директор ООО «КОБГАРД»

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева, e-mail: averinajm@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125190, Москва, Миусская пл., 9

Зверева Ольга Владимировна – заведующий лаборатории, ООО «БИНАКОР-ХТ», Россия, Москва.

В работе рассматривается экологический вариант комплексной очистки природных вод от растворенных и нерастворенных форм железа. Приведена последовательность процесса окисления растворимых солей железа с последующей удалением растворенных форм железа, с применением устройства, для образования кавитационных явлений в жидкости за счёт гидродинамических характеристик самого потока жидкости - гидродинамического генератора колебаний.

Ключевые слова: обезжелезивание, природная вода, экологический метод очистки, гидродинамический генератор колебаний

ECOLOGICAL METHOD OF PURIFICATION OF NATURAL WATER

Averina Yu.M., Kurbatov A.Yu., Zvereva O.V.*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*LLC "BINAKOR-HT", Moscow, Russia.

The paper considers an ecological variant of complex purification of natural waters from dissolved and undissolved forms of iron. The sequence of the process of oxidation of soluble iron salts with the subsequent removal of dissolved forms of iron, using the device, is used to form cavitation phenomena in the liquid due to the hydrodynamic characteristics of the fluid flow itself - the hydrodynamic oscillator.

Key words: deironing, natural water, ecological cleaning method, hydrodynamic oscillator

Владельцы частной загородной недвижимости, малых предприятий сельского хозяйства, небольших котельных и производственных предприятий с децентрализованным водоснабжением (скважина) в первую очередь сталкиваются с выбором и индивидуальной организацией процесса

водоподготовки под собственные нужды. Основная проблема, толкающая потребителя на очистку природной воды является наличие в ней растворенных и нерастворенных форм железа (Рис.1).



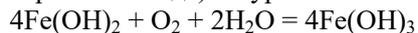
Рис. 1 - «Забитый железом» сетчатый картридж магистрального фильтра (А и Б) в сравнении с фильтром очищенным (В)

Экологичные методы удаления (без применения химических реагентов) из природной воды растворенного двухвалентного железа основываются на необходимости окисления его соединений с целью перевода их в нерастворимую форму. Затем образовавшиеся окисленные формы железа достаточно отфильтровать механически.

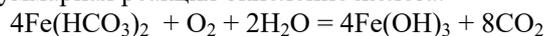
В процессе окисления растворимых солей железа двухвалентное железо сначала переходит в малорастворимый гидрат закиси:



Далее гидрат закиси окисляется в гидроксид (плохо растворимый в воде) по уравнению:



Суммарная реакция окисления железа:



Гидроксид трехвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коагулирует и переходит в оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок в виде бурых хлопьев.

Следовательно, практически единственным доступным и одновременно экологичным способом интенсификации процесса окисления двухвалентного железа кислородом воздуха является существенное увеличение поверхности контакта с ним обрабатываемой воды.

В настоящее время существует большое количество разнообразных экологичных методов очистки воды от железа, но стоит отметить, что помимо экологии огромная доля выбора потребителя зависит от итоговой стоимости очистки 1 метра кубического природной воды.

Нами было предложено применение устройства, для образования кавитационных явлений в жидкости

за счёт гидродинамических характеристик самого потока жидкости - гидродинамического генератора колебаний (ГДГК). ГДГК-устройство (рис. 2) способствует интенсификации массообменных процессов лишь за счёт использования собственной кинетической энергии обрабатываемого потока жидкости.

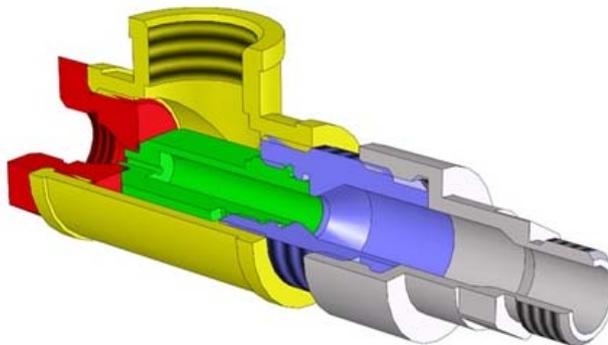


Рис. 2 - ГДГК – гидродинамический генератор колебаний

Обрабатываемая вода подаётся сверху, подача воздуха (при необходимости дополнительно аэрирования) осуществляется слева.

Для определения конкретных параметров устройства и его работы в реальных условиях необходимым этапом являлось проведение экспериментальных исследований. Данные исследования были проведены в посёлке Переделкино (Московская область), где на базе представленного ГДГК-устройства, нами была собрана экспериментальная установка (рис. 3).

Принципиальная схема работы установки представлена на рис. 4.



Рис. 3 – Экспериментальная установка в Переделкино

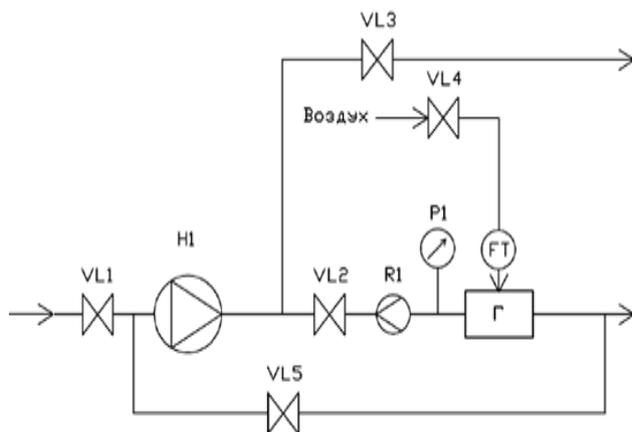


Рис. 4. Принципиальная схема лабораторной установки для волновой обработки воды: H1 – насос, P1 – манометр, VL1-VL5 – вентили, FT – ротаметр, R – расходомер, Г – гидродинамический генератор колебаний.

Выбор применяемого ГДГК-устройства основывался на сопоставлении гидродинамических характеристик потока жидкости создаваемого насосом и устройством (рис. 5).

Как видно из графика, наиболее подходящие гидродинамические условия работы каждого из тестируемых ГДГК-устройств лежат выше линии характеристик работы применяемого насоса.

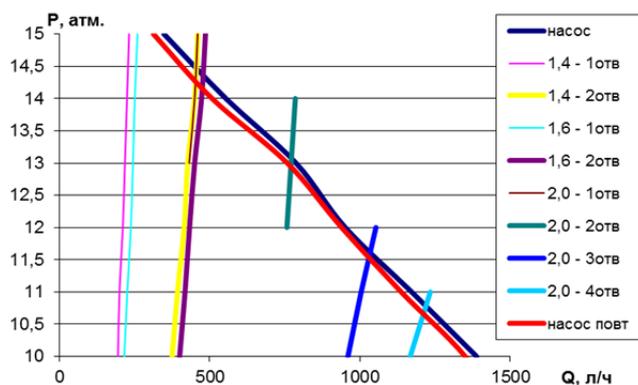


Рис. 5 – Сопоставление гидродинамических характеристик.

Для подтверждения возможности применения ГДГК-устройств в выбранных ранее диапазонах, нами были проведены исследования по степени очистки природной воды от растворённого железа. С этой целью при помощи прибора HACH DR900 были измерены концентрации двухвалентного железа до момента подачи воды в ГДГК-устройство и сразу на выходе из него. Начальное содержание железа (II) при этом составляло порядка 1,2 мг/л, конечное не превышало 0,1 мг/л.

Следовательно, для подтверждения работоспособности заявленной технологии очистки природной воды при более высоких концентрациях железа необходимо проведение дополнительных исследований на реальной воде «более плохого качества».

Список литературы

1. «Проблема пресной воды. Глобальный контекст политики России». Ежегодник, институт международных исследований, 2013, Москва, под редакцией Ректора МГИМО Торкунова А.В., выпуск 1 (3) – 9с.
2. Курбатов А.Ю., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Способы очистки воды от растворенного железа и марганца. Химическая промышленность сегодня. Москва, 2012. № 4. – С. 48-56.
3. Аверина Ю.М., Терпугов Г.В., Павлов Д.В., Вараксин С.О. Комплексный подход к проблеме обезжелезивания воды. Водоподготовка. Москва, 2010. № 12 (декабрь). – С. 23-26.
4. Аверина Ю.М. Интенсификация процесса аэрации при удалении ионов железа из воды. Дисс. ... канд. тех. наук. Москва - 2016. с. 130 -143.
5. Курбатов А.Ю. Интенсификация процесса очистки воды от железа с применением волновых гидродинамических устройств. Дисс. ... канд. тех. наук. Москва - 2015. с. 55-80.

УДК 661.143

Чередниченко А.Г., Панина Ю.С., Стахарный С.А., Усов Н.Н.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭМИССИОННЫХ СЛОЕВ КРАСНОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ ОСИД-СТРУКТУР

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии РУДН, Российский университет дружбы народов (РУДН). Россия, 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3. *e-mail: sorbotek@yandex.ru

Панина Юлия Сергеевна – ведущий инженер ООО «БИНАКОР-ХТ», Россия, ООО «БИНАКОР-ХТ» Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

Стахарный Сергей Алексеевич – начальник отдела АО «ЦНИИ «ЦИКЛОН», Россия, АО «ЦНИИ» ЦИКЛОН» Москва, Россия, 107497, Москва, Щелковское ш., д.77

Усов Николай Николаевич – д.т.н., профессор, главный конструктор АО «ЦНИИ» ЦИКЛОН», Россия, АО «ЦНИИ» ЦИКЛОН» Москва, Россия, 107497, Москва, Щелковское ш., д.77

В ходе проведенных исследований методами физико-химического анализа было доказано, что материал PPR01, используемый для формирования эмиссионных слоев красного цвета свечения в ОСИД-структурах представляет собою смесь ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия и ди-(2-фенилхинолино)-2,6-диметилгепто-3,5-дионата иридия в соотношении 1:1.

Ключевые слова: ОСИД-технология, органические электролюминофоры, анализ люминофоров

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MATERIALS FOR FORMING THE EMISSION LAYERS OF THE RED COLOR LUMINESCENCE OLED STRUCTURES

Cherednichenko Aleksandr Genrihovich¹, Panina Julia Sergeevna², Stakharny Sergey Alekseevich³, Usov Nikolay Nikolaevich³

¹Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia, *e-mail: sorbotek@yandex.ru

²Limited Liability Company «BINACOR-ChT», Moscow, Russia, *e-mail: san@rctu.ru

³Joint Stock Company «CENTRAL RESEARCH INSTITUTE CYCLONE», Moscow, Russia

In the course of the study methods physico-chemical analysis has proved that the material PPR01 used to form emission layers of red glow in the OLED structures is a mixture of di-(2-phenylquinolino)-pento-2,4-dionate iridium and di-(2-phenylquinolino)-2,6-dimethylheptan-3,5-dionate iridium in a ratio of 1:1.

Key words: organics electroluminophores, analysis of luminophores, OLED-technology

Высокие темпы развития органической электроники в значительной мере определяются возможностями синтеза и дальнейшего промышленного использования новых полупроводниковых органических и координационных электролюминесцентных соединений. Большие успехи сегодня достигнуты в производстве полноцветных средств отображения информации различного назначения [1-3]. В настоящее время все ведущие мировые производители электронной техники занимаются синтезом и исследованием свойств новых эмиссионных материалов для органической электроники. К сожалению, отечественные производители дисплейной и светодиодной продукции на основе органических компонентов используют эмиссионные и вспомогательные материалы импортного производства. При этом однотипная продукция различных производителей часто имеет разные показатели по качеству и составу, что приводит к существенным трудностям

при получении кондиционных светоизлучающих устройств и необходимости постоянного подбора условий осуществления технологического процесса. В результате происходит неоправданный перерасход исходных реагентов и увеличение себестоимости конечной продукции. Следует также отметить, что электролюминесцентные органические материалы зарубежных производителей часто поступают к потребителю без указания конкретного состава и структуры в специально маркированном виде. Для производственного применения указывается лишь их функциональное назначение. Поэтому на стадии входного контроля возникает задача не только определения качественных показателей, но и вопросы идентификационного плана, решение которых требует анализа строения и состава поступивших в производство материалов.

Экспериментальная часть

Современное устройство отображения информации на органических светоизлучающих

диодах (ОСИД) представляет собою многослойную наноразмерную структуру, при производстве которой используются органические соединения различного строения и функционального назначения. При этом для формирования эмиссионных и вспомогательных слоев методом вакуумного термического испарения (напыления) часто используются не только индивидуальные химические соединения, но и специально подобранные комбинации материалов [3]. Технически эта задача решается либо путем одновременного формирования пленки из нескольких источников (сонапыление), либо путем последовательного осаждения необходимых веществ из газовой фазы [4]. В последнем случае одно из используемых соединений является матрицей для введения другого материала (допанта), выполняющего роль легирующей (модифицирующей) добавки (система гость-хозяин). Этот прием очень часто позволяет добиться увеличения светотехнических характеристик конечного изделия. Так многие эмиссионные материалы на основе координационных соединений редких и редкоземельных металлов проявляют более высокую эмиссию в виде допантов, чем в виде индивидуального соединения [2].

В настоящее время производство эмиссионных и вспомогательных материалов для ОСИД-устройств на территории Российской Федерации отсутствует и все потребности отечественных предприятий в этих продуктах удовлетворяются за счет импорта. При этом зарубежные производители часто поставляют необходимые материалы, исходя из их функционального назначения, не раскрывая их состава и строения. Одним из таких материалов является материал PPR01, который используется для формирования фосфоресцентных эмиссионных слоев красного цвета свечения.

Анализ имеющихся в научно-технической и патентной литературе данных свидетельствует о том, что для этих целей на практике сегодня используются только координационные соединения иридия с органическими лигандами [1-3]. При этом они могут быть моно- или гетеролигандными комплексами иридия с производными хинолина или изохинолина [1-3].

Для идентификационного анализа материала PPR-01 нами были проведены физико-химические исследования согласно разработанному ранее алгоритму [4]. На первоначальном этапе исследований методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) было

показано, что исследуемый образец материала является высокочистым химическим соединением или смесью соединений, содержание неорганических примесей в котором не превышает 0,006 % мас. При этом базовым элементом в составе образца был определен иридий, что подтвердило предположение о его возможной групповой принадлежности [5]. В результате элементного термического анализа было определено, что исследуемый образец имеет следующий элементный состав: С – 61,02 % мас.; Н – 4,31 % мас.; N – 3,85 % мас. Однако, этот результат не давал точного совпадения по составу с известными соединениями этого класса.

Анализ методом люминесцентной микроскопии (LM) лишь подтвердил наличие люминесцентных свойств в интересующей нас области спектра (рис.1).

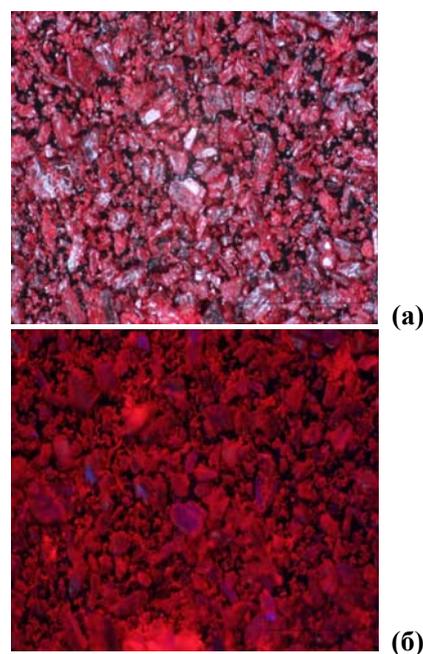


Рис.1. Микрофотографии (увеличение 50х) порошка анализируемого образца координационного соединения иридия PPR01 в отраженном свете (а) и при УФ-облучении с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм (б).

С использованием специальной кюветы был зарегистрирован спектр фотолюминесценции порошка исследуемого соединения PPR01 с максимумом эмиссии при 639,0 нм. Рассчитанные по данным люминесцентной спектроскопии (LS) координаты цветности (рис. 2) порошка PPR01 составили (CIE: $x = 0,6831$; $y = 0,3102$).

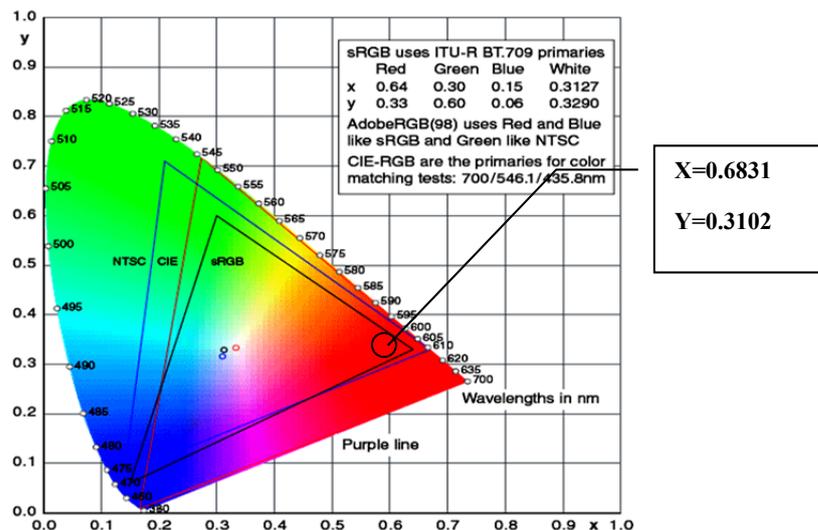


Рис. 2. Координаты цветности для порошка образца PPR01 при возбуждении УФ-светом ($\lambda_{\text{возб.}}=365 \text{ nm}$).

К сожалению, малоинформативным оказался анализ методом ^1H -ЯМР-спектроскопии в дейтерированном хлороформе. Неожиданный результат, во многом определивший исход исследований, был получен при анализе образца методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS). На рисунке.3 отчетливо видно, что исследуемый образец материала представляет собою смесь двух очень близких по строению химических соединений. В ходе жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS) были определены

молекулярные ионы (M-1) этих соединений, которые составили 698,47 и 757,55 у.е. Вычисленные по этим экспериментальным данным молекулярные массы продуктов составили 699,81 и 756,55 у.е. соответственно.

С учетом полученных результатов было определено, что материал PPR01 представляет собою смесь ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия и ди-(2-фенилхинолино)-2,6-диметилгепто-3,5-дионата иридия в соотношении 1:1 (рис. 4).

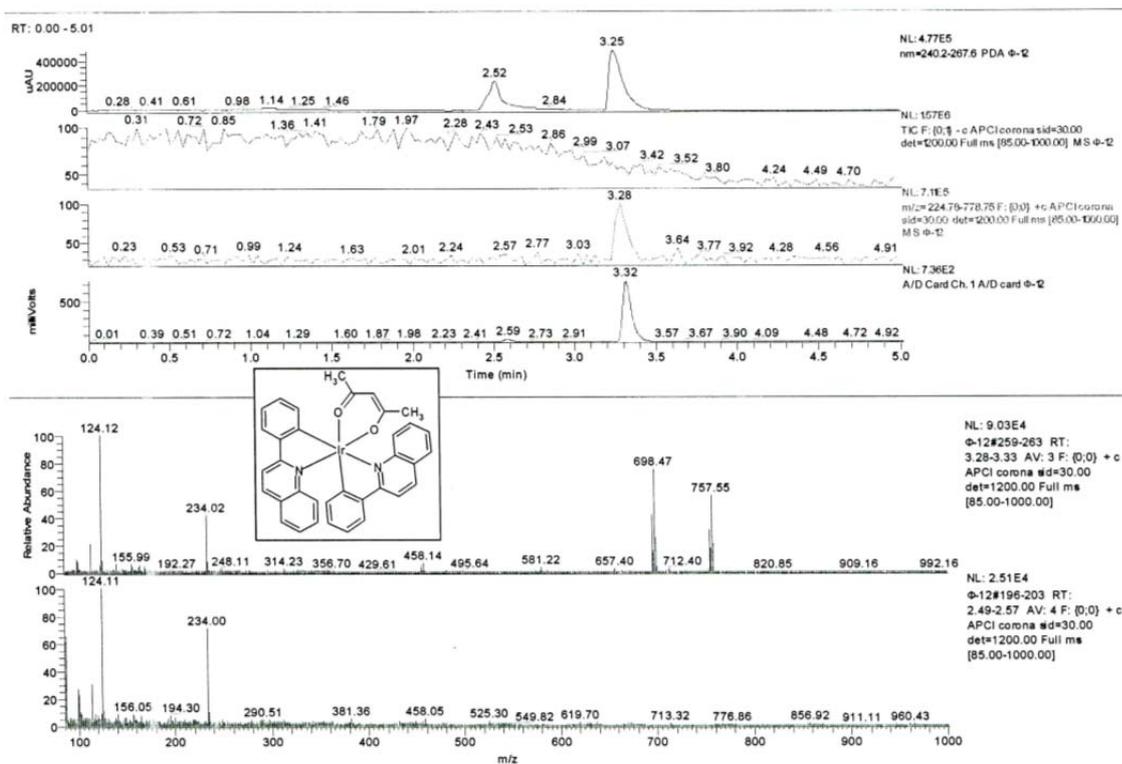


Рис. 3. Результаты жидкостной хромато-масс-спектрометрии (LCMS) образца материала PPR01.

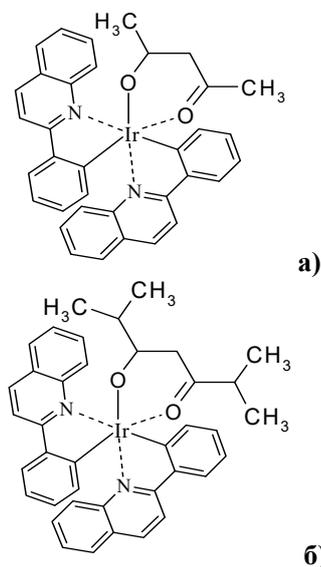


Рис. 4. Структурные формулы ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия (а) и ди-(2-фенилхинолино)-2,6-диметилгепто-3,5-дионата иридия (б).

Эти данные объясняют результаты элементного термического анализа. Дело в том, что полученные экспериментальные значения элементного состава (С – 61,02 % мас.; Н – 4,31 % мас.; N – 3,85 % мас.) хорошо согласуется с аналогичными расчетными величинами для смеси ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия (С – 60,07 %; мас. Н – 3,90 % мас.; N – 4,00 % мас.) и ди-(2-фенилхинолино)-2,6-диметилгепто-3,5-дионата иридия (С – 61,96 % мас.; Н – 4,68 % мас.; N – 3,71 % мас.).

Дифрактометрия порошка анализируемого люминофора показала, что в его составе присутствуют монокристаллы пригодные для рентгено-структурного анализа (РСА). В ходе проведенных экспериментов была определена пространственная структура исследуемого соединения (рис. 5), которая полностью соответствует ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионату иридия.

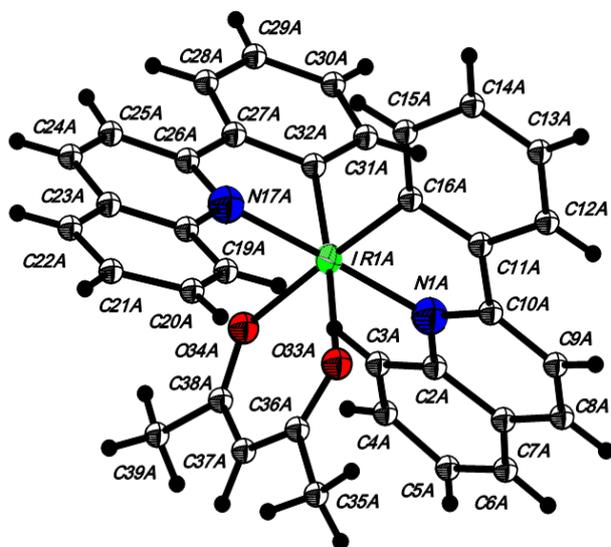


Рис. 5. Структура молекулы образца ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия по данным РСА (зеленым цветом выделен атом иридия; красным цветом – атомы кислорода; синим цветом – атомы азота; черным цветом – атомы водорода).

Выводы

В результате проведенных исследований было объективно подтверждено, что образец импортного электролюминесцентного материала PPR01 представляет собой смесь ди-(2-фенилхинолино)-пенто-2,4-дионата иридия и ди-(2-фенилхинолино)-2,6-диметилгепто-3,5-дионата иридия в соотношении 1:1. Причины использования смеси продуктов вместо индивидуального люминофора могут быть объяснены фактором увеличения морфологической стабильности данных координационных соединений в тонкопленочной ОСИД-структуре или возможным проявлением синергетического эффекта в люминесцентных свойствах.

Представленные результаты были получены в ходе выполнения государственного контракта № 16411.4432017.11.174 от 13.12.16 г., идентификатор 17705596339160012550.

Список литературы

1. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород: Деком., 2011. 359 с.
2. Усов Н.Н., Грачёв О.А., Кондрацкий Б.А., Котовский О.А., Новичков А.А., Нуриев А.В., Чердниченко А.Г. Микродисплеи на основе органических светодиодов МД01 // Современная электроника. 2016. №1. С.34-37.
3. Зиновьев А.Ю., Чердниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы. М.: изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. 62 с.
4. Чердниченко А.Г., Усов Н.Н. Идентификационный анализ органических электролюминесцентных соединений // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI, № 1. С.112-114.
5. Чердниченко А.Г., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Применение масс-спектрометрических методов анализа для количественной оценки состава неорганических примесей в электролюминесцентных материалах на основе европия // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 3. С.142-144.

УДК 546.56;546.47

Аунг Пьяе, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В., Колесников В.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА

Аунг Пьяе, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ имени Д.И. Менделеева

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ имени Д.И. Менделеева

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

8(916)107-66-24 aungpyae05@gmail.com

Для совместного извлечения труднорастворимых ионов меди и цинка методом электрофлотации и фильтрации были определены оптимальные значения pH среды. Установлено влияние катионного поверхностно-активного вещества дидецилдиметиламмоний хлорид (СептаПАВ) на электрофлотационный процесс совместного извлечения ионов меди и цинка. Показана принципиальная возможность и эффективность последующего удаления соединений меди и цинка с помощью фильтрации.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, медь, цинк.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF JOINT ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF COPPER AND ZINC IONS

Aung Pyae, Hein Thu Aung, Kolesnikov A.V., Kolesnikov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

For the joint extraction of soluble of copper and zinc ions by the method of electro-flotation and filtration was determined the optimal pH environment. The influence of cationic surfactants didecyl-dimethylammonium chloride (DDAC) (Septopal) on flotation process of joint extraction of copper and zinc ions. Demonstrated the possibility and the efficiency of the subsequent removal of copper and zinc compounds by filtration.

Keywords: electroflotation, filtration, wastewater, copper, zinc.

Одной из важнейших задач охраны окружающей среды является обезвреживание токсичных отходов, которые образуются на производственных предприятиях.

Эффективным методом очистки промышленных сточных вод является метод электрофлотации (ЭФ). Его главные преимущества - высокая скорость электрофлотационного процесса и интенсивное выделение дисперсной фазы в пенный продукт [1]. Извлечение загрязнения происходит путем прилипания коллоидных частиц к пузырькам газа H_2 и O_2 , всплывание которых обеспечивает высокий эффект удаления загрязнения.

Важное значение в эффективности ЭФ процесса также играет размер частицы. Так, для гидроксидов металлов Cu и Zn радиус частицы заметно увеличивается, что аналогично повышает и степень их извлечения. К большей по размеру частице ионов может присоединиться большое количество пузырьков, что суммарно повышает их подъемную силу. Закрепление и удержание частицы на поверхности пузырьков является приоритетным параметром.

Основным определяющим параметром эффективность ЭФ процесса является степень извлечения α дисперсной фазы:

$$\alpha_{ЭФ} = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} 100 \%,$$

где $C_{исх}$, $C_{ост}$ - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м³ (мг/л).

Схема лабораторной электрофлотационной установки описана в литературе. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

Используемое катионное поверхностно-активное вещество дидецилдиметиламмоний хлорид (didecyl-dimethylammonium chloride) – прозрачная жидкость светло-желтого цвета с массовой долей основного вещества 48-52%, растворителем которого является низкомолекулярный спирт и вода.

Весьма актуальной задачей для с точки зрения экологии является обезвреживания стоков, содержащих ионы тяжелых металлов (ИТМ) [2].

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние поверхностно-активного вещества (дидецилдиметиламмоний хлорид) и флокулянта (Zefag 8160) на кинетику процесса электрофлотационного извлечения гидроксидов меди и цинка в слабощелочном диапазоне pH (8 – 11).

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения гидроксидов меди и цинка в зависимости от pH, α%

Время, мин	α%							
	8		9		10		11	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Без ПАВ								
5	88	65	67	90	87	88	56	59
10	93	83	66	94	94	92	45	50
20	97	87	66	95	90	92	22	26
30+фильтрация	99	96	99	96	97	96	99	96
С ПАВ (Септапав)								
5	91	96	92	95	42	19	36	27
10	95	97	97	99	62	60	63	64
20	96	97	97	99	94	96	95	96
30+фильтрация	86	97	97	99	97	99	95	99
Флок (Zefag 8160)								
5	38	95	59	94	93	96	13	38
10	93	95	62	98	91	98	15	77
20	95	96	57	92	92	95	53	78
30+фильтрация	92	97	62	98	95	99	84	96

Условия эксперимента: $Cu^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$, $Org. = 5 \text{ мг/л}$, $I = 0.2 \text{ А/л}$

Из представленных экспериментальных результатов отметим положительное влияние СептаПАВ во всём изученном диапазоне pH. Исследуемое поверхностно-активное вещество (СептаПАВ) способствует стабилизации процесса извлечения, что подтверждают данные на стадии 20 минут (рис.1).

На рисунке 1 видно, что без добавления ПАВ и с добавлением флокулянта (Zefag 8160) при разных значениях pH степень извлечения α ухудшается. Однако, с добавлением СептаПАВ при исследуемых значениях pH степень извлечения α достигает 99% и остается неизменной.

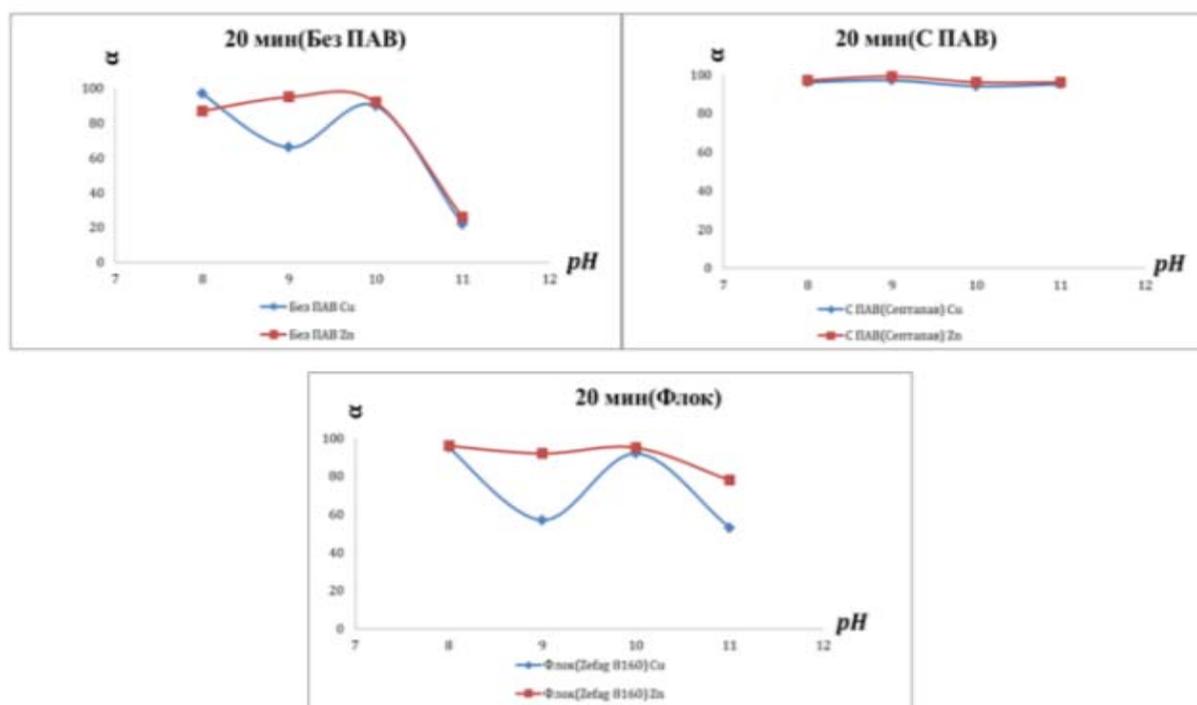
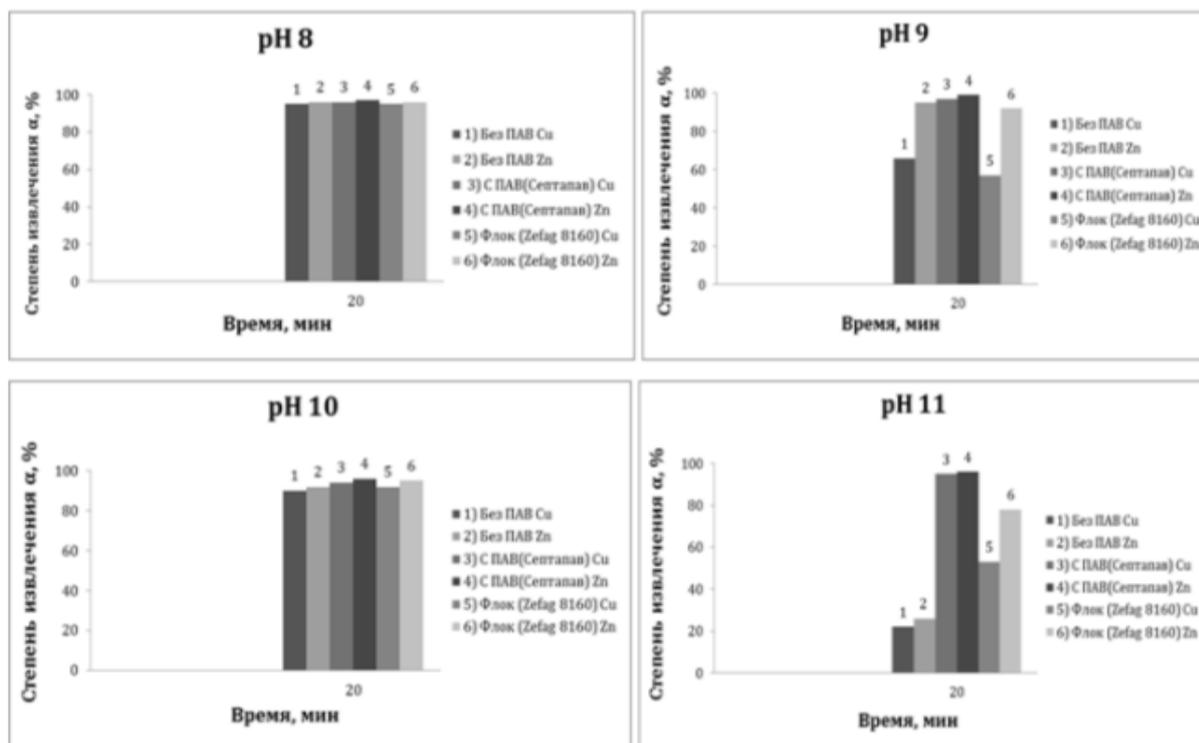


Рис. 1. Кинетика совместного ЭФ извлечения гидроксидов меди и цинка в присутствии СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорид)



Условия эксперимента: $Cu^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$, $Org = 5 \text{ мг/л}$, $I = 0.2 \text{ А/л}$, $pH = 8, 9, 10, 11$

Впервые установлено, что дидецилдиметиламмоний хлорид (СептаПАВ) улучшает электрофлотационный процесс при исследуемых pH, эффективность очистки увеличивается до 99% для данных металлов.

Установлено, что ПАВ не оказывает никакого влияния на последующую фильтрацию, что свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси гидроксидов в ходе ЭФ процесса.

Отметим также, что дидецилдиметиламмоний хлорид оказывает влияние в стехиометрическом недостатке (1:0.1), поэтому можно сделать вывод, что не образуется новое соединение, а влияние проявляется за счёт изменения поверхностных свойств (смещение заряда в более положительную область).

На следующих этапах исследований планируется установить влияние СептаПАВ (дидецилдиметиламмоний хлорида) на физико-химические свойства (заряд и размер частиц) дисперсной фазы гидроксидов меди и цинка в любом диапазоне pH для подтверждения или опровержения выдвинутых предположений.

Часть работы 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., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Список литературы

- 3.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. — 401с.
- Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы хим. технологии 2015. — Т. № 1. — С. 3.
- Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки вод промышленных предприятий: Под ред. Колесников В.А. — М.: Химия, 2007. — С.304.

УДК 347.778

Касьянов В.К., Вафина А.И., Аверина Ю.М., Ветрова О.Б.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТОИМОСТИ ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Касьянов Виталий Константинович, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии, **Вафина Алина Ирековна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии, **Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева; **Ветрова Ольга Борисовна**, д.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Статья посвящена методам оценки объектов интеллектуальной собственности. Раскрыто определение объектов интеллектуальной собственности, рассмотрены методы оценки объектов интеллектуальной собственности.

Ключевые слова: объекты интеллектуальной собственности; затратный метод; рыночный метод; доходный метод.

METHODS OF ESTIMATION OF THE COST OF OBJECTS OF INTELLECTUAL PROPERTY

Kasyanov V.K., Vafina A.I., Averina Yu.M., Vetrova O.B.
D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia

The article is devoted to methods of assessing intellectual property. The definition of objects of intellectual property is disclosed, methods for assessing intellectual property are examined.

Key words: objects of intellectual property; cost method; market method; profitable method.

Проблема оценки технико-экономического обоснования ценности объектов интеллектуальной собственности (ОИС) в последнее время играет большую роль как для промышленных предприятий, так и для научных институтов и организаций. Наличие ОИС говорит, о новизне и уровне используемых технологий, технических средств, программных продуктов и других решений. ОИС в современной экономической ситуации приносят все больший вклад в продуктивность и результативность функционирования предприятий.

Информационная (инновационная) экономика в современном мире создает условия для нового технологического роста, что в свою очередь повышает значимость ОИС в составе активов компаний и предприятий. Объектом оценки интеллектуальной собственности является совокупность прав на ее элементы, имеющие территориальный, временный и действительный характер, т. е. не нарушающих права третьих лиц. Предметом оценки ОИС являются непосредственные результаты творческой деятельности человека — это научно-технические достижения в виде производственных и управленческих технологий, дизайнерские разработки, деловые и производственные секреты, профессиональные знания и опыт. То есть, оценка ОИС — это процесс определения потенциальной стоимости объема прав на конкретные результаты

интеллектуальной деятельности, владение которыми обеспечивает их правообладателю определенные выгоды прямого и косвенного экономического характера.

Порядок оценки ОИС имеет несколько ступеней, главными среди которых являются: экспертиза ОИС; анализ охраняемых документов; анализ прав на интеллектуальную собственность; выполнение оценочных расчетов, которые включают выбор методов оценки; формирование и анализ информации, которая необходима для оценки ОИС; определение стоимости согласно выбранному методу; сравнение стоимости, полученной разными методами и подготовка итогового отчета о стоимости.

В настоящее время для оценки стоимости ОИС используют следующие методы:

1. Затратный (по фактически произведенным затратам);
2. Рыночный (на основе анализа сравнительных продаж);
3. Доходный (по величине потенциальной прибыли).

Оценка стоимости ОИС затратным методом. Суть данного метода состоит в том, что стоимость ОИС может определяться по затратам, которые были необходимы для его воспроизводства или замены за

вычетом обоснованной поправки на начисленный износ.

Затратный метод реализуется следующим способом:

1. Учет начальных затрат;
2. Учет затрат на замещение;
3. Учет затрат на восстановление.

Затратный подход может привести к объективным результатам, если есть возможность оценить объем затрат на создание подобного объекта и его износа при обязательном условии равновесия спроса и предложения на рынке.

Оценка стоимости ОИС рыночным (сравнительным) методом. Он основан на использовании информации о ценах большого числа аналогов объекта оценки. Данный метод используют при определении стоимости таких ОИС, как произведения литературы и живописи, скульптуры, аудио и видео продукции. В случае оценки изобретений, товарных знаков и промышленных образцов сравнительный подход применяется реже в связи с отсутствием доступной и достоверной информации о ценах на эти объекты ИС.

Сравнительный подход реализуется следующими методами:

1. Метод сравнительного анализа продаж;
2. Метод освобождения от роялти или ренты.

Подход сравнительного анализа продаж возможен при условии эффективно функционирующего рынка интеллектуальной собственности и фондового рынка, на доступной для оценщика рыночной информации, в том числе о зарубежных аналогах.

Оценка стоимости ОИС доходным методом. Доходный метод по сути является синтезом затратного и рыночного методов, но при этом тоже имеет некоторые недостатки: неопределенность условий будущей рыночной среды, оценки

параметров производственно-хозяйственной деятельности предприятий и корректировкой макроэкономических показателей (цен, инфляции, ставок кредитов, роялти и др.). В отличие от первых двух методов доходный метод позволяет оценивать прогнозируемую максимально-возможную стоимость ОИС на текущий момент их оценки.

Определение стоимости ОИС доходным методом оценки выполняется следующими способами расчета стоимости:

1. прямой капитализации;
2. дисконтирования денежных потоков;
3. валового мультипликатора;

Анализ данных методов говорит о большом значении оценки ОИС, которая позволяет определять наиболее эффективно выгодные как с технической точки зрения, так и с экономической решения задач различных областей нашей деятельности. Изучив и проанализировав методы оценки ОИС, приходим к выводу о том, что лучше использовать все методы в системе, так как на данный период времени нет точного метода оценки стоимости ОИС. Результаты оценки будут показывать возможные пути для прогнозирования экономических результатов, определения необходимых инвестиций и рыночной потребности.

Список литературы

1. Л. И. Лукичева, Д. Н. Егорычев, М. Р. Салихов, Е. В. Егорычева. Управление процессами коммерциализации и оценки стоимости интеллектуального капитала наукоемких предприятий// Менеджмент в России и за рубежом, № 4, 2009.
2. А.П. Аксенов. Нематериальные активы: структура, оценка, управление: учебник. М.: Финансы и статистика, 2007. 192 с.
3. Н. Я. Кузин, Т. В. Учинина, Ю. О. Толстых. Оценка стоимости нематериальных активов и интеллектуальной собственности: Москва, ДРОФА, 2013. 160 с.

УДК 661.183.123

Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ЭТИЛСТИРОЛА И ДИВИНИЛСТИРОЛА

Балановский Николай Владимирович – Начальник лаборатории ионообменных материалов, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33, e-mail: n3246185@yandex.ru.

Ободовский Анатолий Сергеевич – Начальник опытного производства, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов. *e-mail: san@rctu.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Мнусская пл., д.9,

Определены тепловые эффекты реакции блочной и эмульсионной полимеризации нитрила акриловой кислоты и этилстирола с дивинилбензолом в присутствии изооктана. Изучена кинетика тепловыделения эмульсионной полимеризации. Полученные результаты использованы для расчета промышленного оборудования производства ионообменных смол.

Ключевые слова: ионообменные смолы, сополимеры, производство сополимеров

THE DETERMINATION OF THERMAL EFFECT OF REACTION POLYMERIZATION OF THE NITRILE ACRYLIC ACID, ETHYLSTYRENE AND DIVINYLBENZENE

Balanovsky Nikolay Vladimirovich¹, Obodovsky Anatoly Sergeevich¹, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich²

¹J-S «ВНИИХТ», Scientific Research Institute of Chemical Technology, Russia, Moscow;

²D.I.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow; e-mail: san@rctu.ru

Thermal effects of the reaction block and emulsion polymerization of Acrylonitrile and ethylstyrene with divinylbenzene in the presence of isooctane was determined. The dissipation kinetics of emulsion polymerization has been studied. The results obtained were used to calculate industrial equipment ion exchange resins.

Key words: ion-exchange resin, copolymerisation, production of copolymers

Процессы полимеризации стирола и акрилонитрила с дивинилбензолом лежат в основе промышленного получения многих полимерных сорбентов [1-3]. В настоящее время полимерные ионообменные смолы играют важную роль в различных областях промышленности и теплоэнергетике. Появление на международном рынке новых ионообменных материалов связано с совершенствованием процессов их получения и использованием новых композиций исходных мономеров. Свойства конечного продукта во многом определяются качеством и свойствами промежуточного сополимера, которые во многом зависят от правильного выбора теплового режима синтеза [4-5]. Смесь нитрила акриловой кислоты (НАК), этилстирола (ЭС), дивинилбензола (ДВБ) и изооктана в качестве одного из компонентов реакционной массы используется для получения промежуточного сополимера для производства ионообменной смолы. Поэтому изучение тепловых эффектов этой реакции является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Для получения необходимого сополимера обычно проводят эмульсионную полимеризацию смеси нитрила акриловой кислоты (НАК), этилстирола (ЭС) и дивинилбензола (ДВБ) в соотношении: НАК 72,3 %, ЭС 12,7 % и ДВБ 15,0 % и определенного количества изооктана в среде,

представляющей собой 22,0 % водный раствор хлорида аммония (NH₄Cl) с добавлением крахмала (1,0 % мас.) в качестве эмульгатора [3]. Следует отметить, что теплота полимеризации мало зависит от способа полимеризации и может быть измерена в ходе блочной полимеризации с использованием в качестве реактора стеклянной ампулы. Для этого лишь необходимо поддерживать условия, близкие к реальной эмульсионной полимеризации. Поэтому измерения тепловых эффектов в калориметре проводились при температуре 70±0,1 °С, поскольку температура эмульсионной полимеризации обычно составляет около 65-70 °С. Все измерения проводились с использованием комплекса «Netzsch STA 449 F3 Jupiter».

В ходе экспериментов было определено, что общий тепловой эффект полимеризации представленной смеси составила 1180 кДж/кг (без учета добавленного изооктана). Время реакции до достижения степени превращения 99,0 % составило около 1800 секунд. При этом в наиболее энергичном периоде полимеризационного процесса мощность тепловыделения составила около 2500 Вт/кг смеси мономеров.

В реальных условиях скорость полимеризации, как блочной, так и эмульсионной, зависит от многих факторов (температуры реакции, количества добавленного инициатора и других). При этом

скорость эмульсионной полимеризации, очевидно, будет ниже скорости блочной полимеризации, так как:

а) объем каждой гранулы невелик и рост полимеризационной цепи останавливается стеночными эффектами;

б) высокая эффективность теплоотвода и выделившаяся теплота быстро переходит в водный раствор, поэтому максимальная температура гранулы лишь немного превышает температуру водной среды.

В ходе эксперимента смесь мономеров и изооктана (50 мл) и водно-солевого раствора (150 мл) нагревали в калориметре при перемешивании (по аналогии с промышленным реактором). Температура смеси при воздействии оболочки калориметрической ячейки с постоянной температурой (70°C) постепенно повышалась от 48 до 70 °C, после чего начиналась полимеризация. При этом температура смеси изменялась в результате тепловыделения в ходе реакции. Индукционный период до начала полимеризации составил около 1,5 часа. Активный период составил около 1 часа, после чего наблюдалась текущая полимеризация остатков мономера. Зарегистрированная общая теплота реакции составила 1027 кДж/кг в расчете на смесь используемых мономеров. Полученный результат хорошо согласуется с величиной теплового эффекта блочной полимеризации (1180 кДж/кг), определенной ранее. Максимальная мощность тепловыделения при эмульсионной полимеризации составила 310 Вт/кг в расчете на смесь мономеров. Полученные результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетика тепловыделения при эмульсионной полимеризации акрилонитрила и этилстирола с дивинилбензолом в присутствии изооктана

№ п/п	Время реакции, с	Температура, °C	Мощность тепловыделения, Вт/кг
1	0	48,0	-
2	300	48,7	-
3	600	49,7	-
4	1800	56,6	-
5	2400	59,6	-
6	3600	63,9	-
7	4500	69,8	-
8	4800	72,5	195,7
9	5400	76,6	206,0
0	6000	85,0	310,0
11	6300	88,4	251,0
12	6600	89,3	119,0
13	6900	89,1	12,5
14	7200	88,7	2,5

Видно, что через 2 часа после начала реакции температура реакционной смеси достигает своего максимального значения 89,3 °C и далее начинает понижаться, т.к. тепловыделение уменьшается настолько, что не способно компенсировать теплоотдачу в оболочку ячейки калориметра.

Таким образом было установлено, что эмульсионная полимеризация идет достаточно медленно, а общая теплоемкость смеси достаточна, чтобы сгладить резкий подъем температуры, связанный с тепловыделением. Максимальная температура смеси оказалась ниже точки кипения воды, но значительно выше температуры кипения азеотропа нитрил акриловой кислоты-вода (71,0 °C). Это может приводить к отгонке вместе с азеотропом исходного нитрила акриловой кислоты, снижая его концентрацию в полимеризационной смеси.

Выводы

В ходе проведенных исследований был определен тепловой эффект блочной и эмульсионной полимеризации нитрила акриловой кислоты и этилбензола с дивинилбензолом в присутствии изооктана, который составил 1180 кДж/кг и 1027 кДж/кг соответственно. В ходе эмульсионной полимеризации была изучена кинетика процесса тепловыделения в условиях, соответствующих промышленному производству. В результате было показано, что максимальная температура реакционной смеси не поднимается выше 89,3°C, а максимальная мощность тепловыделения составляет 310 Вт/кг. Полученные данные были использованы в тепловых расчетах производственного оборудования и выпуска опытных партий ионообменных материалов АО «ВНИИХТ» г. Москва.

Список литературы

1. Лейкин Ю.А.. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: Бином, 2013. 413 с.
2. Рынок ионообменных смол. Обзор. М.: . АПИ, 2014. 64 с.
3. Балановский Н.В., Аверина Ю.М., Ободовский А.С., Чердиченко А.Г. Использование модификаторов свойств дисперсионной среды при синтезе сополимеров на основе акрилонитрила // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 2. С. 99-100.
4. Балановский Н.В., Чердиченко А.Г. Изучение реакции аминолита сополимера нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом и метилметакрилатом // Вест. Московского гос. универ. 2016. Серия 2, Химия. Т. 57, № 6. С. 424-427.
5. Чердиченко А.Г., Балановский Н.В., Степанов С.И. Синтез и свойства анионитов на основе акрилонитрила // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 5. С. 16-20.

УДК 004.942

Воронин М.Э., Гаврилова Н.Н., Кольцова Э.М.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $CeO_2 - ZrO_2$ **Воронин Михаил Эдуардович**, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления, email: voronimikhail182@yandex.ru;**Гаврилова Наталья Николаевна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Оксиды церия и циркония в настоящее время являются наиболее интересными компонентами для многофункциональных катализаторов. В данной работе исследована агрегативная устойчивость системы $ZrO_2 - CeO_2$. На основе принципа минимума производства энтропии подобраны значения параметра интенсивности и длины корреляции в уравнении структурной составляющей расклинивающего давления взаимодействия частиц. Определены диапазоны рН в которых данная система агрегативно устойчива, а также диапазоны рН в которых наблюдается явление обратимой и необратимой коагуляции. Для решения данных задач было разработано соответствующее программное обеспечение.

Ключевые слова: оксид церия, оксид циркония, агрегативная устойчивость, производство энтропии.

SOFTWARE DEVELOPMENT FOR DETERMINATION THE STRUCTURAL COMPONENT OF DISJOINING PRESSURE IN $CeO_2 - ZrO_2$ SYSTEM

Voronin M.E., Gavrilova N.N., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Today cerium and zirconium dioxides are one of the most interesting components for multifunctional catalysts. This work contains data of research of aggregative stability in system $CeO_2 - ZrO_2$. Intensity parameter and correlation length in the structural component of disjoining pressure were selected based on the principle of minimum entropy production. The ranges of pH conforming to aggregative stable system, reversible coagulation system and irreversible coagulation system were determined. Some specific software was developed for all that goals.

Keywords: cerium oxide, zirconium oxide, aggregative stability, entropy production.

Из экспериментальных исследований по изучению данной системы следует, что для оценки каждого фактора, определяющего стабильность системы необходимо использовать обобщенную теорию ДЛФО. Количественным параметром, оценивающим стабильность, является энергия парного взаимодействия частиц как функция расстояния между ними, которая складывается из энергий притяжения и отталкивания. Обобщенная теория ДЛФО помимо молекулярной, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, которые приводят к притяжению частиц, электростатической, вызванной силами отталкивания, которые возникают у одноименно заряженных частиц при перекрытии двойного электрического слоя, также учитывает и структурную составляющую, которая возникает при перекрытии граничных слоев жидкости, окружающих частицы. Именно последняя оказывает самое большое влияние на величину энергетического барьера [1].

Таким образом, энергия суммарного взаимодействия частиц имеет вид:

$$U_1 = U_m + U_e + U_s, (1)$$

где U_m – молекулярная составляющая, Дж;

U_e – электростатическая составляющая, Дж;

U_s – структурная составляющая, Дж.

Структурная составляющая имеет вид (2):

$$U_s = \pi a k l^2 \exp(-h/l), (2)$$

где a – радиус частиц, м; k – параметр интенсивности, Дж/м³; l – длина корреляции, н; h – расстояние между поверхностями частиц, м.

В уравнении (2) параметр интенсивности k связывают с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а параметр l с соответствующей длиной корреляции [2].

В настоящее время точные значения этих констант не известны, известен лишь диапазон изменения каждой из них. Для k – это $10^6 - 10^9$ Н/м³, а для l – 1-3 нм.

В основе алгоритма подбора этих констант лежал принцип минимума производства энтропии. Из него следует, что для прекращения процесса агрегации необходимо выполнения условий [3, 4]:

$$U_2 - U_1 = 0, (3)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial h}, (4)$$

где U_2 – кинетическая энергия взаимодействия частиц, Дж; U_1 – потенциальная энергия взаимодействия частиц, Дж; h – кратчайшее расстояние между поверхностями частиц, м.

Значение кинетической энергии U_2 варьируется в интервале $[10kT; 15kT]$. В данной работе U_2 была взята равной $12,5kT$.

Процесс подбора параметров k и l из уравнения (2) представлял собой перебор значений данных констант в диапазоне их изменения с фиксированным шагом по

каждой переменной. Для k этот шаг составлял 200 Н/м^3 , для l – $0,1 \text{ нм}$.

Данные параметры подбирались для разных pH из области устойчивости (рис. 1) для CeO_2 , ZrO_2 , а также для системы $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ при различных соотношениях одного вещества к другому.

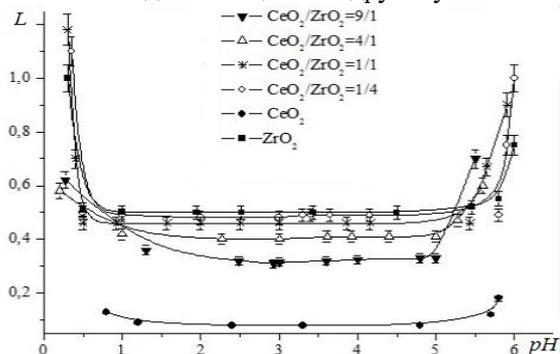


Рис.1. Область устойчивости pH (где L – оптическая плотность)

В таблице 1 приведены средние подобранные значения констант k и l отдельно для двух оксидов и для системы с ними при разных соотношениях.

Таблица 1. Значения k и l для системы $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$

-	CeO_2	9/1	4/1	1/1	1/4	ZrO_2
$k \times 10^{-6}, \text{ Н/м}^3$	4,21	4,45	6,08	4,71	5,65	4,06
$l, \text{ нм}$	1,2	1,4	1,8	1,8	1,85	2,3

Можно увидеть, что с увеличением в системе доли ZrO_2 значение параметра l тоже увеличивается.

В случае с параметром k четкой зависимости проследить не удастся, соответственно, говорить о каких-то его средних значениях в каждой отдельной системе тоже нельзя. Можно лишь констатировать, что подобран порядок данной константы – 10^6 Дж/м^3 .

Для системы $4\text{CeO}_2/1\text{ZrO}_2$ отдельно были подобраны константы k и l , кроме зоны устойчивости pH , еще слева и справа от нее.

На рис.2 продемонстрированы графики изменения потенциальной энергии взаимодействия частиц U_1 от изменения расстояния между частицами h для разных зон pH .

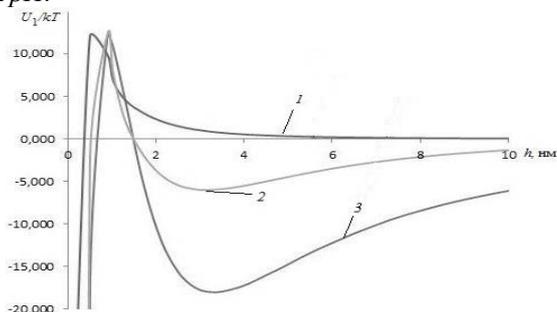


Рис.2. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними в системе $4\text{CeO}_2/1\text{ZrO}_2$ (где 1 – $pH \in [0,9; 3,05]$, 2 – $pH \geq 3,6$, 3 – $pH \leq 0,8$, U_1/kT – потенциальная энергия взаимодействия частиц, h – расстояние между частицами)

Кривая 1 соответствует области агрегативной устойчивости системы, здесь частицы не могут преодолеть энергетический барьер и расходятся без взаимодействий. Размеры частиц при этом варьировались в диапазоне $[1,6; 13,2] \text{ нм}$. На кривой 2 кроме первого максимума заметен минимум на расстоянии $3,1 \text{ нм}$. Величина этого минимума

невелика, порядка $6kT$. Данный характер зависимости соответствует явлению обратимой коагуляции. Действие Ван-дер-Ваальсовских сил достаточно велико, однако вследствие влияния структурных сил отталкивания частицы не могут проагрегировать полностью и образуют достаточно сложные структуры: пары, тройники и т.д., их размер в этом случае равен $36,7 \text{ нм}$. На кривой 3 помимо большого энергетического барьера имеется очень глубокий минимум, порядка $17kT$, на расстоянии $3,3 \text{ нм}$. В этом случае движущая сила невероятно велика и агрегация идет необратимо. Частицы представляют собой достаточно крупные, упорядоченные структуры, их размер равен 70 нм .

Были обнаружено, что зависимость длины корреляции от параметра интенсивности для систем $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$ (рис. 3) аналогична той, которую с своей диссертацией [5] получила Новикова Н.А. для частиц кремнезема.

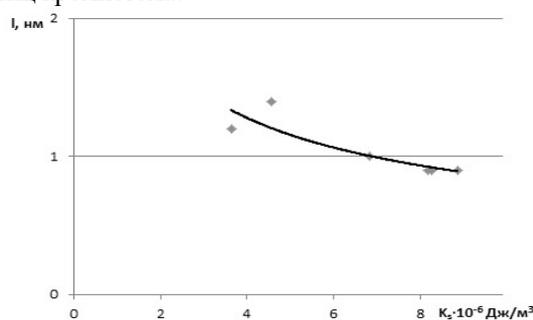


Рис.3. Зависимость длины корреляции l от параметра интенсивности K_s .

Таким образом, для системы $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$) подобраны константы k и l в формуле структурной составляющей расклинивающего давления взаимодействия частиц, показано, что при pH от $0,9$ до $3,05$ система находится в состоянии агрегативной устойчивости, при pH меньших чем $0,8$ в системе происходит явление необратимой агрегации, при pH больших $3,6$ частицы агрегируют обратимо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0064.

Список литературы

1. Гаврилова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозольей $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$: диссертация кандидата химических наук. М., 2009. С.146.
2. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. 1976. V.42, № 1. P. 129-130.
3. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования, 2012. №6. С. 647-651.
4. Костин А.С., Филиппова Е.Б., Кольцова Э.М. Влияние структурной составляющей расклинивающего давления на агрегативную устойчивость наночастиц диоксида титана, получаемого золь-гель методом // Известия МГТУ «МАМИ», 2015. Т. 3, №2(24). С. 37-42.
5. Новикова Н.А. Кинетика коагуляции золя монодисперсного кремнезема в растворах электролитов. Дисс. ... канд. хим. наук. С.-Пб., 2016. с. 143.

УДК 347.778

Вафина А.И., Касьянов В.К., Аверина Ю.М., Ветрова О.Б.

ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТЫ ТОВАРНОГО ЗНАКА, КАК ОБЪЕКТА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Вафина Алина Ирековна, студентка 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии, **Касьянов Виталий Константинович**, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии, **Аверина Юлия Михайловна**, к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева, **Ветрова Ольга Борисовна**, д.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Статья посвящена защите исключительного права на товарный знак, как объекта интеллектуальной собственности. Раскрыто определение интеллектуальной собственности, рассмотрены объекты интеллектуальной собственности.

Ключевые слова: интеллектуальная собственность; товарный знак; особенности защиты.

FEATURES OF PROTECTION OF A TRADEMARK AS AN OBJECT OF INTELLECTUAL PROPERTY

Vafina A.I., Kasyanov V.K., Averina Yu.M., Vetrova O.B.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The article is devoted to the protection of the exclusive right to a trademark as an object of intellectual property. The definition of intellectual property is disclosed, the objects of intellectual property are considered.

Key words: intellectual property; trademark; features protection.

Раньше со стороны государства не было пристального внимания к защите интеллектуальной собственности, однако, с 2008 года стала действительной IV часть Гражданского кодекса Российской Федерации, посвященная правам на результаты интеллектуальной деятельности или средства индивидуализации, благодаря которой можно рассматривать данный вопрос, как актуальный для нашего времени.

В наш век новых технологий всё больше и больше происходит разнообразных и разносторонних открытий, касающихся той или иной области науки. Мир не стоит на месте и развивается стремительно, буквально во всех направлениях. Инновационный прогресс принимает всё большие масштабы, от чего не может не появиться разного рода конкуренции на рынке. Посему и стала необходимой надобность в защите своего продукта. Индивидуализация и защита своей интеллектуальной собственности стали важнейшим шагами на пути к представлению своего открытия миру. И это касается буквально всех родов деятельности человека.

Так, например, инженерная деятельность заключается в создании новых, необходимых обществу машин, механизмов, технологий. Процесс инженерной деятельности проходит

множество этапов, начиная изобретением заканчивая промышленным освоением и внедрением в производство.

Иногда люди сталкиваются с трудностями при защите своего труда, как интеллектуальной, так и промышленной собственности. Это ведет к глобальным ошибкам. Во-первых, продукт интеллектуального труда очень просто похитить и использовать в своих интересах. Во-вторых, если остается не защищенный продукт интеллектуальной собственности и не публикуется в источниках патентной информации, то проблема в том, что остается неизвестным во всем мире. Это может привести к многократному повторению изобретения, которое было уже создано, из-за этой проблемы увеличатся затраты человеческого труда. Поэтому разработка методов защиты интеллектуальной собственности от хищения и несанкционированного использования является важным процессом в настоящее время.

Интеллектуальная собственность – это совокупность исключительных прав на результаты интеллектуальной деятельности и средства индивидуализации. Интеллектуальной собственностью может быть книга, модель, реакция, аппарат. Само определение “интеллектуальная собственность” нашло широкое распространение в 60-х годах XX века, после того,

как была основана Всемирная Организация Интеллектуальной собственности.

Более конкретно рассмотрим объекты интеллектуальной собственности, которые в полном объёме перечислены в статье 1225 Гражданского кодекса РФ. Их можно поделить на две группы:

- Результаты интеллектуальной деятельности:
 1. Авторское право (произведения науки, литературы, искусства);
 2. Смежные права (исполнения, фонограммы, вещательные передачи);
 3. Патентное право (изобретения, полезные модели, промышленные образцы);
 4. Нетрадиционные объекты (топологии ИМС, селекционные достижения);
- Средства индивидуализации:
 1. Товарные знаки;
 2. Фирменные наименования;
 3. Коммерческие обозначения;
 4. Наименования мест происхождения товаров;

Остановимся непосредственно на специфике защиты прав на товарный знак. Большое количество руководителей компаний в полном объёме осознают выгоду от владения товарной маркой, но лишь немногие из них знают о преимуществах регистрации товарного знака. Согласно законодательству РФ, товарный знак регистрируется российским патентным ведомством. Использовать уже зарегистрированный товарный знак может только его правообладатель, равно как и запрещать им пользоваться другим лицам. Без необходимого лицензионного договора, зарегистрированного в Федеральном институте промышленной собственности, никто не имеет права использовать в своих целях защищённый товарный знак.

Так же есть интересная особенность защиты товарного знака. Только правообладатель может подать иск в суд на лицо, использующее его без разрешения владельца товарного знака. Только если это право заранее не было закреплено договором между третьими лицами и самим владельцем. Таким образом, в случае, когда правообладатель даёт устное согласие использовать свой товарный знак без каких-либо письменных обязательств, не предъявляя в дальнейшем каких-либо претензий, любое юридическое лицо или индивидуальный предприниматель может пользоваться чужим товарным знаком.

Таким образом, чтобы в полной мере можно было использовать права на товарный знак, необходимо зарегистрировать его в реестре товарных знаков в установленном законом порядке. Для этого необходимо подать заявление в Федеральный институт промышленной собственности. После регистрации правообладатель получает исключительное право на товарный знак в отношении товаров, указанных в свидетельстве о регистрации. Лишь правообладатель имеет права на распоряжение товарным знаком. Никто из других лиц не может использовать даже сходные по значениям товарные знаки.

Список литературы

1. Белов В. В. «Интеллектуальная собственность. Законодательство и практика его применения». – М.: «Юрист», 1999 г., 24 с.
2. Информационный портал «Гражданский кодекс Российской Федерации часть 4 (ГК РФ ч.4)» <http://www.consultant.ru>
3. Фгбоу ВПО «Книту». Защита интеллектуальной собственности. Защита интеллектуальной собственности: курс лекций / В.И. Петров; Казан. нац. иссл. технол. ун-т.
4. Всемирная организация интеллектуальной собственности. - URL: <http://www.wipo.int/>

Путинцев И.А., Варданыан А.Э., Красильников И.В.

СОЗДАНИЕ БИБЛИОТЕКИ СОРТИРОВКИ МАССИВА В ПАРАЛЛЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОУРОВНЕВОГО ЯЗЫКА ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Путинцев Илья Александрович, студент 1 курса магистратуры кафедры информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Варданыан Андраник Эдуардович, студент 1 курса магистратуры кафедры информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Красильников Игорь Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail:

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Обработка больших цифровых данных с начала нового тысячелетия требует каждый день всё большего внимания. Нескончаемый поток новой информации пополняющий сервера со скоростью несколько гигабит в секунду способен в течение нескольких дней закрыть доступ к любым сведениям просто спрятав их в необработанной структуре данных. Любая структура данных начинается с сортировки, а непрерывно пополняемая обязана сортироваться максимально быстро....

Ключевые слова: низкоуровневое программирование, ассемблер, параллельные вычисления, сортировка.

CREATING A SINGLE LIBRARY LIBRARY IN PARALLEL REGIME WITH THE USE OF LOW-LEVEL PROGRAMMING LANGUAGE

Putintsev I.A., Vardanyan A.E., Krasilnikov I.V

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The processing of large digital data since the beginning of the new millennium requires more and more attention every day. An endless stream of new information replenishing the server at a speed of several gigabits per second is able for a few days to close access to any information by simply hiding them in an unprocessed data structure. Any data structure begins with sorting, and continuously replenished must sort as quickly as possible.

Keywords: low-level programming, assembler, parallel computing, sorting.

Параллельные режимы работы уже давно в ранге приоритетных тем разработок. Ещё с прошлого столетия данной теме уделялось очень много внимания и выделялись огромные средства на развитие именно этой части науки. Однако, не смотря на все старания научных работников в течение больше полувека, громадного скачка в направлении одновременных вычислений сделать так и не удалось. Сегодня, как и столетие назад, параллельные вычисления остаются «перспективным направлением». Многие сейчас шутят, что параллельные вычисления «так и будут всегда оставаться перспективным направлением», потому что работа в данном векторе науки является одним из самых сложных творческих процессов. Однако, эта тема, на сегодняшний день, достойна внимания ещё больше чем прежде. Изменение закона Мура и развитие работы в системе больших данных требуют обработки информации именно с применением распараллеливания. Данная работа посвящена созданию параллельной библиотеки, для сортировки больших данных с минимальной затратой времени.

Так как сегодня наиболее популярной операционной системой для компьютеров является линейка продуктов под названием Windows от американского производителя Microsoft, то и разработка библиотеки велась под данную систему. Разработанная библиотека является динамической

(DLL). Динамическая библиотека - сборник подпрограмм позволяющий программисту подключение данного ресурса в процессе выполнения основной программы. Динамическую библиотеку, также можно, при жёстко ограниченных ресурсах, отключить и выгрузить из памяти, что позволит задействовать ресурсы компьютера максимально эффективно.

Для выполнения сортировки выбран метод «Быстрой сортировки». Метод быстрой сортировки основывается на перестановке элементов, расположенных максимально далеко друг от друга, разбивая заданный массив на две части относительно основного (опорного) элемента последовательности данных. При выполнении метода данные располагаются по разные стороны от опорного значения и продолжают перестанавливаться до тех пор пока массив не будет полностью отсортирован.

При создании библиотеки использовался ассемблер по причине его близости к оборудованию и максимально точному и быстрому выполнению инструкций.

Библиотека параллельной сортировки ориентирована на максимально быстрое выполнение любого из методов выбранных программистом для решения его задачи с обработкой данных. На данный момент в продукте реализованы два метода

сортировки: метод быстрой сортировки и метод сортировки вставками. Оба метода являются очень эффективными программными алгоритмами. Все операции, производимые с элементами массива, производятся непосредственно с участием регистров процессора в основной степени. Сам массив располагается в оперативной памяти компьютера. Процессор использует регистры для сравнения значений элементов и по результатам полученных вычислений решает менять ли выбранные ячейки или оставить на местах.

В поисках наиболее эффективного подхода была проверена эффективность распараллеливания отдельных участков кода непосредственно выбранного метода сортировки. В частности было исследовано, насколько возможно сделать одновременное выполнение циклических участков. То есть, изучалось насколько будет целесообразно во время выполнения цикла в одном потоке, запускать другой цикл в следующем витке.

Такой метод распараллеливания привёл к очень сложному и запутанному процессу выполнения библиотеки, хотя подразумевалось, что он будет наиболее быстрым из всех. Так же, сложностей добавило ещё и то, что при работе такого рода один виток выполнив цикл инструкций вставал в очередь и ждал выполнения от «коллеги по цеху», дальше между значениями полученными в результате исполнения циклов происходило сравнение, решалось как поступать с элементом и снова запускались потоки. В случае решения задачи подобными методами исходный код становился очень сложным для понимания, что приводило к множеству ошибок в алгоритме. Так же в этом подходе очень много времени уходило на ожидание одного витка другим, что делало всю задачу распараллеливания малоэффективным занятием. После произведенных исследований и проанализировав результаты используемого подхода, было принято решение сделать выполнение потоков самостоятельным не относительно участка кода, а относительно используемых участков памяти.

Было решено добавить ещё один метод сортировки массива под названием «Раскидка». В результате выполнения этого метода решается наиболее важная задача параллельных вычислений - гонка потоков.

В «Раскидке» происходит распределение значений элементов по двум независимым участкам. Для корректной работы потоков, следует сделать для каждого свой диапазон адресов памяти. Первый поток берёт на исполнение первую половину до середины, второй поток берёт от середины и до конца. Такой подход позволяет работать каждому из витков процесса максимально быстро и независимо. Также при использовании этого метода почти полностью исключается необходимость ожидания одного потока другим. Они работают в том темпе который позволяет им на данный момент использовать система. Ожидание присутствует только уже когда работа

одним из витков уже полностью выполнена, а второй все ещё занят, поэтому первый ждёт завершения работы второго лишь для вывода окончательных результатов пользователю.

Самый важный момент в работе «Раскидки» - выбор правильного среднего элемента данных. Если выбрать просто тот, что находится посередине, то может оказаться что распределение произойдет относительно очень маленького или очень большого значения, это приведёт к тому, что вся сортировка будет выполняться лишь одним витком, второй будет просто запущен без дела и по сути он будет просто занимать ресурсы вычислительной машины. Для решения этой задачи был разработан новый подход к выполнению параллельности. Он заключается в том, что средний элемент массива каждый раз при выполнении вычисляется. То-есть он берётся в зависимости от значений предоставленных данных и является «плавающим» для каждого раза сортировки.

Для вычисления среднего элемента библиотекой, происходит полный анализ всех значений предоставленных данных и относительно его наибольшего и наименьшего значения считается значение среднего элемента. Формула для нахождения значения среднего элемента представлена ниже:

$$M = (H - L) / 2 ,$$

где M - значение среднего элемента, H - значение наибольшего элемента, L - значение наименьшего элемента

В результате таких вычислений Мы получили значение среднего элемента для конкретного случая сортировки. С каждой новой сортировкой следует производить подобные действия заново. Получив значение среднего элемента, метод распределяет все элементы на основе сравнения с средним. Те, что являются меньше отправляются в левую часть, те что больше или равны переносятся в правую. Схема работы метода «Раскидка» библиотеки параллельной сортировки приводится на рисунке 1.

Вычисления среднего элемента и «Раскидка» в целом, являются довольно затратными методами в плане времени, но их выполнение «того стоит», так как в дальнейшем при обработке огромных массивов данных приводит к огромному сокращению времени выполнения.

В ходе работы использовался язык программирования Ассемблер, ориентированный на работу с процессорами Intel архитектуры x86. Все потоки вызывались при помощи встроенного в систему Windows API. Использование потоков из уже готовых функций повысило скорость создания библиотеки, при этом сохранив её универсальность и скорость выполнения программы осталось на том же высоком уровне.

Так же, при разработке библиотеки важным оставался вопрос нехватки регистров для работы. Так как регистров в процессоре ограниченное количество, то на два витка одновременного выполнения их может

и не хватить. Эта задача решилась сама С собой при вызове витков операционной системой. Проблемы подобного рода в ОС Windows решаются выделением для каждого витка собственного регистра. Такой подход был очень удивительным. Видимо каждому из вызываемых потоков система предоставляет наиболее быстрый участок памяти для работы, выступающий в роли «виртуального регистра» для каждого витка. В дополнение к регистрам, каждый из потоков, как оказалось получает и Свой собственный стек. Это очень удобно при параллельном программировании. Позволяет программисту оставить все ухищрения на манер поворота регистра (имеется в виду использование `rol/ror` команд ассемблера) и сосредоточиться на более важных моментах работы.

С библиотекой параллельной сортировки были проведены несколько десятков экспериментов, для сравнения результатов работы и скорости выполнения. Вычислительных ошибок во время экспериментов выявлено не было. Результаты содержащие скорость выполнения сопоставлены с результатами работы сортировки с системой Open MP и Windows Thread. В данной статье приводится время выполнения программ (в миллисекундах) с использованием библиотеки параллельной сортировки на при обработке массивов значений из 200 млн. элементов (Рисунок 2). На гистограмме (Рисунок 2) представлено время выполнения программ с разными подходами, где `prog1` - разработанная в ходе работы библиотека с одним вызванным витком выполнения, ОМП - программа с использованием OpenMP, `Win32Thread` - сортировка с применением Windows 32 Thread. Использовались 2 внешних витка, `prog2` - разработанная в ходе работы библиотека с одним вызванным витком выполнения.

Исследование проводится в рамках Федеральных Целевых Программ России.

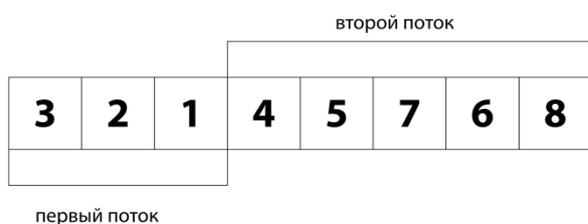


Рисунок 1. Схема работы метода «Раскидка».

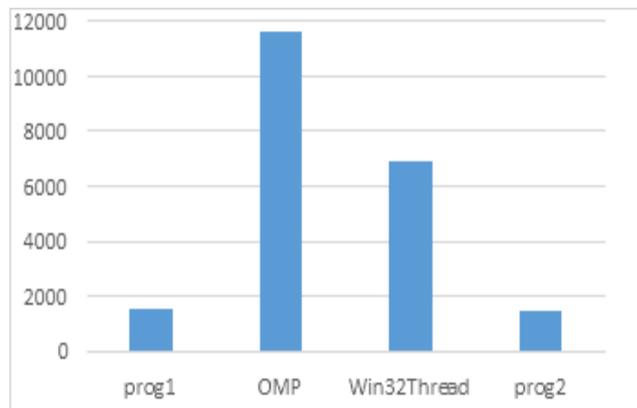


Рисунок 2. Результаты выполнения сортировки 200 млн. элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Путинцева Александра Георгиевича и Путинцевой Ольги Николаевны. Выражается благодарность Поняевой Зинаиде Ивановне, за то что не мешала работе. Также выражается благодарность Романенко Михаилу Михайловичу за то что он не понял по какой причине ему выражена благодарность. Благодарность выражается Озрокову Ахмеду Хамзатовичу, за хорошую службу и охрану науки на границе родины. Выражается благодарность Простову Дмитрию Ивановичу, за то что он из Истры. Отдельно выражается благодарность Евгению Васильевичу Юртову за предоставленную возможность научной работы. Также автор благодарит В.В. Путина. Выражается благодарность Лукьянову Дмитрию Александровичу, за то что не вмешивался в процесс работы. Леонову Евгению за отличные познавательные видео. Выражается благодарность Медведеву Дмитрию Анатольевичу за поддержку и мотивацию к работе.

Литература

1. Левитин А. В. Глава 4. Метод декомпозиции: Быстрая сортировка // Алгоритмы. Введение в разработку и анализ — М.: Вильямс, 2006. — С. 174–179. — 576 с. — ISBN 978-578-8459-0987-9
2. Э. Таненбаум. Архитектура компьютера. 5-ое издание. — СПб.: Питер, 2007. 848 с.
3. Win32 API. Урок 17. Динамические библиотеки [Электронный ресурс]/Библиотека I2R - Режим доступа: http://www.i2r.ru/static/565/out_17611.shtml - Дата обращения 28.04.2016

УДК 661.183.123

Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ПОЛУЧЕНИЕ АКРИЛАТНЫХ АНИОНИТОВ

Балановский Николай Владимирович – Начальник лаборатории ионообменных материалов, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33, e-mail: n3246185@yandex.ru.

Ободовский Анатолий Сергеевич – Начальник опытного производства, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, *e-mail: san@rctu.ru

Рассмотрено влияние реакции образования полиакрилонитрила (ПАН) на свойства акрилатных анионитов. Изучены возможности улучшения качества конечной продукции за счет использования обработки промежуточного сополимера органическими растворителями.

Ключевые слова: ионообменные смолы, сополимеры, производство сополимеров

THE INFLUENCE OF THE REACTION OF FORMATION OF POLYACRYLONITRILE IN THE PRODUCTION OF ACRYLIC ANION EXCHANGE

Balanovsky Nikolay Vladimirovich¹, Obodovsky Anatoly Sergeevich¹, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich^{2}*

¹J-S «ВНИИХТ», Scientific Research Institute of Chemical Technology, Moscow; e-mail: n3246185@yandex.ru.

²D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia *e-mail: san@rctu.ru

The influence of the reaction of formation of polyacrylonitrile (PAN) on the properties of acrylate anion-exchangers was studied. Improving the quality of the final products through the use of a processing intermediate of the copolymer in organic solvents was determined.

Key words: ion-exchange resin, production of copolymers, polyacrylonitrile (PAN).

Заметное место среди современных синтетических ионообменных материалов занимают сетчатые полимеры на основе нитрила акриловой кислоты (НАК) [1-3]. В качестве сшивающего агента в них обычно используется дивинилбензол (ДВБ). Технология получения этих материалов на первом этапе включает синтез промежуточных сополимеров различного состава и строения, которые затем переводятся в конечный продукт, обладающий необходимыми свойствами. При этом выход кондиционного сополимера требуемого качества и состава зависит от многих факторов, в том числе от доли образующегося на первом этапе синтеза гомополимера - полиакрилонитрила (ПАН). Дело в том, что при дальнейшем аминировании диэтилентриамином (ДЭТА) кроме целевого анионита получается аминированный линейный гомополимер, который становится основным побочным продуктом реакции. После фильтрования и промывок гранул синтезированного анионита это соединение концентрируется в «маточном» ДЭТА и является трудно утилизируемым отходом производства. Его извлечение из раствора ДЭТА является очень трудоемким процессом.

Экспериментальная часть

Причиной образования аминированного гомополимера акрилонитрила (ПАН) является наличие в промежуточном сополимере линейных

цепей полиакрилонитрила, «несшитых» дивинилбензолом [4]. Вероятность их образования увеличивается по мере расходования «сшивающего» агента. Для уменьшения содержания линейного полимера в промежуточном продукте необходимо подбирать условия ведения процесса сополимеризации или перед аминированием удалять его путем промывки сополимерной матрицы органическим растворителем. При этом в сополимере должно также уменьшаться количество продуктов осмоления и непрореагировавших исходных мономеров. В ходе предварительных исследований было отмечено, что при использовании в качестве органического растворителя ацетона хорошо отмываются продукты осмоления и непрореагировавшие исходные мономеры, а при использовании диметилформамида в состав извлекаемых продуктов включается полиакриламид. Действительно, диметилформамид является наиболее эффективным растворителем для ПАН. Этот факт позволил провести количественную оценку содержания различных побочных продуктов в синтезируемом сополимере.

В ходе проведенных экспериментов были осуществлены синтезы конечных анионитов с применением и без применения серы в качестве катализатора и органических растворителей для отмывки побочных продуктов (Таблица 1). В качестве исходного сополимера использовали

продукт полимеризации акрилонитрила (НАК 80,0 % мас.) и метилового эфира метакриловой кислоты (МАК 5,0 % мас.) с дивинилбензолом (ДВБ 15,0 % мас.) в присутствии изооктана в качестве порообразователя (40,0 % мас. от общего количества полимеризационной смеси). Реакцию сополимеризации проводили по известной методике [4]. В качестве дисперсионной среды использовался 20%-ный раствор хлористого натрия с добавлением крахмала в качестве эмульгатора. После завершения полимеризационного процесса образовавшийся сополимер выделяли от реакционной массы фильтрованием под вакуумом, промывали водой, сушили и использовали для получения анионитов. Так в синтезах №1 и 2 (Таблица 1) органические растворители для отмывки побочных продуктов из сополимера не использовались, но изменялось содержание серы в реакционной массе. В синтезах № 3 и № 4 (Таблица 1) для удаления продуктов осмоления и исходных реагентов синтезированный промежуточный продукт сополимеризации обрабатывали в течение 5 часов ацетоном (соотношение сополимер:растворитель = 1 :5 по массе) при температуре 40 °С. Затем очищенные гранулы промывали водой и сушили в вакууме при температуре 50-60 °С. По потере веса было

определено, что количество удаленных путем промывки ацетоном продуктов осмоления и непрореагировавших мономеров составило 1,8 % от массы сополимера.

В последующих экспериментах (синтезы № 5 и № 6 Таблица 1) для удаления линейного ПАН и других побочных продуктов полученный сополимер обрабатывали диметилформамидом (ДМФА) при температуре 70 °С. Остальные условия не отличались от предыдущих синтезов. Было показано, что убыль массы сополимера в этом случае составила 9,6 % мас. Отработанный диметилформамид упарили на вакуумном роторном испарителе и провели анализ полученного остатка методом ИК-спектроскопии. Анализ остатка показал высокое содержание нитрильных групп $C\equiv N$ в исследуемом образце и подтвердил наличие в нем ПАН. Путем дальнейших вычислений было установлено ориентировочное содержание линейного гомополимера акрилонитрила (ПАН) в полученном сополимере: $9,6 - 1,8 = 7,8\%$ мас. Кроме того было установлено, что во всех случаях использование серы в качестве катализатора приводит к увеличению показателей емкости образующегося анионита [5].

Таблица 1. Условия аминирования и свойства полученных анионитов.

№ синтеза	Обработка сополимера	Количество серы, %	ПОЕ, мг-экв/г	ОЕ, мг-экв/г	ОЕ _{карб.} , мг-экв/г	Удельный объем, мл/г	Коэф. набухания, мл/мл
1	-	0,5	7,65	7,50	0,15	2,34	1,2361
2	-	-	6,52	6,34	0,18	2,37	1,2687
3	Ацетон	0,5	7,54	7,27	0,27	2,59	1,2571
4	Ацетон	-	6,60	6,36	0,24	3,15	1,4925
5	ДМФА	0,5	7,56	7,26	0,30	2,64	1,2658
6	ДМФА	-	6,30	6,11	0,19	2,72	1,2532

Примечание. ПОЕ – полная обменная емкость мг-экв/г; ОЕ – обменная емкость аминных групп мг-экв/г; ОЕ_{карб.} – обменная емкость карбоксильных групп.

Для подтверждения полученного результата мы попытались оценить количество образующегося ПАН другим способом. Известно, что растворимость акрилонитрила в воде при 20°С составляет около 79,0 г/л. Для снижения потерь НАК за счет его растворимости сополимеризацию обычно проводят в концентрированных водных растворах минеральных солей (NaCl, NH₄Cl). Компоненты полимеризационной смеси (ДВБ, этилстирол, изооктан и др.) достаточно хорошо растворяют в себе НАК, поэтому можно говорить о существующем равновесии содержания акрилонитрила в органической и водной фазах. После полимеризации основной части мономеров, концентрация НАК в изооктане резко снижается, равновесие нарушается и начинается переход НАК

из водного раствора в органическую фазу. При этом часть поступившего нитрила акриловой кислоты вступает во взаимодействие с ДВБ по основному маршруту реакции, а другая часть НАК концентрируется в изооктане, находящимся внутри гранул, где и полимеризуется с образованием линейного ПАН. Так как на заключительной стадии сополимеризации дивинилбензол уже израсходован на образование «сшитой» твердой структуры, то полимеризация экстрагируемого НАК все более происходит без сшивки, на внутренних поверхностях пор гранул. По этой причине при последующем аминировании синтезированного сополимера именно ПАН первым контактирует с ДЭТА и образующийся продукт аминирования легко растворяется в избытке амина и загрязняет его.

Для проверки предположенной модели образования ПАН был проведен эксперимент, в котором полимеризационную смесь того же состава, что и в предыдущих синтезах, в течение часа перемешивали при 20°C с дисперсионной средой, содержащей 1,0 % мас. крахмала и 20,0 % мас. хлорида натрия для установления равновесного распределения НАК между органической и водной фазами. В этой системе НАК является единственным азотсодержащим реагентом и его содержание может быть установлено по количеству азота. После достижения равновесия из дисперсионной среды отбирали пробу для анализа и проводили сополимеризацию в обычном температурном режиме. Полученный сополимер отделяли на сите с ячейкой 0,063 мм, а образовавшийся маточный раствор центрифугировали для отделения тонкой взвеси твердых частиц и дальнейшего определения их веса. Осветленный после центрифугирования

маточник и отобранную до реакции пробу дисперсионной среды анализировали методом Кьельдаля для определяли общего содержания азота. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным количество тонкой взвеси гомополимера НАК в водной фазе составило 0,9 г, а его доля от начальной загрузки НАК – 1,2 % мас. Таким образом, рассчитанная доля НАК, перешедшего из водной фазы и затем полимеризованного внутри гранул, составляет: $12,3 - 0,62 - 1,2 = 10,5$ % мас. В пересчете на синтезированный сополимер эта величина составляет 7,3 % мас. Это значение практически полностью совпадает с ранее определенным количеством ПАН, извлеченного из сополимера диметилформамидом (7,8 % мас.). Предварительное удаление линейного ПАН из сополимера на 30% уменьшило количество кубового остатка

Таблица 2. Распределение НАК в дисперсионной среде.

Объект исследования	Содержание азота, г/л	Азот в пересчете на НАК, г/л	Количество НАК, г	НАК от загрузки, %
Равновесный исходный дисперсионный раствор	3,1	11,75	7,17	12,3
Осветленный маточный раствор	0,17	0,64	0,36	0,62

При полном аминировании гомополимера диэтилентриамином, количество аминированного продукта в пересчете на анионит составило 176 кг/т, а расход ДЭТА 116 кг/т анионита, что составляет 20-25% от общего расхода ДЭТА и 10-15% стоимости всего основного сырья. Таким образом, уменьшение содержания полиакриламида перед аминированием существенно улучшает технико-экономические показатели производства.

Выводы

В ходе проведенных исследований показано, что одним из путей совершенствования процесса производства низкоосновных акрилатных анионитов является уменьшение содержания линейного полиакриламида (ПАА) в промежуточном сополимере за счет его промывок диметилформамидом. Эта операция позволяет изменить состав сополимера таким образом, чтобы минимизировать количество образующегося аминированного гомополимера, либо получать выделенный полиакриламид в виде товарного продукта.

Список литературы

1. Рынок ионообменных смол в России 2010-2020 г. Показатели и прогнозы. М: Tebiz Group. 2015. 93 с.
2. Лейкин Ю.А.. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: Бином, 2013. 413 с.
3. Чередниченко А.Г., Балановский Н.В., Степанов С.И. Синтез и свойства анионитов на основе акрилонитрила // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 5. С. 16-20.
4. Балановский Н.В., Аверина Ю.М., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г. Использование модификаторов свойств дисперсионной среды при синтезе сополимеров на основе акрилонитрила // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 2. С. 99-100.
5. Балановский Н.В., Чередниченко А.Г. Изучение реакции аминолита сополимера нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом и метилметакрилатом // Вест. Московского гос. универ. 2016. Серия 2, Химия. Т. 57, № 6. С. 424-427.

УДК 546.56;546.47

Хейн Тху Аунг, Аунг Пьяе, Колесников А.В., Колесников В.А.

ВЛИЯНИЕ ФЛОКУЛЯНТ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

Хейн Тху Аунг, к.т.н., докторант кафедры электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

Аунг Пьяе, аспирант кафедры электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

Колесников Артём Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка <<Экохимбизнес 2000+>>РХТУ имени Менделеева

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой электрофлотационной технологии очистки сточных вод промышленных предприятий РХТУ имени Менделеева

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

+7(915)332-2-318 spiritlay@yandex.ru

Изучено влияние флокулянт марка, природы на степени электрофлотационного извлечения цветных металлов железа, никеля, цинка, кобальта и меди при концентрации 100 мг/л. Изучена роль флокулянт веществ анионной, катионной и неионогенной природы в зависимости от состава фонового электролита. Определена эффективность их электрофлотационного извлечения цветных металлов. Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения цветных металлов проходит эффективно, степень извлечения при оптимальных условия доходят до 98%.

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, железо, никель, цинк, кобальт и медь, катионные флокулянт, анионный флокулянт, неионогенные флокулянт.

THE EFFECT OF CONCENTRATION ON EFFICIENCY OF FLOTATION PROCESS OF NON-FERROUS METALS Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} IN THE COMPOSITION OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

Hein Thu Aung, Aung Pyae, Kolesnikov A.V., Kolesnikov V.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The influence of the flocculant grade, of nature on the degree of electroflotation extraction of non-ferrous metals of iron, nickel, zinc, cobalt and copper at a concentration 100 mg/l was studied. The role of flocculants of anionic, cationic and non-ionic substances depending on the composition of the background electrolyte has been studied. The efficiency of their electroflotation extraction of non-ferrous metals is determined. It has been established that the process of electro-flotation extraction of non-ferrous metals passes efficiently, the recovery rate under optimal conditions reaches 98%.

Keywords: electroflotation, filtration, wastewater, iron, nickel, zinc, cobalt and copper, cationic flocculant, anionic flocculant, nonionic flocculant.

Электрофлотационный (ЭФ) метод исключает вторичное загрязнение воды, что позволяет эффективно использовать его в локальных системах водоочистки. В литературе отсутствуют сведения о факторах, влияющих на кинетику и эффективность извлечения труднорастворимых соединений тяжёлых металлов (ИТМ) из многокомпонентных систем, содержащих флокулянт. Ранее не исследовались физико-химические параметры электрофлотируемой частицы (заряд и размер) для цветных металлов (железо, никель, цинк, кобальт и медь) в присутствии органических веществ и флокулянтов в процессах водоочистки. Вместе с тем органические флокулянты за счёт своих специфических свойств нашли широкое применение в качестве основных компонентов моющих средств, в гальванических процессах в операциях нанесения покрытий, растворах обезжиривания, в лакокрасочной и бумажной промышленности и часто встречаются в сточных водах. На практике электрофлотационный метод часто применяют для очистки сточных вод гальванических

производств от цветных металлов, в том числе от соединений хрома, не только в РФ, но и за рубежом [1].

Изучение эффективности электрофлотационного извлечения соединений цветных металлов на примере железа, никеля, цинка, кобальта и меди в присутствии флокулянтов, а также установление физико-химических параметров извлекаемых частиц является актуальной задачей.

Основным параметром, определяющим эффективность ЭФ процесса, является степень извлечения α дисперсной фазы:

$$\alpha_{\text{ЭФ}} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} 100 \%,$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{ост}}$ - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м³ (мг/л).

Лабораторная электрофлотационная установка изготовлена из стекла, площадь поперечного сечения 10.2 см², что соответствует рабочей поверхности анода. Высота аппарата 800 мм, объём раствора в аппарате 0.5

дм³. Питание электрофлотатора и контроль напряжения осуществлялось с помощью источника постоянного питания НУ-3005. Дополнительную фильтрацию проб осуществляли с помощью фильтровальной бумаги.

Весьма актуальной задачей для с точки зрения экологии является обезвреживания стоков, содержащих ионы тяжёлых металлов (ИТМ) [2].

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, полученные в лаборатории «Новые электрохимические технологии и материалы», показывающие влияние α на эффективность электрофлотационного извлечения цветных металлов железа, никеля, цинка, кобальта и меди из многокомпонентного раствора при pH=10 и времени электрофлотации 20 минут.

Исследование процесса электрофлотационного извлечения цветных металлов (железо, никель, цинк,

кобальт и медь) из многокомпонентного раствора проводилось в присутствии флокулянтов различной природы. Влияние α без добавок, с катионным флокулянтом, анионным флокулянтом и неионогенным флокулянтом на электрофлотационное извлечение цветных металлов изучено при значении pH=10. Электрофлотационный процесс при концентрации поверхностно-активных веществ 20 мг/л. (Рис 1. 1.)

На рисунке 1.1. видно, что без добавок и с добавлением анионного флокулянта (PRAESTOL 2503) и неионогенного флокулянта (PRAESTOL 2500) при pH=10 степень извлечения α ухудшается. Однако, с добавлением неионогенного флокулянта (FERROCUYL 8737) и катионного флокулянта (PRAESTOL 859) при исследуемых значениях pH=10 и времени электрофлотации 20 минут степень извлечения α возрастает.

Таблица 1. Степень электрофлотационного извлечения цветных металлов из многокомпонентного раствора при pH=10.

Условия Эксперимента: Fe^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} 20 мг/л, ΣMe 100 мг/л; Na_2SO_4 1 г/л; pH = 10; $i_v = 0.4$ А/л, $C_{флок}$ 5 мг/л.

Время 20 мин, pH 10, α %	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
Без Добавок	75	96	94	97	95
Катионный Флокулянт (PRAESTOL 859)	85	96	93	96	96
Анионный Флокулянт (PRAESTOL 2503)	64	75	78	78	76
Неионогенный Флокулянт (FERROCUYL 8737)	76	96	94	98	89
Неионогенный Флокулянт (PRAESTOL 2500)	51	59	76	62	67

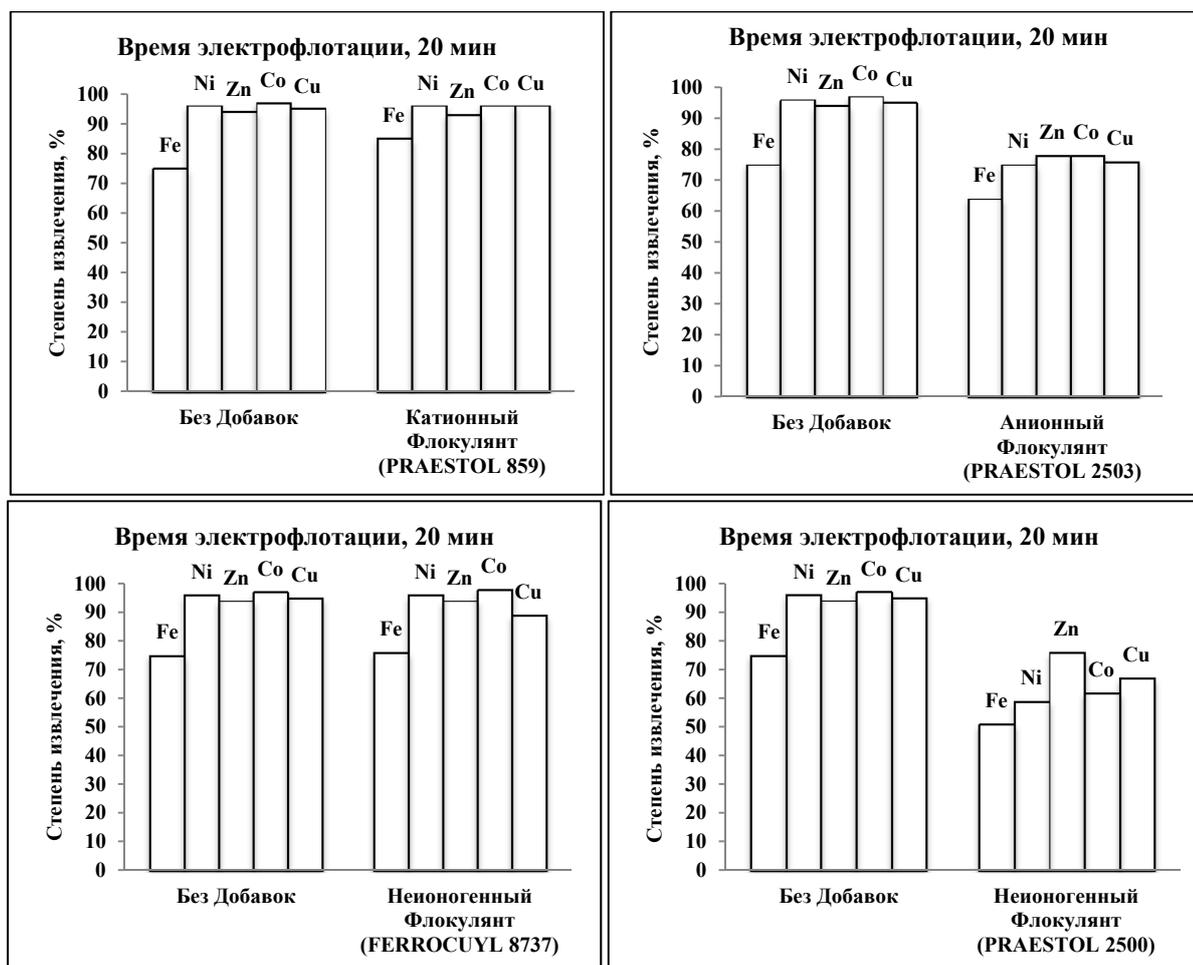


Рис. 1.1. Кинетика совместного ЭФ извлечения цветных металлов многокомпонентного раствора в присутствии катионный, анионный и неионогенный флокулянт

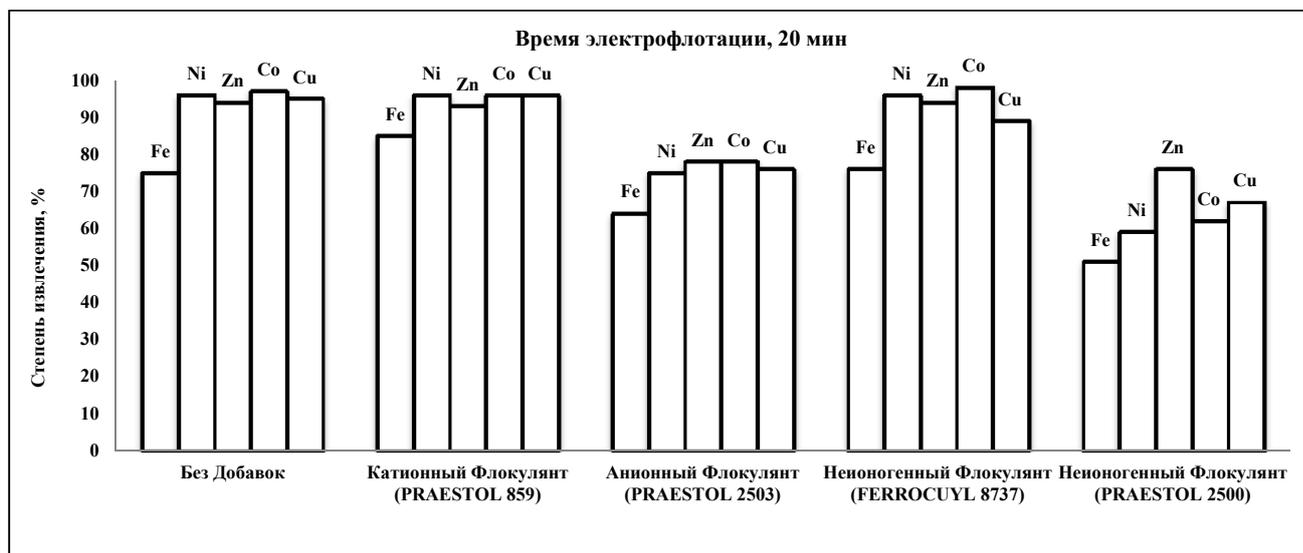


Рис 1.2. Влияние степень на эффективность электрофлотационного извлечения цветных металлов железо, никель, цинк, кобальт и медь многокомпонентного раствора, время электрофлотации 20 минут.

Впервые установлено, что катионный флокулянт (PRAESTOL 859) улучшает электрофлотационный процесс при исследуемых $\text{pH}=10$, эффективность очистки увеличивается до 85-96% и неионогенный флокулянт (FERROCUYL 8737) показывает эффективность очистки 76-98% для данных металлов. Установлено, что при анионном флокулянте (PRAESTOL 2503) наблюдается эффективность очистки 64-76% и при неионогенном флокулянте (PRAESTOL 2500) – 51-76%. Это показывает ухудшение процесса. Без добавления флокулянтов эффективность очистки увеличивается до 75-97% и в дальнейшем не оказывает никакого влияния на последующую фильтрацию, что свидетельствует о практически полном извлечении дисперсной фазы смеси цветных металлов в ходе ЭФ процесса.

На следующих этапах исследований планируется установить влияние α на эффективность извлечения каждого цветного металла (железо, никель, цинк, кобальт и медь), на физико-химические свойства (заряд и размер частиц) дисперсной фазы при $\text{pH}=10$ с добавлением ПАВ для проверки выдвинутых теорий.

Часть работы 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., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Список литературы

- 3.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. — 401с.
- Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы хим. технологии 2015. — Т. № 1. — С. 3.
- Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Варакин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки вод промышленных предприятий: Под ред. Колесников В.А. — М.: Химия, 2007. — С.304.

УДК 546-482

Бегма К.С., Шапошникова Л.И., Аверина Ю.М.

ПРЕКУРСОРЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ. РЕГЛАМИНТИРОВАНИЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И РЕАЛИЗАЦИИ УК РФ

Бегма Ксения Сергеевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Шапошникова Людмила Игоревна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Инженерной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Аверина Юлия Михайловна, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9 e-mail: ksenia_sergeevna@list.ru

Прекурсоры наркотических и психотропных веществ. Использование прекурсоров юридическими лицами в химической технологии и производстве. Лицензирование деятельности, связанной с оборотом запрещённых веществ.

Ключевые слова: прекурсоры, списки прекурсоров, оборот наркотических и психотропных веществ, химическая технология, лицензирование.

PRECURSORS IN CHEMICAL ENGINEERING. REGULATION OF THEIR USE AND IMPLEMENTATION OF THE CRIMINAL CODE

Begma K.S., Shaposhnikov L.I., Averina, Yu.M.

Russian chemical-technological University. D. I. Mendeleev

The precursors of narcotic and psychotropic substances. The use of precursors legal entities in chemical engineering and manufacture. Licensing activities related to trafficking prohibited substances.

Key words: precursors, a list of precursors, trafficking of narcotic drugs and psychotropic substances, chemical technology, licensing.

В зависимости от употребления слова прекурсор, данный термин может обозначать разные группы веществ, в то числе тех, свободная продажа которых запрещена или ограничена законодательством большинства стран мира. Специалисты - химики в научных трудах довольно часто говорят о прекурсорах. Когда данный термин используется в контексте химических опытов, речь идет о любых химических веществах-реагентах, участвующих в химических реакциях, ведущих к созданию токсичных химических веществ. Чаще всего к прекурсорам относят реагенты, влияющие на способность конечного вещества проявлять токсичные свойства. Так же прекурсоры можно встретить в биохимии. Биохимики используют данный термин для обозначения промежуточных членов метаболического пути. Другими словами, биохимический прекурсор — это любое вещество, участвующее в реакции, причем не играет роли зависимость образования тех или иных свойств в конечном продукте.

В УК РФ под прекурсорами имеются в виду вещества, применяемые для производства наркотиков и психотропных веществ. Необходимо сказать, что не все из веществ, применяемых в производстве наркотиков и психотропных веществ, можно встретить в перечне прекурсоров. Существует специальная комиссия, формирующая список прекурсоров, продажа и реализация которых запрещена или ограничена на территории РФ.

Ежегодно данный список пополняется новыми единицами химических соединений.

В 1988 году ООН (организация объединенных наций) на конвенции, посвященной борьбе с незаконным оборотом наркотических и психотропных веществ, создали список веществ-прекурсоров, распространение, а так же открывая беспрепятственная продажа которых запрещена. На территории РФ основными и наиболее часто встречающимися прекурсорами считаются: метанол, хлороформ, толуол, соляная и лизергиновая кислоты, желтый и красный фосфор. Данные вещества-прекурсоры практически нельзя найти в свободной продаже, так как большая часть из них это ни что иное, как сильнейшие яды. Из-за этого случаи незаконного использования прекурсоров широко распространены, специализированные органы власти пытаются всевозможными силами бороться с этой проблемой. Для этого на протяжении многих лет государство разрабатывало различные комплексы по борьбе с незаконным производством наркотических и психотропных соединений, благодаря которым использование запрещённых химических веществ в незаконных целях сводится к минимуму.

В то же время важно отметить, что большинство прекурсоров имеют широкий спектр использования в законных целях. Поэтому главной задачей контроля было признать и защитить законную

торговлю этих веществ, одновременно препятствуя их утечки для использования в незаконных целях.

Система контроля направлена на эффективное ограничение попадания таких химических веществ в подпольные лаборатории, гарантируя при этом, что законное производство, торговля и использование таких химических веществ не подвергнутся опасности.

Существуют два списка, в которые включены прекурсоры[1]:

I. Список наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации запрещен (Список I).

II. Список прекурсоров, оборот которых в Российской Федерации ограничен и в отношении которых устанавливаются меры контроля (Список IV).

Второй список содержит в себе три таблицы прекурсоров (Таблица I, II, III). В отношении прекурсоров Таблицы I устанавливаются особые меры контроля, Таблицы II-общие меры контроля, а Таблицы III-допускается исключение некоторых мер контроля.

В соответствии с п.9 ст.30 юридические лица и могут использовать при осуществлении собственного производства прекурсоры Списка IV, в количествах, не превышающих их производственные нужды при наличии лицензии на указанный вид деятельности.

Лицензия выдается в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 22 декабря 2011 г. N 1085 г. Москва "О лицензировании деятельности по обороту наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, культивированию наркосодержащих растений"

Порядок представления соискателем заявления и документов, необходимых для получения лицензии,

и их приема лицензирующим органом описаны в ст.13 Федерального закона от 04.05.2011 N 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности».

Лицензирование видов деятельности, связанной с оборотом наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров осуществляют специально уполномоченные органы[2]:

1) Федеральная служба по надзору в сфере здравоохранения и социального развития РФ;
2) Органы исполнительной власти субъектов РФ;

Так же физические лица не имеют возможности купить прекурсоры.

Контроль над прекурсорами представляет собой сложную область, включающую большое количество веществ, которые широко используются в законных целях и которые могут быть легко заменены.

Эффективный контроль за химическими веществами, используемыми при незаконном изготовлении наркотических средств и психотропных веществ является важным инструментом в борьбе с незаконным оборотом наркотиков. Хотя производство наркотиков не было ликвидировано путем принятия мер по контролю над прекурсорами, имеются достаточные доказательства того, что контроль над прекурсорами оказал огромное влияние на незаконное производство некоторых наркотиков, не мешая их использования в химической технологии.

Список литературы

1. Федеральный закон от 04.05.2011 N 99-ФЗ (ред. от 29.07.2017) "О лицензировании отдельных видов деятельности"

2. Федеральный закон от 08.01.1998 N 3-ФЗ (ред. от 03.07.2016) "О наркотических средствах и психотропных веществах" (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.01.2017)

УДК 339.138:628.477.6

Кузин И.А., Васильев А.Н., Меньшиков В.В.

АНАЛИЗ РЫНКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

Кузин Иван Анатольевич, студент 4 курса бакалавриата факультета Инженерной химии, e-mail: kuzin369@yandex.ru

Васильев Александр Николаевич, студент 4 курса бакалавриата факультета Инженерной химии

Меньшиков Владимир Викторович, д.т.н., профессор кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Ресурсосбережение в производстве полимерных материалов является актуальной задачей. Использование вторичного сырья может значительно понизить затраты производства на предприятии.

Ключевые слова: Полимер-перерабатывающая отрасль, рециклинг, вторичный полипропилен, вторичное полимерное сырье, полипропилен, полиэтилен.

ANALYSIS OF THE MARKET OF SECONDARY POLYMERIC RAW MATERIALS

Kuzin Ivan Anatolevich, Vasilev Aleksandr Nikolaevich. Menshikov Vladimir Viktorovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Resource-saving in the production of polymer materials is an urgent task. The use of secondary raw materials can significantly reduce the costs of production in the enterprise.

Key words: Polymer-processing industry, recycling, secondary polypropylene, secondary polymeric raw materials, polypropylene, polyethylene.

Вторичное полимерное сырье производится из промышленных отходов, имеет высокий физико-технический и эксплуатационные характеристики, легко поддается переработке литьем или экструзионным способом. Легкие, прочные, недорогие пластмассы сегодня составляют серьезную конкуренцию традиционным материалам таким как металл, керамика и стекло. Но повсеместно использование пластика породило две серьезные проблемы: необходимость утилизации отходов продукции полимерного производства, и потребность наполнения рынка дешевым сырьем.

Основной целью анализа рынка вторичного полимерного сырья является изучение заинтересованности данным рынком ведущих промышленных компаний и возможных участников. Для решения этой задачи, необходимо внимательно изучить анализируемый объект.

Была рассмотрена переработка полимерных отходов путем рециклинга из общей массы вторичного полимерного сырья базовых полимерных марок высокой степени очистки, которые впоследствии используются в качестве основного сырья для получения полимерной основы. При дополнительной модификации может применяться в качестве защитных покрытий для труб, используемых при прокладке участков газопроводов подземным и подводным способом.

В ходе процесса получения базовых полимерных марок высокой степени очистки, необходимо провести следующие предварительные этапы: раскиповка упаковок полимерного сырья, очистка полимерного сырья от металлических включений черных и цветных металлов, отмывка сырья от различных видов загрязнений. Конечный продукт – базовые полимерные марки – должен обладать

следующими характеристиками: хорошими адгезионными свойствами, стойкостью к химическим и термическим воздействиям, а также должен удовлетворять экологическим требованиям.

Конкретные способы технологической обработки могут варьироваться в зависимости от предприятия, однако этап дробления полимерного сырья с 2 последующей фильтрацией должен контролироваться и выполняться строго в соответствии с данным регламентом для достижения заявленных в техническом задании показателей. Выполнения остальных этапов строго регламентируется технологической инструкцией по получению полимерных композиционных материалов, используемой на предприятии.

Требования к качеству основного сырья ограничиваются качеством сортировки полимеров по группам. Не допускаются включения полипропилена, биаксиально-ориентированной пленки, пленок полимеров стирольных групп, многослойных пленок, полиэтилентерефталевых и поливинилхлоридных пленок. Необходимо создать процесс способный контролировать и обеспечивать необходимое качество итогового продукта – базовых полимерных марок, получаемых из смеси полимерных отходов – для дальнейшей его переработки.

В рециклинге пластмасс нужно рассматривать два сегмента: переработку промышленных и бытовых отходов [1]. Причем, в первом случае доля перерабатываемых полимерных отходов составляет около 70-80%, а во втором – только 20-25%. По оценкам Научно-исследовательского центра по проблемам управления ресурсосбережением и отходами (ФГУ НИЦПУРО) в структуре полимерных отходов в РФ 34% составляет

полиэтилен (ПЭ), 20,4% – полиэтилентерефталат (ПЭТ), 13,6% – поливинилхлорид (ПВХ), 7,6% – полистирол (ПС), 7,4% – полипропилен (ПП) и 17% комбинированные материалы на основе бумаги и картона.

При этом наибольший уровень сбора и переработки характерен для отходов ПЭ – 20%, далее ПП – до 17%, ПЭТ – 12%, ПС – 12%, ПВХ – не более 10% [2]. Основными источниками вторичных полимеров являются промышленные отходы 48% и бытовые отходы 30%. Отходы крупнотоннажных полимерных материалов являются одним из наиболее пригодных и, соответственно, перспективных для рециклинга.



Рис. 1. Структура полимерных отходов в РФ



Рис. 2. Уровень сбора и переработки

На сегодняшний день на территории Российской Федерации технологии рециклинга вторичного полимерного сырья и получения на их основе базовых полимерных марок практически отсутствуют. Настоящая технология позволяет работать не только с отсортированными полимерными отходами, но и непосредственно с их смесью, не подвергавшейся никаким предварительным процессам сортировки, что в условиях российской действительности особенно важно. Получаемые при этом полимерные материалы по своим свойствам не уступают своим аналогам, полученным из первичных

полимеров, что важно для ценообразования получаемых продуктов и, как следствие, их конкурентоспособности.

Итоговое рециклированное сырье может применяться в различных областях промышленности, в том числе нефтегазохимической, электротехнической, радиотехнической, автомобильной, авиационной, приборостроительной и медицинской. При условии добавления в полимерную основу ряда добавок, ориентированных на улучшение различных свойств материала, (в том числе и специальных нанонаполнителей).

Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию

Современный российский рынок рециклинга по-прежнему находится на ранней стадии развития по причине все еще низких темпов роста сбора полезных фракций отходов и технологий их переработки. Но с другой стороны, он этим и очень хорош, поскольку имеет огромный потенциал для роста. При этом возможности для России – это в первую очередь большие объемы технологически бытовые отходы (более 60 млн т ежегодно, а если иметь в виду только полимерные материалы – 4 млн т), т.е. есть отходы, с которыми можно работать. Использование отходов полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье (прежде всего нефть) и электроэнергию. Следуя из этого можно говорить о том, что российский рынок рециклинга – потенциально капиталоемкий.

Слабые стороны рынка вторичного полимерного сырья:

- динамика цен (определяется состоянием спроса на него со стороны потребителей)
- недостаточный уровень технического оснащения потребителей вторичного сырья.
- незрелость законодательства
- отсутствие инвестиций со стороны правительства
- невысокие показатели сбора
- менталитет россиян
- низкая плотность населения (чем меньше плотность населения, тем больше рассредоточены по стране отходы, тем сложнее их собрать, агрегировать и переработать в одном месте)

Несмотря на все эти факторы, этот бизнес привлекателен. В целом для его развития как в стране, так и в регионе, нужно создать соответствующую инфраструктуру, разработать законодательную базу и определить источники финансирования, круг потребителей вторичного сырья и свойства конечного продукта.

Литература

1. Гусева, Л. Рециклинг пластмасс: взгляд маркетолога / Л. Гусева // Пластикс. – 2009. – № 11 (81). – С. 22-26.
2. Проблемы рециклинга полимерных отходов в России [Электронный ресурс] / Ф.Ф. Гаев, В.В.Девяткин. – Режим доступа: <http://www.waste.ru>, свободный.

УДК 661.183.123

Балановский Н.В., Ободовский А.С., Чередниченко А.Г.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА В КОМПОНЕНТАХ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ПРИ АМИНИРОВАНИИ АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Балановский Николай Владимирович – Начальник лаборатории ионообменных материалов, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33, e-mail: n3246185@yandex.ru.

Ободовский Анатолий Сергеевич – Начальник опытного производства, АО «ВНИИХТ» Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, д.33.

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, *e-mail: san@rctu.ru

В условиях промышленного производства низкоосновных акрилатных анионитов для реакции аминирования промежуточного сополимера был изучен процесс распределения диэтилентриамина (ДЭТА) в используемых реакционных средах. В результате было установлено его содержание в растворах после аминирования, а также в промывных водах. Полученные результаты позволили уточнить данные материального баланса и параметры ведения технологического процесса производства низкоосновных акрилатных анионитов.

Ключевые слова: ионообменные смолы, аминолитиз сополимеров.

THE STUDY OF THE ALLOCATION PROCESS DIETHYLENETRIAMINE IN THE COMPONENTS OF THE REACTION MEDIUM IN THE AMINATION OF ACRYLATE COPOLYMERS

Balanovsky Nikolay Vladimirovich¹, Obodovsky Anatoly Sergeevich¹, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich^{2}*

¹J-S «ВНИИХТ», Scientific Research Institute of Chemical Technology, Moscow; e-mail: n3246185@yandex.ru.

²D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia *e-mail: san@rctu.ru

The allocation process diethylenetriamine (DETA) in the used reaction media for the reaction of amination of the intermediate copolymer was studied. As a result, its content in the solution after the amination, and also in the washing waters was established. The obtained results allowed to clarify the data of material balance and the parameters of the technological process of production of weak base acrylic anion exchangers.

Key words: ion-exchange resin, aminolysis of copolymers

В современном промышленном производстве ионообменные материалы и технологии имеют огромное значение. Без них невозможно функционирование большинства предприятий теплоэнергетики, водоснабжения, пищевой, легкой и тяжелой промышленности [1-3]. Заметную роль эти материалы играют также в решении разнообразных экологических проблем. В настоящее время именно процессы с использованием различных ионитов позволяют получать значительные количества очищенной от нежелательных примесей воды промышленного и бытового назначения. Поэтому вопросам совершенствования технологии синтеза ионообменных материалов и разработке новых полимерных ионообменных соединений уделяется большое внимание во всем мире. Каждый год ведущие производители ионообменных смол анонсируют несколько десятков новых высокоэффективных материалов. Конкурентоспособность отечественных разработок в этой области определяется не только составом и свойствами конечной продукции, но и четкой сбалансированностью технологического процесса, направленной на рациональное использование

химических реагентов и уменьшению отходов производства.

Экспериментальная часть

Для изучения процесса распределения диэтилентриамина (ДЭТА) в различных компонентах реакционной массы при проведении реакции аминолитиз сополимера акрилонитрила (НАК) и метилметакрилата (ММАК) с дивинилбензолом (ДВБ), а также для определения расходных коэффициентов по амину были проведены балансовые синтезы на промышленном оборудовании. Для этого в реактор, снабженный рамной мешалкой [4], загружали 82,0 кг сополимера [(НАК – 95%, ММАК – 5%) – ДВБ – 15%] с фракционным составом 0,315-0,6 мм; 300,0 л диэтилентриамина с содержанием основного вещества не менее 99,9 % мас. и 0,6 кг серы в качестве катализатора. Реакцию аминирования проводили в течение 10 часов при температуре 130°C. При этом соблюдалось соотношение сополимер : ДЭТА = 1 : 3,5 кг/кг. После завершения процесса аминирования и отделения гранул образовавшегося анионита их 6 раз промывали водой. Для этого полученный продукт загружали в

промывочный реактор, добавляли расчетное количество воды, устанавливали необходимый температурный режим и перемешивали реакционную массу в течение 1 часа. Затем промывную воду отделяли от гранул целевого продукта и анализировали на содержание ДЭТА. Первые три промывки проводили с использованием около 300 л воды при температуре 80,0 °С; а последующие промывки – 500 л воды и температуре 20,0 °С. В результате было получено 258,0 кг влажного анионита (влажность около 45% мас.). После сушки выход анионита составил 143,5 кг.

В ходе проведенного анализа было установлено, что общее количество ДЭТА в маточнике после аминирования и промывных водах составляет 211,0 кг. Таким образом, исходя из известного количества загруженного диэтилентриамин, в ходе реакции было израсходовано 74,0 кг ДЭТА, а его удельный

расход составил 520,0 кг/т анионита. Следует отметить, что кроме промежуточного сополимера в реакцию с ДЭТА вступает также побочный полиакрилонитрил (ПАН), образующийся на предыдущей стадии процесса. В результате после окончания реакции вместе с целевым анионом образуется около 126,0 кг/т продуктов аминирования ПАН. Экспериментально было определено, что после четырех промывок полученного анионита водой анализ последующих промывных вод показал отсутствие заметных количеств диэтилентриамин (Таблица 1), что позволяет точно рассчитать расходные коэффициенты по воде на стадии промывки конечного продукта. После выделения синтезированного низкоосновного акрилатного анионита были определены его технические характеристики. Полученные результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 1. Распределение диэтилентриамин (ДЭТА) в компонентах синтеза акрилатного низкоосновного анионита

№ п/п	Название компонента	Объем, л	Плотность, г/см ³	Содержание ДЭТА, % мас.	Количество ДЭТА, кг	Распределение ДЭТА, %
1	Исходный ДЭТА	300,0	0,96	99,0	285,0	100,0
2	Маточный ДЭТА	161,0	0,97	91,8	143,4	50,3
3	Первая промывная вода	308,0	1,01	18,6	57,2	20,0
4	Вторая промывная вода	291,0	1,0	2,96	8,6	3,0
5	Третья промывная вода	280,0	1,0	0,56	1,6	0,55
6	Четвертая промывная вода	500,0	1,0	0,063	0,3	0,1
7	Пятая промывная вода	500,0	1,0	0,013	0,06	-
8	Шестая промывная вода	500,0	1,0	0,005	0,015	-

Таблица 2. Свойства промежуточного сополимера и синтезированного акрилатного низкоосновного анионита.

№ п/п	Наименование Показателей	Значения показателей
1	Фракционный состав сополимера перед аминированием, мм	0,315-0,60
2	Удельный объем в толуоле, см ³ /г	2,3
3	Объемная доля рабочей фракции, %	99,0
4	Коэффициент однородности	1,4
5	Эффективный размер зерна, мм	0,4
6	Полная обменная емкость (ПОЕ), мг-экв/см ³	3,3
7	Динамическая обменная емкость (ДОЕ), г-экв/м ³	2300
8	Содержание влаги, %	49,8
9	Удельный объем набухшего анионита в воде, см ³ /г	2,5
10	Осмотическая стабильность, %	100,0

На основании результатов промышленного эксперимента были уточнены данные материального баланса и параметры ведения технологического процесса производства низкоосновных акрилатных анионитов.

Список литературы

1. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2014. 160 с.
2. Рынок ионообменных смол в России 2010-2020 г. Показатели и прогнозы. М.: Tebiz Group. 2015. 93 с.
3. Чердниченко А.Г., Балановский Н.В., Степанов С.И. Синтез и свойства анионитов на основе акрилонитрила // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 5. С. 16-20.
4. Балановский Н.В., Чердниченко А.Г. Изучение реакции аминирования сополимера нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом и метилметакрилатом // Вест. Московского гос. универ. 2016. Серия 2, Химия. Т. 57, № 6. С. 424-427.

УДК 667.6

Ветрова М.А., Епанечникова Е.Ю.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭМАЛИ – УНИКАЛЬНАЯ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Ветрова Маргарита Александровна, техник 1 категории,

АО «НПО Энергомаш им. академика В.П. Глушко». margo.vetrova@list.ru.

Епанечникова Екатерина Юрьевна, главный специалист АО «НПО Энергомаш им. академика В.П. Глушко»

epanechnikova_eu@npoem.ru

Обзор свойств и состава кремнийорганических эмалей для ракетно-космической промышленности. В настоящей статье рассмотрены основные показатели термостойких эмалей и их развитие с научно-техническим прогрессом.

Ключевые слова: кремнийорганические материалы, термостойкость.

SILICON-ORGANIC EMERAL-UNIQUE THERMAL RESISTANCE

Vetrova M.A., Epanechnikova E.U.

NPO Energomash names after academician V.Glushko,

Overview of the properties and composition of silicon-enamel enamels for the rocket and space industry. In this article, the main indicators of heat-resistant enamels and their development with scientific and technical progress are considered.

Keywords: organo-silicon materials, heat resistance.

Благодаря своей доступности лакокрасочные покрытия (ЛКП) приобрели большое распространение во всех сферах жизни человека. В связи с постоянным научно-техническим прогрессом предъявляемые требования к ЛКП возрастают. Особо сложные вопросы встают с покрытиями, которые должны сочетать в себе антикоррозионные свойства и термостойкость.

Согласно «положению Федеральной космической программы 2016-2025 годов» утвержденной Правительством РФ 23 марта 2016 года №230, в период до 2020 года необходимо увеличение орбитальной массы космических аппаратов всех назначений. Следует заметить, что это повлечет за собой увеличение потребностей, требований в ЛКП для активно развивающегося ракетно-космического машиностроения.

Одним из важнейших требования является высокая термостойкость. На сегодняшний день под термином «Термостойкость» следует понимать способность покрытия сохранять свои физико-химические и защитные свойства после длительного воздействия высоких температур. Данные свойства покрытия достигаются за счет:

- тщательной предварительной подготовки поверхности (пескоструйной, дробеструйной обработки, обезжиривание поверхности)
- верно подобранной технологии нанесения ЛКП (распыление, окунание и т.д.)
- химического строения олигомера, используемого как пленкообразующего вещества
- вида пигмента и наполнителей, которые входят в композицию ЛКМ.

На данный момент, уверенно закрепили за собой лидирующую позицию кремнийорганические эмали. В их состав входят полиорганосилоксаны, которые в свою очередь, отличаются стойкостью и с трудом деструктируют.[1]

Органосилановая группа является основной структурной единицей таких полимеров. В нее входят:

1. атомы кремния
2. кислород
3. органические радикалы.

Как показала практика, для уменьшения времени и температуры отвердевания, во избежание изменения внешнего вида и цвета покрытия, необходимо применять специальные отвердители, необходимо применять специальные отвердители. Свою ветвь эволюции они прошли от карбоксилатов различных металлов до сегодня применяемого МСН 7-80 или МСН 7-50. [2]

Введение в композицию полиорганосилазанов, помогло уйти от сушки при повышенных температурах, устранить растекание при нагревании, увеличить стабильность при резких перепадах температур. Последнее, в свою очередь, расширило области применения кремнийорганических эмалей.[3]

В зависимости от температурных требований в состав вводят различные пигменты и наполнители. Самые стойкие из них алюминиевая пудра и цинковая пыль. Виды кремнийорганических эмалей и их некоторые показатели приведены в таблице №1. [1]

Таблица №1

Наименование эмали	Максимальная температура	Количество слоев	Толщина покрытия, мкм
КО-81	230	2	25
КО-88	500	2-3	30
КО-811	400	2-3	30
КО-818	600	2-3	40
КО-822	300	2-3	30
КО-828	400	1	30
КО-834	300	2-3	30
КО-856	500-600	2-3	45-55

Кремнийорганические эмали поставляются заказчику как трех компонентная композиция, которую необходимо смешать перед применением. Срок хранения приготовленной эмали не более 7 часов.

Однако, компании «Certa» и «Elcon» поставляют термостойкие ЛКМ однокомпонентной системой. Что означает, экономию времени и ресурсов на приготовлении эмали. Так же, значительно увеличивается срок хранения эмали, при прочих равных показателях. Разработчики компании «Certa» обладают рецептом композиции, которая выдерживает тепловое воздействие до 900°C и экстремально резкие перепады температур.

Список литературы

1. Зайцева Е.А. Современные ЛКП. Кремнийорганические покрытия – уникальное сочетание антикоррозионных свойств и термостойкость
2. Развитие авиационных лакокрасочных материалов. Кондрашов, Семенов, Кузнецова, Малов, Лебедев. ВИАМ.
3. Соболевский М.В. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. 1975, 420с.
4. Каблов. Е.Н. Авиакосмическое материаловедение

УДК 66.02

Глазков А.Т., Аверина Ю.М.

ИМЕЮЩИЕСЯ СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ВЫБРОСОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ В КРУПНЫХ ГОРОДАХ

Глазков Артем Тигранович, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии, e-mail: arteymyshka@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д.9

Аверина Юлия Михайловна к.т.н., доцент каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева, председатель ОСМУСС

Проблема защиты окружающей среды и атмосферного воздуха в городе от выбросов двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Обзор имеющихся решений данного вопроса. Проводится анализ причин образования токсичных газов и попадания их в атмосферу, предлагаются способы уменьшения выбросов в окружающую среду углеводородов, оксидов углерода, азота и других вредных веществ, основанные на усовершенствовании работы автомобильного двигателя.

Ключевые слова: атмосфера города, экология, антропогенное воздействие, отходящие газы, транспорт.

AVAILABLE METHODS OF PROTECTING THE ATMOSPHERE FROM EMISSIONS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES IN LARGE CITIES

Glazkov A.T., Averina Yu.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The problem of protecting the environment, atmospheric air in the city from the emissions of internal combustion engines (ICE). Review of existing solutions to this issue. The reasons for the formation of toxic gases and their entry into the atmosphere are analyzed, and methods are proposed for reducing emissions of hydrocarbons, carbon oxides, nitrogen and other harmful substances into the environment, based on the improvement of the operation of the automobile engine.

Keywords: city atmosphere, ecology, anthropogenic impact, waste gases, transport.

Анализ экологической ситуации в России свидетельствует о том, что кризисные тенденции на настоящий момент не преодолены, а в отдельных аспектах даже углубляются, несмотря на принимаемые меры. Превышение допустимых концентраций вредных веществ отмечается в атмосферном воздухе 185 городов и промышленных центров с населением свыше 61 млн чел. (40 % всего населения страны) [1]. Вследствие работы транспортных средств образуется фотохимический смог, связанный с поступлением в атмосферу оксидов азота, углеводородов, кислорода и паров воды. Под воздействием солнечной радиации образуются оксиданты, отравляющее воздействие которых очень велико и превышает таковое для других веществ, поступающих в атмосферу.

Топливо, без которого не возможна работа автотранспорта, токсично само по себе, а после его отработки выделяются выхлопные газы, многие из которых наносят вред природе и человеку. Наиболее перспективным топливом с точки зрения экологических требований являются: природный газ, синтез газ и водород. Для получения нулевой токсичности автомобиля окисление водорода производят в специальном устройстве, называемом «топливный элемент», с получением электрической энергии, используемой в электродвигателях. Двигатели внутреннего сгорания (ДВС) (рис. 1) не

могут конкурировать с электродвигателями в плане нулевой токсичности.



Рис. 1. Двигатель внутреннего сгорания

При сжигании водорода в воздухе при высоких температурах в камере сгорания, кроме воды, будут образовываться оксиды азота NO_x . Отсутствие выбросов NO_x , при сжигании водорода в ДВС, возможны только при использовании в качестве окислителя чистого кислорода, что в настоящее время не приемлемо из-за невозможности хранения на борту автомобиля достаточного количества кислорода. Использование водорода получило перспективу дальнейшего развития, но требует

значительных затрат и новых технологий. Использование синтез газа затруднено, в связи со стоимостью его получения из природного газа и требует материальных затрат, как на разработку таких установок, так и на развитие сети заправочных станций, что будет сдерживать его дальнейшее применение.

Наиболее перспективным как с точки зрения экономики, так и по экологическим характеристикам является природный газ. Из природного газа можно получать, как синтез газ, так и водород. Природный газ является очередной ступенью к достижению наименьших выбросов отравляющих веществ из двигателей внутреннего сгорания [2].

Основные нефтеперерабатывающие компании, вводят новые марки бензина, у которого октановое число (стойкость топлива к самовоспламенению при повышенных давлении и температуре) становится всё выше. Это приводит к нисходящим показателям количества вредных веществ в выхлопных газах. Не смотря на положительную динамику: ежегодно один легковой автомобиль, поглощая 4 т молекулярного кислорода, выделяет в атмосферу 0,8 т CO, до 0,040 т окислов азота, до 0,2 т углеводородов, тетраэтилсвинец и другие вещества (альдегиды, органические кислоты, полициклические углеводороды и их производные). Состав выхлопных газов в значительной степени зависит от режима работы двигателя (табл. 1).

Таблица 1. Содержание CO и NO_x в выхлопах при различных режимах работы двигателя

Вид	Режим работы двигателя			
	Холостой ход, об.%	Постоянная скорость, об.%	Разгон, об.%	Торможение, об.%
CO	0,5 – 6,5	0,3 – 3,5	2,5 – 5,0	1,8 – 4,5
NO _x	0,005 – 0,01	0,1 – 0,2	0,12 – 0,19	0,003 – 0,005

Помимо бензиновых широко используются двигатели, работу которых осуществляет дизельное топливо [3]. При их работе в атмосферу выделяется в меньшем количестве угарного газа, но в большем CO₂ и серы. Ещё более экологичным видом является двигатель, работающий на сжиженном газе (CO в пять раз меньше, чем у карбюраторных двигателей, оксидов азота — в два раза, а оксиды серы отсутствуют).

Самым экологически чистым видом является электродвигатель, в основе работы которого лежит принцип электромагнитной индукции.

Полностью исключить отрицательное воздействие транспорта на природу невозможно, но снизить негативное воздействие вполне реально. Уже сейчас по всему Миру работают над решением данной проблемы и Россия, в частности, не является исключением.

К примеру, на базе государственного учреждения, РХТУ им. Д. И. Менделеева, ведётся разработка установки для очистки городских воздушных масс от газообразных и мелкодисперсных загрязнителей. Это одни из первых, но уверенных шагов к уменьшению содержания CO, NO_x, SO₂ и пыли в городском воздухе.

Над решением проблемы загрязнённого воздуха работают не только в России. К примеру, Пекин. Его жители уже не первый год страдают от сильнейшего смога, накрывающего город. Причин у данного явления несколько:

- географическое положение - Пекин граничит с горами Сишань и Яншань. При повышении давления в городе не происходит движения воздушных масс, т. к. они не могут преодолеть

горные хребты. Воздух застаивается, а концентрация мелкодисперсных частиц повышается, из-за чего дышать таким воздухом становится опасно для жизни;

- выбросы от промышленного производства и транспорта;
- сжигание угля (на сегодняшний день Китай является крупнейшим в Мире потребителем угля, а перестроить экономику на иные источники энергии и тепла стоит времени).

Первым интересным решением, как по своей технологии, так и по дизайнерскому исполнению, стала установка Smog Free Tower, разработанная голландским инженером и дизайнером Рааном Розегардом. Данный проект был разработан ещё в 2012 году самим автором именно для решения проблем со смогом (взвешенные в воздухе мелкодисперсные частицы). Сбор средств на реализацию данного проекта осуществлялся на площадке «Kickstarter» в течение трёх лет и составил 113 000 € [4]. Технология аппарата достаточно проста: пространство в верхней части башни насыщается положительно заряженными ионами, которые «осаждают» частички пыли. Далее, увлекаясь потоком воздуха, нагнетаемого вентилятором, они контактируют с фильтром в виде отрицательно заряженной поверхности, где и осаждаются. Мощность башни 30 000 м³ воздуха/час. Сейчас данные «башни» уже стоят в Пекине, выполняя основную функцию – очистку воздуха от смога, превосходно вписываясь в ландшафт и архитектуру.

Другим интересным решением была «стена изо мха», разработанная компанией Green City Solutions.

Технология очистки в этом случае куда более оригинальная и сочетает в себе технологию, принципы зеленой химии, инновационный подход и современные технологии. Разработка представляет собой стену размером 4×3×2,19 метра. Внутри она состоит из системы орошения, которая осуществляет постоянную подачу влаги ко мху (сорт Шенгриланг Ву). За день стена способна поглотить 250 гр твёрдых частиц, а за год около 240 тонн CO₂. Более того, стена работает автономно благодаря

солнечным батареям, установленным на ней. Возможны две версии: со скамейками и без, а также есть возможность размещения рекламы на торцах стены. CityTrees располагаются по всей Германии, в Брюсселе, Осло, Македонии и Глазго.

В таблице 2 представлен SWOT-анализ разработки похожего крупномасштабного проекта с возможностью выхода на международный рынок на базе РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Таблица 2. SWOT-анализ по разработке аппарата для очистки атмосферного воздуха

Внутренние	Сильные стороны	Слабые стороны
	<ul style="list-style-type: none"> • Развитие технической оснащённости университета; • Расширение сфер деятельности университета; • Образование совершенно нового, молодого коллектива 	<ul style="list-style-type: none"> • Нехватка времени • Не достаточная сплочённость коллектива • Длительное оформление документации
Внешние	Возможности	Угрозы
	<ul style="list-style-type: none"> • Социально-значимый объект • Один из первых проектов в Москве • Поднятие имиджа университета в Мире • Осуществить реализацию проекта с применением принципов зеленой химии 	<ul style="list-style-type: none"> • Отказ в финансировании • Сроки реализации • Наложение права вето вышестоящими инстанциями • Высокая международная конкуренция <ol style="list-style-type: none"> 1) разработка компании Green City Solutions 2) разработка Даана Розегаарда башня Smog Free Tower

Каждое изменение экологических требований в сторону ужесточения приводит к усложнению конструкции, как самого двигателя, так и его систем: топливоподачи, подачи воздуха, отвода отработавших газов, охлаждения, нейтрализации и управления. В совокупности это приводит к повышению стоимости транспортного средства. Основываясь на рассмотренных факторах воздействия на окружающую среду, можно прийти к выводу, что разработка, реализация и внедрение современных систем очистки атмосферного воздуха образует новейшую наукоёмкую и энергозатратную отрасль.

Список литературы

1. Майорова Л.П., Тищенко В.П., Черенцова А. А. Защита атмосферы. – Хабаровск. 2014. – 25-28 с.
2. Шишков В. А. Методы управления циклом двухтопливных и однотопливных поршневых газовых двигателей внутреннего сгорания с искровым зажиганием: дис. докт. техн. наук. — С., 2013. — 17-22 с.
3. Талипов А. П., Асташкевич Н. К. Организация природоохранной деятельности // Защита окружающей среды. - №4. – 19-24 с.
4. Официальный сайт «Geektimes» <https://geektimes.ru/company/dronk/blog/278050/>, дата обращения 14.11.17.

УДК 667.6

Апанович Н.А., Максимова Е.Ю., Шерстнева Н.Е., Алексеенко А.В., Павлов А.В.

ДОБАВКА-МОДИФИКАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ БАРЬЕРНОГО ТИПА

Апанович Николай Алексеевич, к.х.н., доцент, главный специалист кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Максимова Елена Юрьевна, заведующая лабораторией кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: maksimovalkm@yandex.ru;

Шерстнева Наталья Евгеньевна, ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Алексеенко Антон Владимирович, инженер 1 категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

Павлов Александр Валерьевич, техник 1 категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В работе приведена методика синтеза добавки-модификатора (отвердителя) для антикоррозионных лакокрасочных материалов барьерного типа. Определены оптимальные параметры синтеза добавки-модификатора.

Ключевые слова: *добавка-модификатор, защита от коррозии, отвердители эпоксидных смол*

ADDITIVE-MODIFIER FOR OBTAINING ANTICORROSIVE PAINT AND VARNISH MATERIALS OF BARRIER TYPE

Apanovich N.A., Maksimova E.Yu., Sherstneva N.E., Alekseenko A.V., Pavlov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A method for the synthesis of a additive-modifier (hardener) for anticorrosive barrier-type paints has been performed. The optimal parameters for the synthesis of the additive-modifier are determined.

Keywords: *additive-modifier, corrosion protection, epoxy resin hardeners*

Защита от коррозии - основное условие увеличения срока службы металлических конструкций. Из применяемых на практике методов защиты от атмосферной коррозии наиболее распространено и достаточно эффективно нанесение защитных лакокрасочных материалов. Лакокрасочное покрытие как средство защиты металлоконструкций от коррозии применяются издавна, при этом используются различные виды покрытий, эффективность применения которых зависит от природы пленкообразующего, технологии применения лакокрасочных материалов и условий эксплуатации изделий с покрытием. Барьерные свойства покрытия – это способность, во-первых, ограничивать доставку через пленку к металлу воды, кислорода, хлоридов и других коррозионных агентов, удаление через пленку в среду продуктов коррозии, и, во-вторых, самому противостоять воздействию среды.

Создание современных защитных покрытий высокого класса является сложной задачей. Действительно, надежное и долговечное антикоррозионное покрытие металлоконструкций позволяет предприятиям снизить расходы на ремонт и обслуживание конструкций и механизмов, а значит существенно увеличить прибыль. На данный момент, проблема ассортимента и качества антикоррозионных материалов является одной из наиболее серьезных в российской лакокрасочной

промышленности. В результате атмосферной коррозии страна ежегодно теряет миллионы тонн черных и цветных металлов. Тем не менее, отечественное производство антикоррозионных грунтовок промышленного и бытового назначения не может полностью удовлетворить потребности российского рынка.

Выпускаемый ассортимент данного материала ограничивается грунтом ГФ-021, в рецептуре которого практически отсутствуют антикоррозионные пигменты. В незначительных количествах выпускают ГФ-0163 — по сути, аналог ГФ-021, масляно-фенольный грунт ФЛ-ОЗК, грунты для цветных металлов ВЛ-02, ВЛ-023, АК-070. Для автомобильной промышленности некоторые заводы производят анафорезные, катафорезные и промежуточные эпоксидные грунтовки. О явно недостаточном производстве антикоррозионных грунтов можно судить по объемам потребления антикоррозионных пигментов, которые в США составляет более 20 тыс. т, а в России — менее 1 тыс. тонн.

В связи с проблемой ассортимента современных антикоррозионных материалов отечественного производства современная техника нуждается в новых конкурентоспособных, импортозамещающих промышленных материалах, обладающих рядом специальных свойств, например, повышенной химической стойкостью, стойкостью к действию

окислителей и радиационного облучения, высокой тепло- и термостойкостью, стойкостью к биокоррозии, поэтому в последнее время значительно расширились области применения лакокрасочных материалов, в том числе и эпоксидных [1, 2]. Однако защитные свойства полимерных покрытий на основе диановых эпоксидных олигомеров нередко оказываются недостаточными.

В качестве полимерного связующего для получения материалов, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях, нами был выбран эпоксидный олигомер марки Э-40. Выбор обусловлен тем, что на основе

эпоксидиановых смол возможно получение качественных материалов для антикоррозионной защиты, в том числе и для создания материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях, за счет их возможности отверждаться различными типами сшивающих агентов, что делает их удобными для обработки различных технологических решений. Эпоксидиановый олигомер отечественного производства марки Э-40 является низкомолекулярным. Основные характеристики эпоксидного олигомера марки Э-40 представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики эпоксидного олигомера марки Э-40

Наименования показателя	Значение показателя
1. Внешний вид	Прозрачная жидкость
2. Цвет по ИМШ, мг I2/100 см ³ , не более	3
3. Чистота раствора смолы, % светопропускания, не менее	73
4. Массовая доля нелетучих веществ %, не менее	94
5. Условная вязкость раствора смолы по вискозиметру типа ВЗ-246 (ВЗ-4) с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±0,5) °С, раствор 2:1 в толуоле	25-40
6. Массовая доля эпоксидных групп, %	13-15
7. Массовая доля хлор - иона, % не более	0,0035
8. Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	0,30

Выбор отвердителя во многом влияет на эксплуатационные свойства полученных покрытий на основе материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях.

В связи с этим был проведен ряд экспериментальных исследований по синтезу добавки-модификатора для определения оптимального состава модификатора, позволяющего повысить эксплуатационные характеристики материалов, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях.

Синтез экспериментальных образцов добавки-модификатора для импортозамещающих инновационных наноструктурированных полимер-иммобилизованных антикоррозионных материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях, проводится с использованием компонентов, представленных в таблице 2.

Таблица 2. Сырье для получения добавки-модификатора для антикоррозионных материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях

№ п/п	Наименование сырья
1	Триэтилентетрамин
2	Бутанол
3	Дифенилолпропан, 100%
3.1	I порция
3.2	II порция
3.3	III порция
4	Формалин, 37%

Получение экспериментальных образцов добавки-модификатора для импортозамещающих инновационных наноструктурированных полимер-иммобилизованных антикоррозионных материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях, проводится в четыре стадии:

1) Приготовление раствора дифенилолпропана в бутаноле и триэтилентетрамеине

Приготовление раствора дифенилолпропана в бутаноле и триэтилентетрамеине осуществлять в емкости растворения, оснащенной рубашкой охлаждения, электрообогревом и обратным конденсатором.

Емкость растворения перед загрузкой компонентов продувается азотом, весь процесс растворения проводится в инертной среде газообразного азота.

После загрузки триэтилентетрамина включается мешалка и начинается подача охлаждающей воды в рубашку. При температуре не более 30 °С в колбу загружается бутанол, который в дальнейшем будет образовывать азеотропную смесь с водой. После бутанола загружается в три порции дифенилолпропан при поддержании вакуума. Загрузка осуществляется тремя порциями для оптимизации процесса растворения. Контроль за растворением дифенилолпропана ведется визуально, наливом пробы на стекло.

В случае, если температура в емкости поднимается выше 50 °С, необходимо прекратить подачу дифенилолпропана, снять вакуум, охладить колбу до 30-40 °С, затем продолжать загрузку.

По окончании растворения дифенилолпропана реакционную массу охлаждают до температуры 25-30°C, перегоняют при помощи насосной станции в другую емкость для проведения процесса конденсации.

2) Конденсация.

Реакционная емкость перед загрузкой компонентов продувается азотом, весь процесс конденсации проводится в инертной среде газообразного азота.

При температуре реакционной массы 25-30°C начинается постепенная загрузка формалина, скорость подачи подбирается таким образом, чтобы температура реакционной массы в колбе находилась в пределах 25-40°C. Рекомендуется увеличивать скорость подачи формалина по мере загрузки. По окончании загрузки формалина емкость синтеза нагревается до температуры 55-65°C, подсоединяется к линии вакуума, и в ней устанавливается давление таким образом, чтобы реакционная масса кипела. Далее реакционная масса выдерживается при данных условиях в течение 24 часов, а после охлаждается до температуры 45-50°C.

3) Сушка.

После выдержки линия азеотропной отгонки переключается в режим «на прямую» и подключается к вакуум-приемнику. Постепенно, следя за вспениванием, создается вакуум не менее 84кПа и начинается обогрев емкости до начала кипения. При указанном вакууме и температуре 45-50°C в начале процесса и 65-70°C в конце процесса производится отгонка воды, в виде водно-бутанольного дистиллята, и летучих примесей. Во время отгонки производить контроль за общим количеством отогнанного конденсата.

Через 1,5-2 часа от начала сушки отбирается проба продукта и смешать с предварительно приготовленным 80% раствором эпоксидианового олигомера Э-40 в ксилоле. В зависимости от мутности получившейся смеси оценивается необходимость продолжения сушки.

По окончании отгонки количество конденсата должно составлять, ориентировочно, 30-40% от общей массы загруженных компонентов. Конец процесса сушки определяется по прозрачности пробы синтезированного продукта с 80% раствором эпоксидианового олигомера Э-40 в ксилоле и по вязкости. Последующие пробы отбираются через 10-30 минут, в зависимости от мутности первой пробы.

Пофазный контроль динамической вязкости продукта производится при получении полупрозрачной или прозрачной пробы продукта с раствором эпоксидианового олигомера Э-40 в ксилоле. При получении низкой вязкости, менее 350 мПа*с, по достижении прозрачности пробы продукта с раствором эпоксидианового олигомера Э-40 в ксилоле, производится дополнительная отгонка, в течении 10-12 минут, для более полного удаления бутанола и летучих компонентов. На время проведения анализов обогрев и вакуум отключаются.

При затянувшейся сушке, более 2,5 часов отгонки, рекомендуется контролировать вязкость каждой пробы, независимо от прозрачности.

Готовый продукт охлаждается до температуры 40-45°C для фильтрации и фасовки. Конденсат сливается в бак сточных вод. Не допускается длительное, более 3 часов хранение отвердителя при температуре более 45°C до начала фасовки. При необходимости продукт охлаждается до 20°C, затем перед началом фасовки разогревается вновь.

Полученная добавка-модификатор должна соответствовать техническим показателям, представленным в таблице 3.

Таблица 3. Технические показатели добавки-модификатора для получения экспериментальных образцов импортзамещающих инновационных наноструктурированных полимер-иммобилизованных антикоррозионных материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях

Наименование показателя	Норма
1	2
1. Внешний вид	Вязкая, прозрачная жидкость от красного до темно-коричневого цвета.
2. Динамическая вязкость, мПа*с, не более	1500
3. Массовая доля титруемого азота, %	13,0 – 15,5

4) Фильтрация и фасовка.

Продукт при температуре 40-45 °C самотеком подается через сетчатый фильтр на фасовку и разливается по весу в стеклянную тару (допускается использование тары из полипропилена). От каждой партии отбирается проба для проверки качественных показателей продукта.

Разработанная методика позволяет в лабораторных условиях с использованием стандартного оборудования получить экспериментальные образцы добавки-модификатора для импортзамещающих инновационных наноструктурированных полимер-иммобилизованных антикоррозионных материалов барьерного типа, наносимых и эксплуатируемых в неблагоприятных условиях. Но данная методика также может применяться для получения и других экспериментальных образцов лакокрасочных материалов.

Список литературы

1. Оносова Л.А., Апанович Н.А. Разработка антикоррозионных лакокрасочных материалов нового поколения для проведения окрасочных работ в неблагоприятных условиях // Новости материаловедения. Наука и техника. – М. 2014. №3. – С.3
2. Wende A.I. International Tagung über Glasfaserverstärkte Kunststoffe und Epoxydharze. - Н 1/15. - 1965.

УДК 553.085

Ахметшин Э.А., Чередниченко А.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕКОРИРОВАНИЯ КВАРЦА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Ахметшин Эдуард Анварович – ассистент кафедры химии и технологии кристаллов

Чередниченко Александр Генрихович – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, *e-mail: san@rctu.ru

*В результате проведенных исследований были установлены закономерности процесса травления образцов кварца фтороводородной кислотой. Показаны результаты изменения внешних показателей образцов в зависимости от шероховатости обрабатываемой поверхности и температуры травильного раствора.***Ключевые слова:** обработка ювелирных камней, химическое травление**STUDY OF THE PROCESSES OF DECORATION QUARTZ BY CHEMICAL ETCHING**

Ahmetshin Eduard Anvarovich, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich

D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, *e-mail: san@rctu.ru

*In result of investigations of regularities of the process of etching quartz was installed. Changes in the external indices of the samples depending on the roughness of the processed surface and the temperature of the etching solution was installed.***Key words:** processing gem stones, chemical etching

Различные изделия из кварца широко применяются во многих областях науки и техники [1-2]. Наиболее востребован кварц в электронике, оптике, ювелирной промышленности. В ювелирном деле его используют для изготовления ограненных вставок и кабошонов. Цвет, игра света, наличие включений и другие характеристические особенности кристаллов кварца определяют его стоимостные показатели. Несмотря на природное разнообразие минералов кварца использование приемов облагораживания и искусственного декорирования существенно увеличивает спрос и стоимостные показатели конечного изделия [3]. Поэтому исследование процессов декорирования минералов кварцевой группы с помощью химического травления является весьма актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Известно, что кварц не подвергается заметному растворению в сильных минеральных кислотах, но легко растворяется во фтороводородной (плавиковой) кислоте. Поэтому для травления кварца применяются водные растворы различных реагентов с использованием фтороводородной кислоты или ее солей [4-5]. От состава травильного раствора и условий его применения зависит скорость и характер процесса декорирования. При этом можно выявить имеющиеся в образце дефекты

кристаллической решетки, подчеркнуть блочное строение кристалла или двойникование. В результате могут быть достигнуты неожиданные декоративные эффекты, существенно улучшающие эстетические показатели изделия.

Следует отметить, что, несмотря на всю очевидность изложенных фактов, сегодня не существует четко определенных составов растворов, используемых для травления кварца с целью его декорирования. Отсутствует также систематизированная информация об условиях ведения этого процесса и достигаемых результатах.

На первом этапе работы нами был исследован процесс травления кристаллов природного кварца, имеющих разную степень обработки поверхности, 40 %-ным водным раствором фтороводородной кислоты. Для этого были изготовлены образцы с плоскостями, шлифованными на алмазной планшайбе 250/200, 80/63, 20/14 (создающую соответствующую шероховатость поверхности) и с полированной поверхностью, которые подвергались химическому травлению в течение 72 часов при комнатной температуре и атмосферном давлении. После проведения эксперимента образцы кварца промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали для определения потери веса. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение веса образцов кварца с различной шероховатостью поверхности в ходе травления 40 %-ным водным раствором фтороводородной кислоты.

№ образца	Шлифование поверхности	Масса образца до травления (г)	Масса образца после травления (г)	Потеря массы (%)
1	250/200	1,544	1,066	31
2	80/63	1,454	0,962	33,8
3	20/14	1,304	0,794	39,1
4	Полировка	1,516	0,92	39,3

Было отмечено, что после 24 часов травления на поверхности образцов образовались фигуры в виде треугольников. Они заметно отличались друг от друга размерами и глубиной ямок. На образце, шлифованном на шайбе 250/200, треугольники получились более крупные и глубокие, чем на полированной пластине. После 48 часов ведения процесса фигуры травления на всех образцах углубились, но стали менее различимы между собой. На образце с самой высокой шероховатостью проявилось блочное строение. Оно было представлено отдельной зоной в виде вытянутого треугольника. На поверхности пластины, шлифованной на шайбе шероховатостью 20/14, появились короткие каналы травления (рис.1).

После 72 часов обработки фигуры травления выравнивались, а образовавшиеся каналы приобрели вытянутую форму (рис. 2).

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о влиянии шероховатости поверхности исследуемых образцов на характер рисунка травления. Более высокая шероховатость обрабатываемой поверхности приводит к образованию более крупных фигур травления, в то время как на поверхности меньшей шероховатости образуется менее рельефный рисунок (Таблица 2).

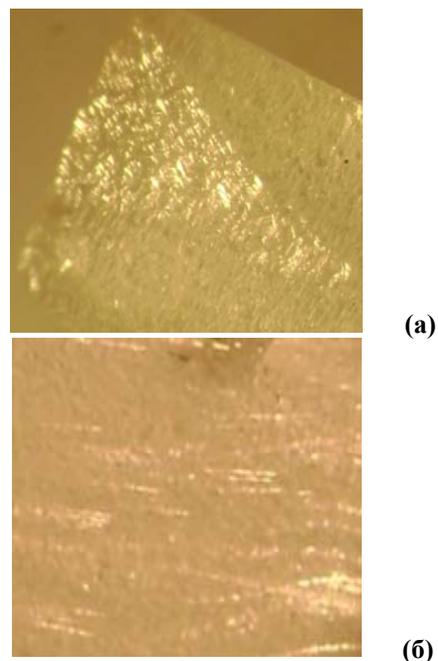


Рис. 1. Блочное строение кварца (а) и каналы (б), проявляющееся в ходе процесса травления.

Таблица 2. Результаты изменения поверхности образцов кварца в ходе травления 40 %-ным водным раствором фтороводородной кислоты.

№ образца	Шлифование поверхности	Характер протравленной поверхности (выдержка 24 часа)	Характер протравленной поверхности (выдержка 48 часов)	Характер протравленной поверхности (выдержка 72 часа)
1	250/200	Хорошо протравленная поверхность. Фигуры травления в форме вытянутых треугольников	Фигуры травления стали крупнее и глубже. Выявилось блочное строение кварца	Более четкие и глубокие фигуры травления в форме неправильных сложных пирамид
2	80/63	На поверхности заметны фигуры травления. Они меньше по размеру и не так вытянуты	Фигуры травления увеличились, приобрели более четкие очертания	На поверхности наблюдаются пирамиды сложной формы
3	20/14	Поверхность представлена мелкими фигурами травления треугольной формы	Образовались коротенькие каналы травления	Фигуры травления приобрели более крупную форму. Каналы травления немного углубились
4	Полировка	Характер травления выражен очень мелкими фигурами в виде треугольников	Треугольники стали больше по размеру и заметно углубились	Фигуры травления на поверхности стали схожи с предыдущими образцами

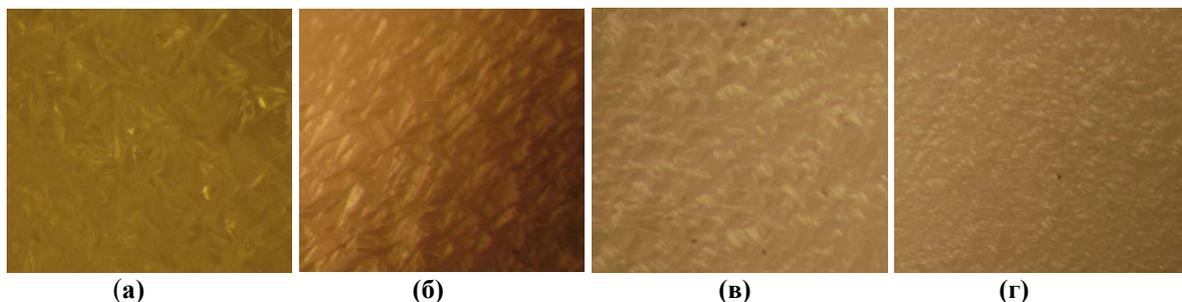


Рис. 2. Фигуры травления, полученные в результате травления во фтороводородной кислоте (40%-ный водный раствор) после 72 часов обработки: шероховатость 250/200 (а); шероховатость 80/63 (б); шероховатость 20/14 (в); полированная пластина (г).

Более длительное травление приводит к выравниванию размеров и форм образующихся фигур. В зависимости от ориентации кристалла кварца возможно получение различных фигур травления, что существенно улучшает степень декорирования.

Для выяснения влияния температуры травильного раствора на процесс декорирования образцов природного кварца были проведены эксперименты при температуре 20 °С, 40 °С, 60 °С и 80 °С. Для этого подготовленный образец помещали

При увеличении температуры потеря массы образца возрастает, т.к. быстрее идет процесс травления. При температуре 20 °С наблюдалось образование большого количества мелких

в специальный пластиковый сосуд с раствором фтороводородной кислоты и выдержали его в течении 4 часов при заданной температуре. Термостатирование травильного раствора осуществляли с помощью водяной бани, снабженной электронагревателем. Контроль температуры проводили при помощи ртутного термометра. После окончания эксперимента образцы промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали для определения потери веса. Полученные результаты представлены в таблице 3.

треугольников, а при температуре 40 °С фигуры травления были представлены в виде более крупных пирамидок. Поверхность обоих образцов оставалась матовой (рис. 4).

Таблица 3. Изменение веса образцов кварца в результате травления 40 %-ным водным раствором фтороводородной кислоты при различных температурах.

№	Температура, °С	Шлифование поверхности	Масса образца до травления, г	Масса образца после травления, г	Потеря массы, %
1	20	80/63	1,206	1,142	5,3
2	40		1,074	0,922	14,1
3	60		0,972	0,794	18,3
4	80		1,272	0,836	34,3

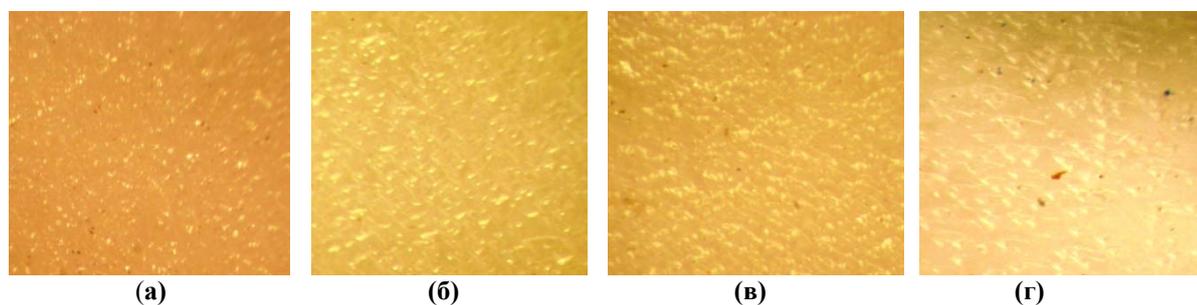


Рис. 4. Характер травления кварца 40 %-ным водным раствором фтороводородной кислоты в зависимости от температуры: 20°С (а); 40°С (б); 60°С (в); 80°С (г).

При температуре 60 °С количество образующихся фигур травления меньше, чем в предыдущих случаях, а на поверхности появляются просветы. В случае травления образца кварца при температуре 80 °С на поверхности наблюдалось образование небольшого количества треугольников, а сам образец становился прозрачным. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты исследования процесса химического травления кварца 40 %-ным водным раствором фтороводородной кислоты при различных температурах.

№ образца	Температура, °С	Характер полученной поверхности
1	20	Поверхность образца слабо протравленная, плохо просвечивающая. Фигуры травления в виде мелких треугольников. Заметны следы шлифования
2	40	На матовой плохо просвечивающей поверхности наблюдаются пирамидальные фигуры травления. Размер в отличие от предыдущего образца больше
3	60	Просвечивающая поверхность. Фигуры травления в виде треугольников
4	80	Характер травления отличается более крупным размером фигур травления. Поверхность образца прозрачная

Таким образом, процесс химического травления образцов природного кварца раствором фтороводородной кислоты ускоряется с увеличением температуры. При этом существенно изменяется характер поверхности исследуемых образцов, что приводит к различным эффектам ее декорирования.

Выводы

В результате проведенных исследований было показано, что процесс химического травления образцов природного кварца концентрированным раствором фтороводородной кислоты может быть использован для декорирования поверхности обрабатываемого материала. При этом характер получаемого рисунка зависит от качества поверхности образца и температуры травильного раствора.

Список литературы

1. Нассау К. Облагораживание драгоценных камней. Изд. 2-е. Великобритания: Оксфорд, 2012. 252 с.
2. Галанин С.И. Драгоценные камни: Свойства и обработка. Кострома: Изд-во Костром. гос. технол. унив., 2010. 195 с.
3. Ахметшин Э.А., Чердниченко А.Г. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов. Химическое крашение. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 60 с.
4. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. 492 с.
5. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2014. 736 с.

УДК 351.777.6

Портнова Н.В., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В.

НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В РОССИИ

Портнова Наталья Владимировна, студентка 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии, e-mail: hrongastrit@gmail.com;

Аверина Юлия Михайловна к.т.н., доцент каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева, председатель ОСМУСС

Меньшиков Владимир Викторович, д.т.н, профессор, заведующий каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева,

Председатель НТС Международной ассоциации производителей и потребителей ЛКМ

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

125047, Россия, Москва, Миусская пл., д.9

Проблема утилизации отходов в России. Наилучшие доступные технологии как инструмент охраны окружающей среды. Внедрение наилучших доступных технологий на примере очистки отходящих газов при сжигании отходов.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии, утилизация отходов, охрана окружающей среды.

BEST AVAILABLE TECHNOLOGY AS A SOLUTION OF THE PROBLEM OF WASTE DISPOSAL IN RUSSIA

Portnova N. V., Averina Y. M., Men'shikov V. V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The problem of waste management in Russia. Best available technologies as a tool for environmental protection.

Introduction of the best available technologies for the example of waste gas purification during waste incineration.

Keywords: best available technology, waste management, environmental protection.

Первый официальный документ Федерального уровня, в котором фигурировал термин «Наилучшие доступные технологии», был издан 9 июля 2014 года («О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации»).

Наилучшая доступная технология (НДТ) – это такая технология производства, которая направлена на максимальную производительность продукции с минимальными негативными последствиями для окружающей среды, при этом отвечая экономическим требованиям, таким как окупаемость. Такие технологии должны быть максимально приемлемы с точки зрения охраны окружающей среды от начала и до конца всего жизненного цикла предприятия, на котором эксплуатируется НДТ.

Для внедрения НДТ в России используется ряд нормативных документов: федеральных законов, приказов Минпромторга России, приказов Минприроды России, распоряжений и постановлений Правительства Российской Федерации. В 2014 году был создан профильный технический комитет по стандартизации №113 «Наилучшие доступные технологии», чьей целью является разработка стандартов нормативного управления экологической и промышленной политик при реализации НДТ.

Одной из важнейших работ комитета является разработка справочников, которые позволяют наглядно рассмотреть производственные процессы, работающие по принципам НДТ. В справочниках указана такая информация, как законодательные аспекты, подробное описание используемых производственных процессов, данные о выбросах и отходах конкретного производства, информация о НДТ, применяемых в данной области, сравнительные данные о том, насколько может сократиться число отходов при использовании представленных НДТ, а так же рассмотрена экономическая сторона вопроса при замене ранее используемой технологии на НДТ. Полезным дополнением справочников является так же и информация о находящихся в разработке НДТ по данной отрасли, что несомненно поможет составить прогноз о сроках службы конкретных НДТ и их актуальности.

В список отраслей промышленности, в которые активно вводятся НДТ, входят нефтедобывающая, энергетическая, пищевая промышленности, отрасль добычи природного газа и его переработки, переработки попутного газа, угледобывающая, химическая, целлюлозно-бумажная и другие. Комитет и дальше ведёт разработку новых справочников, которые смогут охватить объём не только производственной промышленности, но и её утилизирующей составляющей. Например, 10

октября 2017г. Росстандартом был издан новый указ об утверждении ИТС 46 "Сокращение выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ при хранении и складировании товаров (грузов)".

Одним из самых острых вопросов экологии в России является проблема утилизации и переработки отходов. Согласно исследованиям на идущий десяток лет, больше половины населённой территории страны является неудовлетворительным для проживания с точки зрения охраны окружающей среды (ОС), и способствует этому в большей мере нецелесообразное и опасное хранение мусора, который не подвергся утилизации.

Государственным решением было взять пример с международной системы борьбы с неправильным обращением с отходами. Европейский подход к

аналогичной проблеме заключается как раз в применении НДТ, внедрение которых законодательно закреплено Директивой 96/61/Е Совета ЕС от 24 сентября 1996 года «О комплексном предотвращении и контроле загрязнений» (которая впоследствии была заменена на Директиву 2008/1/ЕС, требования которой в настоящее время вошли в состав Директивы 2010/75/ЕС Европейского парламента и Совета от 24 ноября 2010 г. «О промышленных эмиссиях (комплексное предотвращение и контроль загрязнений)») (далее - Директива IPPC).

Для оценки возможности применения НДТ в области обращения с отходами первоначально необходимо рассмотреть общую схему процесса переработки отходов (рисунок 1).



Рисунок 1 – общая схема переработки отходов

На рисунке 1 приведены входы и выходы процесса переработки отходов. Разобрав схему на кусочки, можно проанализировать каждый из них в отдельности и подобрать к нему подходящую НДТ, что обеспечит комплексное улучшение переработки отходов, а следовательно – экологические показатели.

При рассмотрении входящей составляющей процесса нужно помнить о том, что не все технологии происходят за счёт электроэнергии. Реагенты – важная и объёмная доля переработки, а самые применяемые при обращении с отходами из них - это гидроксид кальция (известь), раствор гидроксида натрия (едкий натр), раствор хлорида железа, гипохлорит натрия, деэмульгатор.

К выбросам в атмосферу, оказывающим негативное воздействие на окружающую среду при обращении с отходами, относят следующие вещества:

- кислоты;
- аммиак;
- оксиды углерода;
- микробиологические организмы;
- окиси азота;

- окиси серы;
- твердые частички;
- летучие органические соединения.

Гидросфера так же является "жертвой" утилизации мусора: уже давно остро стоит проблема загрязнения воды в следствии сливания отходов в реки, которые позже впадают в более большие водоёмы, разнося вредные для ОС вещества дальше, обогащая ими почву. Цепочка негативных последствий не заканчивается, так как почва передаёт токсичные вещества растениям, растения - животным, атмосфере, человечеству в целом.

Самые распространённые загрязняющие вещества, распространяющиеся через водоёмы, это:

- соединение с хлором;
- металлы;
- органические соединения. Самым известным представителем таких загрязнителей является нефть, в состав которой входят больше тысячи индивидуальных веществ. Из-за своих вяжущих качеств разливы нефти в водоёмах представляют собой настоящую экологическую катастрофу: образуя плёнки огромной площади на поверхности водоёмов, нефть не пропускает кислород в толщу

воды, что приводит к гибели множества представителей флоры и фауны, которым необходим кислород и другие газы, входящие в состав воздуха;

- соединения азот;
- соединения фосфора.

Пример

При очистке отходящих газов, образующихся при сжигании отходов, использование указанных ниже мероприятий по отдельности или комплексно, означает, что применяемая технология может быть отнесена к наилучшей доступной (рисунок 2):

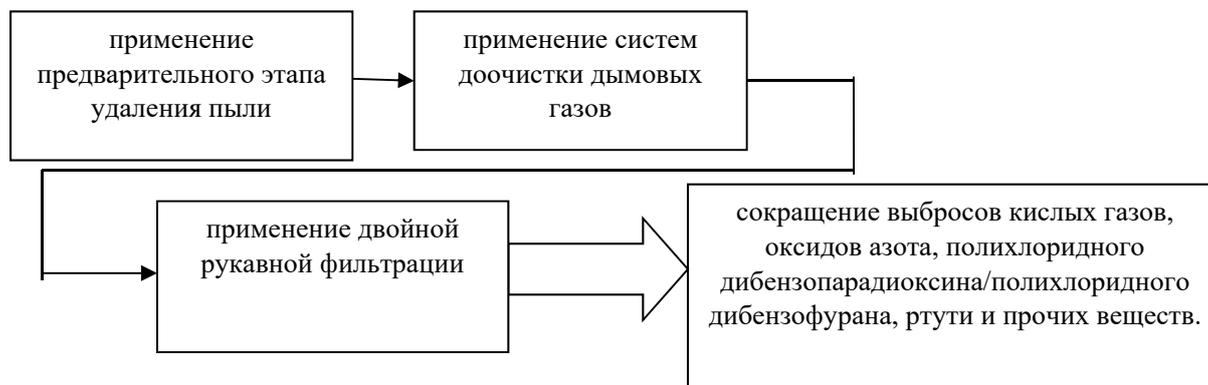


Рисунок 2. Блок-схема последовательных этапов очистки отходящих газов

В качестве примера НДТ рассмотрим мероприятие «Предварительное удаление пыли».

Пыль, как самый распространённый загрязнитель атмосферы, оказывает большую нагрузку на систему очистки воздуха, и её предварительное удаление существенно облегчит протекание дальнейших процедур газоочистки. Прежде чем применять этап "предварительное удаление пыли", нужно провести оценочный анализ процесса и критически оценить возможность размещения оборудования НДТ, а также учесть уровень энергопотребления, образования золы-уноса, возможность её извлечения, переработки, а так же других образующихся отходов.

Применение данного этапа позволит сократить выбросы отходящих газов, объём образования отходов, а так же позволит применять золу-унос как вторичный материальный ресурс.

Выводы

В двадцать первом веке, когда технологии являются неотъемлемой частью жизни, природа терпит огромные убытки от человеческой деятельности: истощение природных ресурсов, загрязнение атмосферы, гидросферы, биосферы и даже литосферы - всё это наносит необратимый ущерб окружающей среде, который бумерангом возвращается к людям. Человек - такая же часть природы, как и животные, и растения, которые не могут не ощущать на себе негативные последствия неосмотрительного и непродуманного вмешательства в окружающую среду. Падение качества жизни, что выражается в ухудшении городских экосистем, недостатке инструментов здравоохранения, социальной помощи, неудовлетворительном физическом самочувствии, что особенно сильно проявляется в больших и промышленных городах - всё это ничто иное, как

отклик на негативное воздействие, которое оказывает человек на окружающую среду. Поэтому так важно соблюдать баланс между технологическим прогрессом и экологическим благополучием. НДТ - одна из множества деталей механизма, обеспечивающего этот баланс. Перспектива использования НДТ в будущем может значительно повлиять на экологические показатели в лучшую сторону, а в совокупности с другими инструментами охраны окружающей среды достигнуть оптимальных стабильных показателей.

Список литературы

1. ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЗАКОН "О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды"
2. Наилучшие доступные технологии. Применение в различных отраслях промышленности. Сборник статей. Мезенцева О. В., Волосатова М. А. Сравнительный анализ внедрения системы выдачи комплексного (экологического, природоохранного) разрешения с применением наилучших доступных технологий в разных странах. – Москва. – 2014. – 7-23 с.
3. Наилучшие доступные технологии. Применение в различных отраслях промышленности. Сборник статей. Мезенцева, О. В., Скобелев Д. О. Внедрение наилучших доступных технологий как элемент системы комплексного предотвращения и контроля за негативным воздействием на окружающую среду. – Москва. – 2014. – 24-31 с.
4. Наилучшие доступные технологии. Применение в различных отраслях промышленности. Сборник статей. Глушкова И. И. Наилучшие доступные технологии в области обращения с отходами. – Москва. – 2014. – 112-121 с.

УДК 665.662.39

Копылова Л.Е., Голованева Н.В., Хабибова Н.З.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МЕМБРАННОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТРИПТОФАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Копылова Лариса Евгеньевна

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

125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

Факультет инженерной химии, кафедра мембранной технологии, м.н.с., к.т.н.

Голованева Надежда Викторовна

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

125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

Факультет инженерной химии, кафедра мембранной технологии, м.н.с., к.т.н.

Хабибова Наталья Замиловна

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

125047, г.Москва, Миусская пл., д.9.

Факультет инженерной химии, кафедра процессов и аппаратов химической технологии, доцент, к.т.н.

e-mail: adrianadeva@yandex.ru

Предложена энергоэффективная технология, комбинирующая процессы мембранной экстракции и коалесцентное разделение, для извлечения триптофана из разбавленных водных растворов. Исследован индуцированный механизм транспорта аминокислоты через жидкую мембрану. Определены кинетические характеристики массопереноса триптофана из исчерпываемой фазы в принимающий раствор, рассчитана эффективная толщина мембранной прослойки.

Ключевые слова: мембранная экстракция, триптофан, множественная эмульсия, контактная коалесценция, эмульсия типа «вода в масле».

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY OF THE MEMBRANE EXTRACTION OF TRIPTOPHANE FROM WATER SOLUTIONS

Kopylova Larisa Evgenievna, Golovaneva Nadezda Viktorovna, Habibova Natalia Zamilovna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

An energy-efficient technology combining membrane extraction processes and coalescence separation is proposed for the use of extraction of tryptophan from dilute aqueous solutions. The induced mechanism of amino acid transport through a liquid membrane was studied. The kinetic characteristics of mass transfer of tryptophan from the exhaust phase to the receiving solution are determined, the effective thickness of the membrane layer is calculated.

Key words: membrane extraction, tryptophan, multiple emulsion, contact coalescence, water-in-oil emulsion.

Введение

Экстрагирование с помощью жидких эмульсионных мембран является перспективной энерго- и ресурсосберегающей технологией, особенно актуальной для микробиологической и фармацевтической промышленности, где технологический процесс часто требует извлечения малого количества ценного целевого компонента из раствора. Кроме того, стоки, продуцируемые предприятиями в данных областях промышленности, существенные по объему и разнообразные по составу, также содержат ценные компоненты, извлечение которых позволило бы оптимизировать технологический процесс и минимизировать потери.

Описание технологии мембранной экстракции и коалесценции

Процесс экстракции с схематически представлен на рис 1. Органическую фазу Φ_2 , содержащую

переносчик и эмульгатор интенсивно перемешивают с принимающим водным раствором реагента Φ_3 , в результате чего формируется устойчивая обратная эмульсия. Затем эту эмульсию приводят в контакт с исчерпываемой фазой Φ_1 , содержащей целевой компонент. Формируется множественная эмульсия, в которой фаза с реагентом и фаза с целевым компонентом разделены органической фазой, содержащей переносчик. По окончании массопереноса целевого компонента из Φ_1 в Φ_3 систему необходимо подвергнуть разделению. Фаза 1 – исчерпываемая фаза – хорошо отделяется традиционными методами, такими, как, например, отстаивание. Разделение же органической фазы и принимающего водного раствора, теперь уже насыщенного целевым компонентом, представляет достаточно сложную задачу благодаря высокой устойчивости данной системы.

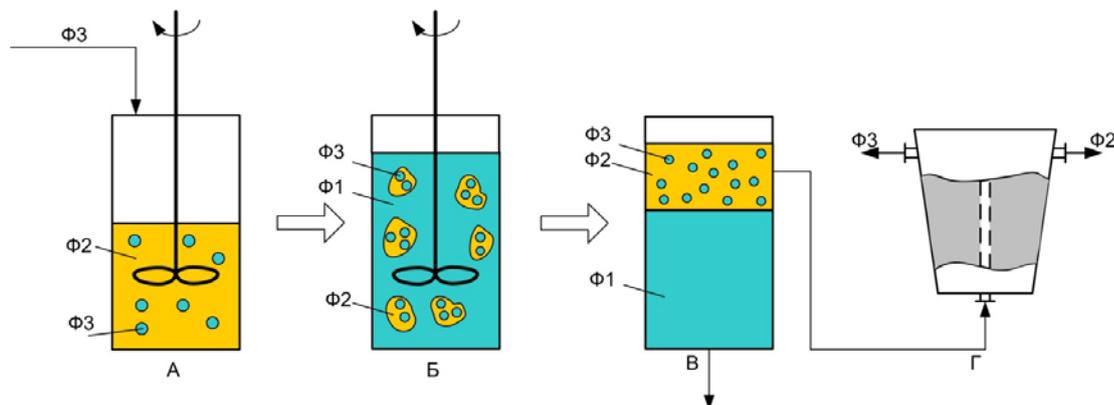


Рис. 1. Схема реализации энергосберегающей технологии извлечения целевого компонента: А – стадия приготовления экстрагирующей эмульсии; Б – стадия приготовления множественной эмульсии, формирование жидкой мембраны между исчерпываемой и принимающей фазами, реализация процесса экстракции; В – разделение множественной эмульсии, формирование устойчивой обратной эмульсии, обогащенной целевым компонентом; Г – разделение устойчивой эмульсии на коалесцирующем фильтре; Ф1 – исчерпываемая фаза, содержащая целевой компонент; Ф2 – органическая фаза – жидкая мембрана+экстрагент; Ф3 – принимающая фаза – реэкстрагент.

Для разделения данной устойчивой системы был предложен метод коалесцирующей фильтрации. Суть метода заключается в пропускании эмульсии с определенной скоростью через коалесцирующую насадку. Насадка в предлагаемом решении представляет собой нетканый волокнистый материал, изготовленный из смеси полимеров. Проходя через насадку капли эмульсии дестабилизируются благодаря увеличению частоты соударений между собой, деформации и снятию стабилизирующего действия двойного электрического слоя. Благодаря конструктивному решению фильтра в верхней части организована камера сбора масляной фазы, и отделение водной фазы.

Для экстракции триптофана из водного раствора ($\Phi 1$) в качестве экстрагента ($\Phi 2$) применялась ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Ранее в работе [1] были представлены результаты экстракции этой аминокислоты из водных растворов с помощью Д2ЭГФК в двухфазных неэмульсионных системах.

В качестве переносчика экстрагента, т.е. самой жидкой мембраны, выступала органическая фаза – вакуумное масло ВМ-5 ($\Phi 2$). Вакуумное масло ВМ-5 является доступным дешевым реагентом.

Для получения устойчивой обратной эмульсии применялся хостацерин ДГО.

В общем виде схему экстракции триптофана с переносчиком можно представить схемой, приведенной на рисунке 2.

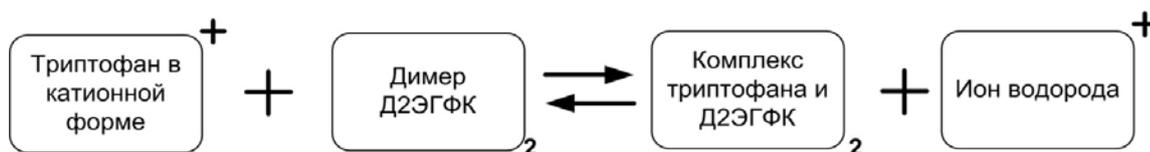


Рис. 2. Схема экстракции с катионным обменом.

В качестве реэкстрагента ($\Phi 3$) применялись растворы соляной кислоты различной концентрации.

Основными требованиями к жидким мембранам применительно к экстракции во множественной эмульсии являются, помимо их доступности и дешевизны, высокая селективность и достаточная скорость установления равновесия в системе. Определить эти параметры можно рассчитав кинетику мембранной экстракции.

Расчет кинетики мембранной экстракции триптофана из водных растворов

Для расчета кинетики переноса триптофана из водного раствора через жидкую мембрану во внутреннюю часть эмульсионной глобулы выберем один из экспериментов, представленных в работе [1]. Примем следующие условия и допущения:

- концентрация триптофана в исходном водном растворе 1 г/л (4,9 ммоль/л);

- соотношение водного раствора триптофана ($\Phi 1$) и экстрагирующей эмульсии ($\Phi 2+\Phi 3$) – 90:10 (% об.);
- состав экстрагирующей эмульсии ВМ-5/Д2ЭГФК/ДГО – 80/10/10 % об.;
- доля внутренней фазы в эмульсии $\phi=0,7$;
- концентрация реэкстрагента – 2,5 Н;
- температура $T=20^{\circ}\text{C}$.

Процесс мембранной экстракции описывается следующими параметрами:

j – удельный поток триптофана через поверхность жидкой мембраны, моль/мин·м²;

δ – эффективная толщина жидкой мембраны, м;

β – диффузионная проницаемость жидкой мембраны, м/с;

K_3 – константа экстракционного равновесия, мин⁻¹.

Удельный поток триптофана через жидкую мембрану можно описать уравнением (1):

$$j = \frac{dc}{d\tau} \cdot \frac{V}{F}, \quad (1)$$

где V – объем исчерпываемой фазы, м³;

F – межфазная поверхность контакта между внешней фазой и экстрагирующей эмульсией, м².

Оценить поверхность контакта можно по следующим соотношениям (2, 3):

$$F = F_i \cdot n_i, \quad (2)$$

$$F_i = 4\pi r^2, \quad (3)$$

где F_i – площадь поверхности одной эмульсионной глобулы, м²;

n_i – количество глобул в эмульсии.

Оно оценивается по соотношению (4):

$$n_{гл} = \frac{V_{эм}}{V_{гл}}, \quad (4)$$

где $V_{эм}$ – объем экстрагирующей эмульсии, м³;

$V_{гл} = \frac{4}{3}\pi r_{гл}^3$ – объем одной эмульсионной глобулы, м³. При радиусе глобулы в 2 мм [2] ее объем составит $3,35 \cdot 10^{-8}$ м³.

Тогда количество глобул в эмульсии ~ 300 штук.

Таким образом, межфазная поверхность контакта между внешней фазой, содержащей триптофан, и жидкой мембраной при данных условиях составит:

$$F = F_i \cdot n_i = \frac{4\pi r_i^2 V_{эм}}{\frac{4}{3}\pi r_i^3} = \frac{3V_{эм}}{r_i} = \frac{3 \cdot 10 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-3}} = 0,015 \text{ м}^2 = 150 \text{ см}^2$$

Эффективную толщину жидкой мембраны δ можно оценить исходя из размера глобул эмульсии d и объемной доли внутренней фазы эмульсии φ по уравнению (5):

$$\delta = \frac{(1-\varphi)d_{ср}}{6\varphi}, \quad (5).$$

При $d = 4$ мм толщина мембраны составит $\delta = \frac{(1-0,7) \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 0,7} = 0,000285714 \text{ м} \approx 286 \text{ мкм}$.

Диффузионная проницаемость эмульсионной мембраны определяется отношением (6):

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии триптофана в мембране, м²/с.

Коэффициент диффузии триптофана в жидкой мембране рассчитываем по формуле Вильке-Ченга (7):

$$D = 1,17 \cdot 10^{-16} \frac{(\psi M)^{0,5} T}{\mu V_a^{0,6}}, \quad (7)$$

где T – температура, при которой проводилась экстракция, К;

ψ – параметр ассоциации жидкой мембраны, принимаем $\psi=1,0$;

M – молекулярная масса жидкой мембраны (рассчитывается из принципа аддитивности), г/моль;

V_a – мольный объем триптофана в жидкой мембране, м³/моль, (рассчитывается по методу Ле Ба);

μ – кинематическая вязкость растворителя – жидкой мембраны, м²/с.

$$D = 1,17 \cdot 10^{-16} \frac{(1 \cdot 409,5)^{0,5} \cdot 293}{0,264 \cdot 1,234^{0,6}} = 2,33 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Тогда диффузионная проницаемость данной жидкой мембраны будет равна:

$$\beta = \frac{2,33 \cdot 10^{-12}}{286 \cdot 10^{-6}} = 8,15 \cdot 10^{-9} \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Для оценки удельного диффузионного потока через жидкую мембрану обратимся к данным кинетики экстракции (рис. 3).

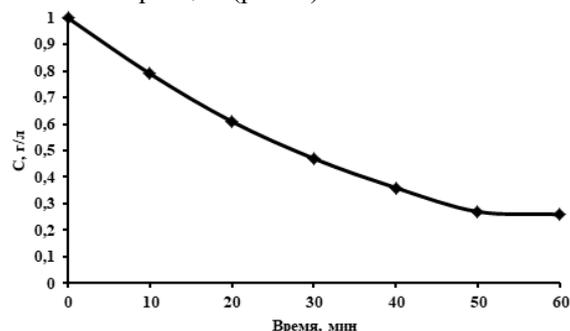


Рис. 3. Кинетика экстракции триптофана в рассматриваемых условиях.

Изменение концентрации триптофана в исчерпываемом растворе со временем можно оценить исходя из выражения (8):

$$\frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{(c_0 - c_k)}{(\tau_0 - \tau_k)} = \frac{(1 - 0,26)}{60} = 0,0124 \text{ г/мин} = 6,039 \cdot 10^{-5} \text{ моль/мин}$$

Тогда удельный диффузионный поток триптофана через мембрану равен:

$$j = \frac{6,039 \cdot 10^{-5} \cdot 90 \cdot 10^{-6}}{0,015} = 3,62 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{мин}}$$

Можно заключить, что формируемая в данных условиях жидкая мембрана достаточно устойчива для обеспечения процесса экстракции и обладает достаточной проницаемостью и селективностью. Однако при этом толщина пленки жидкой мембраны такова, что обработка эмульсии на коалесцирующем фильтре позволяет снять стабилизирующее действие и разделить эмульсию на фазы.

Вывод

Предложенная технология реализации процесса жидкофазной экстракции и коалесцирующей фильтрации на примере извлечения триптофана из водных растворов может позволить решить две технологические «задачи» – формирование устойчивой обратной эмульсии из доступных дешевых реагентов, обеспечивающей транспорт целевого компонента из исчерпываемой фазы в принимающий раствор, и дальнейшее ее разделение безреагентным методом коалесцирующей фильтрации. Сочетание данных процессов может обеспечить достижение высокой степени извлечения триптофана при минимальном формировании вторичных стоков, что позволяет отнести предлагаемую технологию к ресурсо- и энергосберегающим.

Список литературы

1. Копылова Л.Е., Хабибова Н.З. Мембранная экстракция, как перспективная технология извлечения ценных компонентов // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 2 (171). – С. 26-27.
2. Тихомиров В.К. Пенны. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия. – 1975. – 266 с.
3. Аванесян В.Г. Реологические особенности эмульсионных смесей. М., Недра. – 1980. – 116 с.

УДК 339.138:628.477.6

Ахметова В.Н., Барабанщикова Е.А., Аверина Ю.М.

КОНТРОЛЛИНГ НА МАЛЫХ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Ахметова Венера Нургалиевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Инженерной химии

e-mail: veneraakhmetova9@mail.ru

Барабанщикова Екатерина Александровна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Инженерной химии
Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Контроллинг является важным процессом в инновационной деятельности. При помощи контроллинга инноваций достигается наибольшая эффективность инновационной деятельности при наименьших рисках. Функцией контроллинга является ориентирование процесса управления предприятием на достижение всех целей, которые были поставленного компанией.

Ключевые слова: контроллинг, анализ предприятия, стратегический и оперативный контроллинг, инновация, инновационная деятельность.

CONTROLLING IN SMALL INNOVATIVE ENTERPRISES

Akhmetova Venera Nurgalieвна, Barabanshikova Ekaterina Alexandrovna, Averina Yu. M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Controlling is an important process in innovation. With the help of controlling of innovation is most effective innovative activities with the least risks. Function of controlling is the orientation of enterprise management process to achieve all the goals that were set by the company

Keywords: controlling, enterprise analysis, strategic and operational controlling, innovation, innovation.

Малые инновационные компании – это компании, которые соответствуют законодательной формулировке малого предприятия. Инновационная деятельность является важнейшим видом функционирования этих компаний. При внедрении инновационной деятельности выполняется ряд работ и предоставляются услуги направленные на формирование и организацию предприятия с существенно новыми потребительскими свойствами услуг. Причины неудач при введении инноваций в компанию является отсутствие экономической эффективности. По этой причине контроллинг является важным процессом в инновационной деятельности. При помощи контроллинга инноваций достигается наибольшая эффективность инновационной деятельности при наименьших рисках.

Функцией контроллинга является ориентирование процесса управления предприятием на достижение всех целей, которые были поставлены владельцем.

В большинстве случаев, задачи компании создают последовательную цепочку действий, при котором самая крупная задача делится на множество мелких пунктов:

- конкретные задачи для развития компании.
- миссия бизнеса (основная цель);
- стратегические цели;
- тактические цели;

Из вышесказанного можно заключить, что контроллинг является неотъемлемой частью управления предприятием. Современный менеджмент делит предприятие на две категории:

оперативные и стратегические. Контроллинг дает возможность непрерывно выполнять контроль, как за стратегическими, так и за оперативными целями компании.

Далее мы рассмотрим эти две категории подробнее.

А. СТРАТЕГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЛИНГ

Итак, первая категория — стратегический контроллинг. Он несет ответственность за реализацию долгосрочных целей, а также за выживаемость предприятия. Основные направления анализа стратегического контроллинга можно разделить на следующие виды:

1. анализ внешней и внутренней среды;
2. анализ конкурентоспособности;
3. анализ ключевых факторов успеха (определяется успехом в отрасли среди конкурентов);
4. формирование портфеля стратегий;
5. анализ стратегических планов и подконтрольных показателей деятельности;
6. анализ цепочки ценностей(подробное изучение деятельности компании);
7. анализ стратегического позиционирования (придание товару ценности в глазах потребителей);
8. анализ затратообразующих факторов (способность компании успешно функционировать затратами).

Также мы рассмотрим наиболее распространенные принципы управления:

1. Матричные аналитические инструменты;
2. Анализ сильных и слабых сторон;
3. Принципы управления спросом и предложением;

4. Принципы финансовой оценки стратегических планов;
5. Разработка сценариев (включает в себя прогноз состояния организации);
6. Функционально-стоимостной анализ;
7. Стратегическое управление затратами.

Б. ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЛИНГ.

Основной задачей является – достижение целей, поставленных руководителем, при этом обеспечивая информационную и инструментальную поддержки. Так же контроль выявляет и устраняет текущие проблемы; мотивирует сотрудников.

Оперативный контроллинг направлен на краткосрочный результат, контролируя такие показатели как: уровни рентабельности и ликвидности, производительность и прибыль.

Основные анализы оперативного контроллинга:

- ABC – анализ (сравнение величины в стоимостном и натуральном выражении, применяя в производстве и сбыте, а так же техническо-материальном обеспечении);
- анализ объема заказов, улучшение его значений;
- расчет результата производства на краткосрочный период;
- анализ финансового показателя деятельности;
- бюджетирование;
- анализ соотношения затраты-объем-прибыль;
- анализ областей сбыта (сильные и слабые стороны компании выявляются лучше);
- XYZ-анализ (оптимальное решение при закупке).

Основные отличия стратегического и оперативного контроллинга:

- стратегический направлен на развитие будущего, а оперативный «смотрит» в настоящее;
- оперативный направлен на конкретный результат, а стратегический на потенциал;
- в стратегическом контроллинге важен самоконтроль, а в оперативной сфере внешний.

На практике оба контроллинга тесно взаимодействуют друг с другом. Стратегический контроллинг выявляет основные цели и задачи для оперативного.

Контроллинг необходим для функционирования предприятия. Руководителям он предоставляет уже проанализированную информацию, которая необходима для принятия решений и устранения возникающих проблем. Контроллинг позволяет в общем посмотреть на деятельность предприятия во все промежутки времени, а так же с его помощью перевести управление предприятием на новый уровень.

Список литературы

1. Данилочкина Н. Г., Чернер Н. В. Контроллинг: Учебное пособие. — 2-е изд., доп. // Доброе слово, 2009.
2. Галимов И. А., Валитова Э. Ф. Контроллинг в инновационной деятельности предприятия // Молодой ученый. — 2014. — №21. — С. 290-291.
3. Статистика науки и инноваций // Под ред. Л. М. Гохберга. М.: Центр исследований и статистики науки, 2011. С. 30–31.
4. Контроллинг: учебное пособие / Т.Ю. Теплякова. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. - 143 с.

УДК 667.6

Филатова Н.М., Уваров Б.А., Апанович Н.А., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.С.

ИННОВАЦИОННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ЛАКИ И ЭМАЛИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Филатова Наталия Михайловна инженер-технолог ОАО «Котласский химический завод», Россия, Москва
Уваров Борис Андреевич к.х.н., директор по научной работе ОАО «Котласский химический завод», Россия, Москва

Апанович Николай Алексеевич к.х.н, главный специалист кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Максимова Елена Юрьевна, заведующая лабораторией кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: maksimovalkm@yandex.ru;

Алексеенко Антон Владимирович, инженер 1 категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

Павлов Александр Валерьевич, техник 1 категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

ОАО «Котласский химический завод», 127106, Москва, Россия, Москва, ул. Гостиничная, д.9, корпус 4

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия, Миусская пл., д.9

* e-mail: kuzuza-333@mail.ru; ** apanovichn@mail.ru

Рассмотрены пути замены лакокрасочных материалов для защиты консервной тары, содержащих бисфенол А и его производные. На основе полиэфирных смол различной молекулярной массы разработаны рецептуры лаков и эмалей для покрытия внутренней и внешней поверхностей металлических банок и крышек.

Ключевые слова: металлическая консервная тара, полиэфирные смолы, консервные лаки и эмали.

POLYESTER VARNISHES AND ENAMEL FOR PROTECT THE INTERNAL SURFACE OF THE METAL CANNING CONTAINER

Filatova N.M., Uvarov B.A., Apanovich N.A., Maksimova E.Yu., Alekseenko A.V., Pavlov A.V.
Kotlass's chemistry factory, Moscow, Russia.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

There were considered the ways of replace lacquer materials for protecting of canning containers, which consists of bisphenol A and its derivatives. Also there were elaborated the recipes of varnishes and enamels for can-coating and coil-coating of metal cans an lids, on the basis of polyester resin with various molecular weight.

Key words: can coating, metal tin containers, polyester resin, canning varnishes and enamels.

Для покрытия внутренней поверхности металлической консервной тары наиболее часто используются лакокрасочные материалы (ЛКМ) на основе эпоксидных смол. Такие материалы позволяют получать покрытия с хорошей адгезией к металлическим подложкам, достаточной химической стойкостью, и эластичностью. Однако бисфенол А (ВРА), составляющий основу эпоксидных смол, может мигрировать из лакокрасочных покрытий в пищевые продукты и напитки, оказывая негативное влияние на организм человека. В большинстве стран резко ограничена лимитирующая удельная миграция бисфенола А (0,6 мг/кг пищевой продукции), а для упаковки под детское питание материалы, содержащие бисфенол А и его производные полностью исключены [1]. Вследствие этого, разработка новых ЛКМ, позволяющих получать покрытия с пониженной миграцией этих веществ или их полное исключение, представляется достаточно актуальной.

Компания «SpecialChem» [2] в феврале 2014 г. провела опрос среди специалистов в области разработки лакокрасочных материалов о возможных

пути замены в ЛКМ эпоксидных смол на основе бисфенола А. 36,2% исследователей в качестве приоритетного направления назвали модификацию эпоксидных смол путем замены бис-фенола А на другие бисфенолы, например, F и C или на различные диглицидиловые эфиры, такие как: резорцин диглицидиловый эфир, 1,4-циклогександиметанол диглицидиловый эфир, неопентилгликоль диглицидиловый эфир, 2-метил-1,3-пропанол диглицидиловый эфир и бис-эпоксид, полученный из 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандиола. Это позволяет сохранить отработанную технологию использования традиционных эпоксидных композиций. К недостаткам этого направления можно отнести сведения о токсичности бисфенолов F и C [3] и ограниченную доступность упомянутых диглицидиловых эфиров.

За разработку консервных лакокрасочных материалов на основе полиэфирных смол высказалось 28,7% исследователей. При использовании полиэфиров в качестве основного связующего возникают широкие возможности в

области конструирования материалов с необходимыми свойствами [4].

20,5% исследователей высказалось за разработку лакокрасочных материалов на основе полиуретанов. Полиуретановые материалы позволяют получать покрытия с хорошими декоративными свойствами. При использовании полиуретановых материалов существует две основные проблемы – их высокая стоимость и токсичность диизоцианатов. Один из способов минимизации этих проблем состоит в объединении химических свойств полиуретанов с химическими свойствами полиэфиров. Сочетание преимуществ этих двух классов соединений позволит минимизировать количество диизоцианата, используемого в смоле.

14,7% специалистов отдали предпочтение разработке лакокрасочных материалов на основе фенольных смол. Фенольные смолы, как основа лакокрасочных композиций в чистом виде практически не используются в консервных ЛКМ. Они, как правило, используются как отвердители в сочетании с эпоксидными смолами или с полиэфирами. Поэтому, данное направление, по-видимому, следует отнести к первым двум.

Наиболее перспективным направлением в создании экологически безопасных покрытий, на наш, взгляд, является разработка материалов на основе полиэфирных смол. В качестве отверждающих агентов полиэфирных смол обычно используют фенольные смолы, аминосмолы и диизоцианаты. Полиэфир-фенольные композиции, вероятно, будут обладать достаточной химической стойкостью и гибкостью. Отверждение полиэфиров фенольными смолами формально близко к отверждению композиций на основе эпоксидных смол с молекулярной массой 2500-4000. К недостатку таких лакокрасочных материалов следует отнести возможное присутствие остаточных фенолов или их производных, близких по структуре к бисфенолу F. Такого недостатка, очевидно, лишены полиэфир-аминные композиции.

В данной работе исследовано влияние состава, молекулярной массы и функциональности полиэфирных и аминно- смол на свойства покрытий по белой луженой жести. Толщина лаковых покрытий 6-8 г/м², эмалевых – 12-15 г/м². Сушка: 10 – 15 мин при температуре 190 – 210⁰С. Механические свойства покрытий оценивались по стойкости к удару, способности к штамповке крышек СКО 1-82, стаканчиков с коэффициентом вытяжки 0,6 и к вальцовке (зиговка пластинок - аналог банки Бондюэль под горошек). Химическая стойкость оценивалась по стойкости к стерилизации в автоклаве марки ВК-30 при температуре 120⁰С в

течение 1 часа в модельных средах. Смолы, использованные в данной работе, полиэферы – Allnex (Duroftal PE 6160, Duroftal VPE 6104, Duroftal PE 6607), DSM (Uralac SN 852, Uralac SN 976), Evonic (Dynapol L 912, Dynapol L 952, Dynapol L 651, Dynapol LH 815-05, Dynapol LH 818-05, Dynapol LH 818-02, Dynapol LH 826-05/A), собственные рецептуры на основе двухосновных кислот: фталевых, адипиновой; фталевого и тримелитового ангидридов; гликолей и многоосновных спиртов; аминосмолы: Allnex (Cymel 303, Cymel 1123, Cymel 5010, Cymel 659), BASF (Luwipal B 017), Ineos Melamines (Maprenal MF 980, Maprenal MF 984) и отечественные смолы К-421-02, К-411-02 и др. [5]; и катализаторы: фосфорная кислота, а также различные производные бензолсульфокислот: R-C₆H₄-SO₃H, где R – CH₃ или смесь изомеров C₁₀-C₁₃.

При разработке рецептур учитывались найденные закономерности изменения свойств полиэфирных смол от состава. Так увеличение количества линейных компонентов (адипиновая кислота, гександиол) улучшает гибкость, но несколько ухудшает химическую стойкость покрытий. Увеличение доли тере- и изо- фталевых кислот в рецептуре приводит к существенному увеличению вязкости. Частичная замена этих кислот на фталевый ангидрид приводит к уменьшению вязкости растворов смол и лакокрасочных материалов на их основе.

При использовании полиэфиров с молекулярной массой 1500-6000 были получены покрытия с хорошими декоративными свойствами, высокой адгезией к металлическим подложкам, эластичностью и стойкостью к стерилизации в питьевой и дистиллированной водах (см. табл. 1, столб.2, 3). Такие покрытия могут быть использованы для защиты внешней поверхности консервной тары и под литографическую печать (см. табл. 2, стр. 2, 3). Химически стойкие покрытия удалось получить при использовании полиэфирных смол с молекулярной массой более 15000 (см. табл.1, столб. 4, 5, 6 и табл.2 стр. 3, 4, 5).

Наилучшие результаты получены при использовании отвердителя в комбинации бензогуанаминовых смол с различным содержанием и природой алкоксильных групп.

Лучшими катализаторами оказались производные бензолсульфокислот блокированные третичным амином.

Свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе приведены в табл. 1.

Стойкость лакокрасочных материалов при стерилизации в модельных средах представлены в табл. 2.

Таблица 1. Свойства лакокрасочных материалов

Наименование показателей	ПЭ-5350 белая	Лак ПЭ- 1350	ПЭ-5354 белая	ПЭ-5155 серебристая	Лак ПЭ- 1354
1. Внешний вид пленки	Белая, глянцевая	Бесцветная, глянцевая	Белая, глянцевая	Глянцевая, серебристая	Бесцветная, глянцевая
2. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0 ± 0,5) °С, с	120 ± 30	160 ± 30	170 ± 50	100 ± 50	100 ± 30
3. Массовая доля нелетучих веществ, %	60 ± 3	50 ± 3	52 ± 3	40 ± 3	35 ± 2
4. Условия сушки: температура, °С; время, мин.	190 ± 2 12	190 ± 2 12	210 ± 2 10	210 ± 2 10	210 ± 2 10
5. Адгезия пленки эмали до и после стерилизации, балл, не менее	1 ₁	1 ₁	1 ₁	1 ₁	1 ₁
6. Прочность при ударе, в см, не менее (прибор типа У-1)	100	100	100	100	100
7. T- bend	5	5	2	2	2

Таблица 2. Лаки и эмали для защиты металлической консервной тары, выпускаемые на ОАО «КХЗ»

№ п/п	Марки	Технические условия	Стерилизации в модельных средах 1,2,3,4,5,6,7,8,9*, без изменения	Применение
1	Эмаль ПЭ-5350 белая	2312-056-00205423-2007	1,2 без изменения	Внешняя сторона, грунт- эмаль под литографию
2	Лак ПЭ-1350	2311-057-00205423-2007	1,2 без изменения	Покровный лак для литографированных жести или алюминия
3	Эмаль ПЭ-5354 белая	2312-132-00205423-2014	1,2,3,4,5,6,8 без изменения, 7,9 слабая шероховатость	Внутренняя поверхность
4	Эмаль ПЭ-5155 серебристая	2312-133-00205423-2014	1,2,3,4,5,6,8 без изменения 7,9 слабая шероховатость	
5	Лак ПЭ-1354	2311-134-00205423-2014	1,2,3,4,6,8 без изменения 7,9 слабая шероховатость 5 почернение	Защитный лак для внутренней поверхности

* Модельные среды: 1 – дистиллированная вода; 2 – питьевая вода; 3 – 3% раствор хлорида натрия; 4 – 2% хлорида натрия + 0,5% раствор уксусной кислоты; 5 – белковая жидкость № 1; 6 – белковая жидкость № 2; 7 – 0,3% раствор молочной кислоты; 8 – 2% раствор винной кислоты; 9 – 3% раствор уксусной кислоты.

Таким образом, разработанные материалы обладают хорошей химической стойкостью практически во всех модельных средах и могут быть использованы для консервирования широкого спектра материалов: мясных, мясорастительных, рыбных, натуральных белковосодержащих продуктов, включая продукты детского питания. Эти материалы могут применяться как самостоятельно, так и в многослойных комплексных покрытиях. Лакокрасочные материалы, представленные в табл. 2 выпускаются на ОАО «Котласский химический завод».

Список литературы

1. Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs: Part I –

Exposure assessment. EFSA Journal 2015; 13 (1):3978, pp. doi:10.2903/j.efsa.2015.3978.

2. URL: <http://www.mir-lkm.ru>

3. Soria Eladak, M.Sc., Tiphany Grisin. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. Fertil Steril. 2015 Jan; 103(1):11-21. doi:10.1016/j.fertnstert.2014.11.005. Epub 2014 Dec 2.

4. Пот У. Полиэферы и алкидные смолы. - М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. - 232 с.

5. Wiley/Sita Series in Surface Coating Technology, v.5, part 2, Henk van Dijk. "The Chemistry and Application of Amino Crosslinking Agents of Aminoplasts", p. 96 – 109.

УДК 543.48

Павлов С.А., Максимова Е.Ю., Павлов А.С., Алексеенко А.В.

ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНЫХ КОМПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД**Павлов Сергей Алексеевич**, д.х.н., профессор кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Павлов Алексей Сергеевич**, инженер первой категории кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева;**Максимова Елена Юрьевна**, заведующая лабораторией кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: maksimovalkm@yandex.ru;**Алексеенко Антон Владимирович**, инженер первой категории кафедры ЛКМ РХТУ им. Д.И. Менделеева; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Мнусская площадь, д. 9

Рассмотрена возможность использования новых коллоидных полупроводниковых материалов на основе CdSe/CdS/ZnS (квантовые точки) для создания высокочувствительных биосенсоров для анализа газовых и жидких биологических сред. Для создания чувствительного элемента предлагается использовать особую измерительную ячейку, представляющую собой компланарный конденсатор. Рассмотрена взаимосвязь между геометрическими параметрами планарной структуры, толщиной чувствительного слоя и его, наблюдаемыми, электрофизическими характеристиками. Впервые обнаружено изменение диэлектрических свойств квантовых точек в процессе их фотолюминесценции.

Ключевые слова: квантовые точки, биосенсор, компланарный конденсатор, фотолюминесценция.

THE APPLICATION OF A CAPACITIVE COPLANAR STRUCTURES FOR OPTICAL SENSORS FOR GAS AND LIQUID ENVIRONMENTS BIOLOGICAL SOLUTIONS

Pavlov S.A., Maksimova E.Y., Pavlov A.S., Alekseenko A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Possibility of use of the new colloidal semiconductor materials based on CdSe/CdS/ZnS (quantum dots) to create highly sensitive biosensors for the analysis of gas and liquid biological solutions. To build the sensing element is proposed to use a special measuring cell, which is a coplanar capacitor. Examined the relationship between the geometric parameters of the planar structure, the thickness of the sensitive layer and its observable, physical characteristics. For the first time discovered the change in the dielectric properties of quantum dots in the course of their photoluminescence.

Keywords: polymer nanocomposites, heterogeneous mixtures, optical properties.

Одной из наиболее интересных и актуальных задач создания современных химических биосенсоров, в последнее время, является разработка оптических люминесцентных сенсоров на основе новых полупроводниковых материалов CdSe/CdS/ZnS (т.н. «квантовые точки») [1]. Главной особенностью этих материалов является наличие уникальных электрических и физико-оптических свойств, позволяющих использовать их в качестве люминесцентных датчиков различных веществ в газовых и жидких средах. В силу особенностей структуры использованных полупроводниковых материалов, наряду с сильными изменениями спектров люминесценции под воздействием окружающей среды, имеет место существенное изменение их электрических (в частности, диэлектрических) свойств.

Для получения чувствительного элемента представляется целесообразным введение квантовых точек в полимерные или пористые неорганические матрицы с последующим помещением их в измерительную ячейку конденсаторного типа, позволяющую измерять как их электропроводность, так и диэлектрические свойства. Принципиальным обстоятельством, здесь, является то, что чувствительный слой должен быть доступен для

внешних воздействий, таких как контакт с анализируемой средой и сохранять возможность облучения возбуждающим фотолюминесценцию излучением. В качестве источника такого излучения, может быть использован светодиод или лазер с необходимой длиной волны. Важно отметить, что это не может быть достигнуто в ячейке с традиционным расположением электродов в виде плоского конденсатора. Для этого целесообразно использовать ячейку в виде компланарного конденсатора с расположением электродов в одной плоскости.

Начальная емкость такой компланарной структуры может быть определена с помощью методов конформных отображений [2], позволяющих преобразовать компланарную структуру в традиционный плоский конденсатор, что существенно упрощает определение емкости такой ячейки - C:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon K(k') / 2K(k), \quad k = \sqrt{1 - k'^2},$$

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta}},$$

где $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода,

k – модуль эллиптического интеграла:

$$k = \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\pi S}{4h}\right)}{\operatorname{th}\left(\frac{\pi l}{4h}\right)}$$

$\varepsilon_0, \varepsilon$ - диэлектрическая проницаемость вакуума и среды.

Далее, в качестве примера, представим простейшую планарную встречно-штырьевую структуру (ВШС), как это показано на рисунке 1.

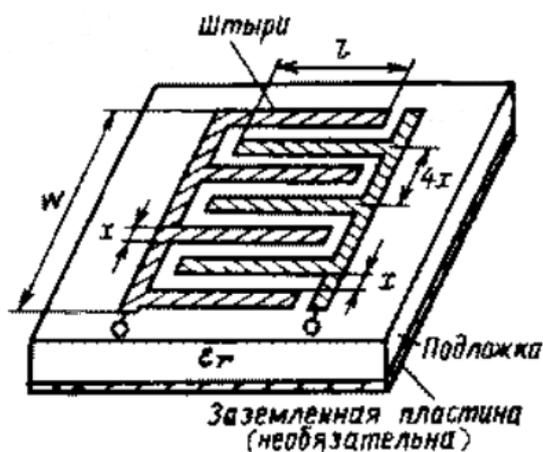


Рис.1. Схема принципиального устройства планарной встречно-штырьевой (ВШС) измерительной ячейки.

Здесь следует применить метод частичных емкостей, состоящий в гипотетическом разделении чувствительных слоев сенсора на «простые» с однородным заполнением [3,4]. Положим, что C_1 – это емкость планарной структуры на воздухе, C_2 - чувствительный слой, C_3 – инертная подложка. Соответственно, емкость чувствительного слоя определится как

$$k_2 = \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\pi S}{4h_2}\right)}{\operatorname{th}\left(\frac{\pi l}{4h_2}\right)}; C_2 = 0,5\varepsilon_0\varepsilon_2^*F(k_2)w;$$

емкость инертной подложки:

$$k_3 = \frac{\operatorname{th}\left(\frac{\pi S}{4(h_3 + h_2)}\right)}{\operatorname{th}\left(\frac{\pi l}{4(h_3 + h_2)}\right)}; C_3 = 0,5\varepsilon_0\varepsilon_3^*F(k_3)w;$$

ёмкость зазора через воздух:

$$k_1 = \frac{S}{l}; C_1 = \varepsilon_0F(k_1)w;$$

где, w – эффективная ширина планарных пластин.

Путем разложения по малому параметру, могут быть получены следующие расчетные формулы [5]:

$$C_1 = \varepsilon_0 \frac{2}{\pi} \ln\left(4 \frac{l}{S}\right) w, \quad C_2 = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{\frac{S}{h_2} + \frac{4}{\pi} \ln 2} w,$$

$$C_3 = \varepsilon_0(\varepsilon_3 - 1) \frac{1}{\pi} \ln\left(16 \frac{h_3 - h_2}{\pi S}\right);$$

На рисунке 2 приводится распределение эквипотенциальных линий поля в ВШС, рассчитанное по программе ELCUT.

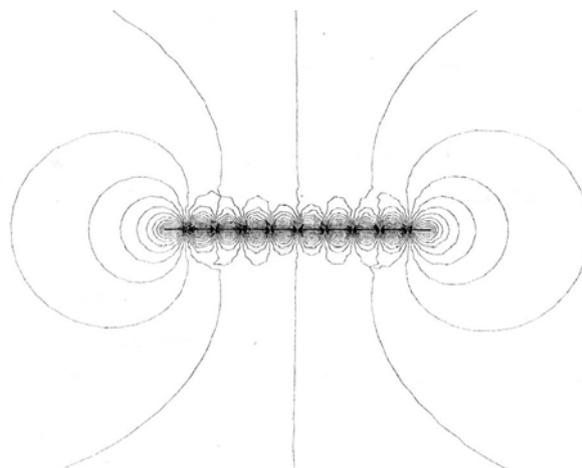


Рис.2. Структура поля в ячейке типа ВШС, составленной из 10 электродов шириной 1 мм с зазором 0,5 мм.

Емкость такой ячейки составляет $3,5 \cdot 10^{-12}$ пФ. Введение диэлектрического слоя с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon > 1$, увеличивает ёмкость конденсатора, но, не в ε раз, как в плоском конденсаторе. Зависимость емкости от толщины подложки была проверена путем численного расчета по программе ELCUT. Диэлектрическую проницаемость подложки полагали равной 5, ширину пластины $L = 1$ мм, величину зазора $d = 0,5$ мм, число полос $n = 10$. Толщину подложки h варьировали от 0,1 мм до 5 мм. Результаты расчетов приведены на Рис.3, по представленным на нем графикам, видно, что величина ёмкости C растет до значения h , примерно равного 0,5-1 мм, после чего, изменение емкости прекращается.

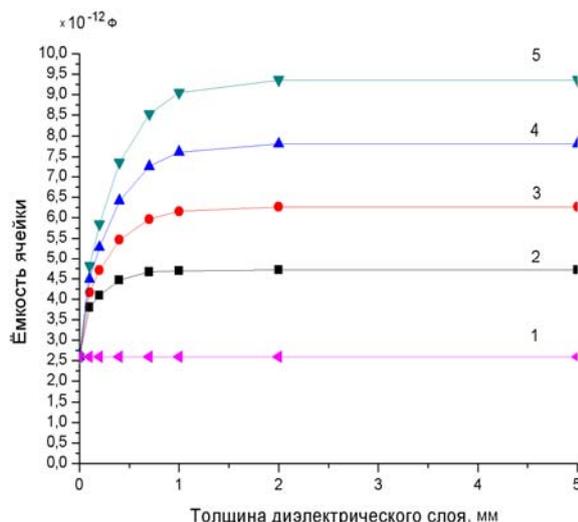


Рис.3. Зависимость емкости измерительной ячейки в виде планарного конденсатора от толщины диэлектрической подложки для различных значений относительной диэлектрической проницаемости: 1) $\varepsilon = 1$; 2) $\varepsilon = 2$; 3) $\varepsilon = 3$; 4) $\varepsilon = 4$; 5) $\varepsilon = 5$.

Эти результаты представляются важными для практического применения подобного типа ячеек. При использовании тонких нанесенных пленок, результат измерения комплексного сопротивления будет зависеть как от значения ε , так и от толщины пленки. Что следует учитывать при проведении абсолютных измерений. При больших значениях толщины нанесенной пленки, емкость зависит только от ε , причем практически линейно.

Проведенное рассмотрение взаимосвязи электрических параметров чувствительных слоев, нанесенных на планарную ячейку, от их толщины, а также от геометрических характеристик встречно-штырьевой схемы, позволяет нам провести корректное определение таких характеристик чувствительного слоя как удельная проводимость (ρ), импеданс (Z), тангенс диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$), диэлектрическая проницаемость (ε) и некоторых других [6].

Так, с помощью рассмотренного метода, было впервые установлено, что чувствительный элемент, изготовленный в виде слоя на основе квантовых точек, введенных в матрицу сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (СПЛ Ф-42) показывает существенное возрастание $\operatorname{tg}\delta$ в процессе экситонной люминесценции при облучении возбуждающим излучением, длиной волны 405 нм. Максимум пика фотолюминесценции находился вблизи 630 нм. Установлено, что аналитический сигнал, полученный от изменения диэлектрических характеристик квантовых точек в процессе фотолюминесценции может служить для

определения ряда примесей в биологических средах, в частности, хлористоводородной кислоты, пероксида водорода и некоторых других.

Работа выполнена в рамках проведения работ по Соглашению № 21.574.14.0185 от 03.10.20107 года (УИИ RFMEFI57417X0185)

Список литературы

- [1] Биосенсоры: основы и приложения. Под ред. Э. Тёрнер, И. Карубе и Дж. Уилсон. М: "Мир", 1992.
- [2] Вендик О.Г., Зубко С.П., Никольский М.А. Моделирование и расчет емкости планарного конденсатора, содержащего тонкий слой сегнетоэлектрика. // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. №4. С. 1-7.
- [3] Вендик О.Г., Никольский М.А. Моделирование характеристик многослойного планарного конденсатора. // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. № 1. С. 117-121.
- [4] Деленив А.Н. К вопросу о погрешности метода частичных емкостей. // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. №4. С. 8-13.
- [5] Иоссель Ю.Я., Кочанов Э.С., Струнский М.Г. Расчет электрической емкости. Л.: ЭНЕРГОИЗДАТ. 1981. – 288 с.
- [6] Павлов А.С. Влияние поляризации во фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриках на характеристики молекулярной подвижности и структуры. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. М: НИФХИ, 2015.

УДК 66.023

Алферова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В.

ЗЕЛЕНАЯ ХИМИЯ И ТЕНДЕНЦИЯ ЕЕ РАЗВИТИЯ

Алферова Наталия Андреевна студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии.

Минакова Анна Михайловна студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии.

Аверина Юлия Михайловна доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева

Меньшиков Владимир Викторович, д.т.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Зеленая химия-это новый подход к химии. С помощью внедрения Зеленой химии на производстве, можно добиться более быстрого и эффективного процесса, а также предотвратить глобальные экологические проблемы.

Ключевые слова: зеленая химия, принципы зеленой химии, экология.

GREEN CHEMISTRY AND THE TREND OF ITS DEVELOPMENT

Alfyorova N.A., Minakova, A.M., Averina J.M., Men`shikov V.V.

Green chemistry is a new approach to chemistry. Through the introduction of Green chemistry in manufacturing, you can achieve faster and more effective process, and prevent a global environmental problem.

Keywords: green chemistry, principles of green chemistry, ecology.

Ни для кого не секрет, что в современном обществе, существует негативное отношение к химической промышленности. До сравнительно недавнего времени масштаб деятельности человека был таковым, что существенно не влиял на динамическое равновесие, но с ростом производства, эта деятельность представляет повышенную опасность. Например, из ряда стран, таких как Германия, Чехия, Польша и др., ветрами уносятся оксиды азота и серы и летят к нам, в Россию. Также аварии на станциях, которые приводят к угрозе заражения рек.

Эти и другие факты дают основание считать химию главной виновницей ухудшения условий жизни, многочисленных болезней, генетических изменений, разрушение генофонда. Однако в ряду главных загрязнителей окружающей среды химическая промышленность занимает не первое место: энергетика, транспорт, металлургия, химия, пищевая промышленность, промышленность строительных материалов- первая шестерка, признанная международным сообществом.

Масштаб загрязнений, производимых человеком, столь велик, что Генеральный директор ЮНЕП Толба однажды заявил: «Все организмы вызывают изменения в своем окружении, но только люди обладают достаточной мощью, чтобы стереть с лица Земли все живое, а также уничтожить и само окружение, от которого они зависят». Как ни парадоксально, но одним из главных спасителей человечества является один из главных загрязнителей - химия.

Вспомним, что Д.И. Менделеев считал, что в химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье. Прогресс химии учит также вводить отходы процесса производства и потребления обратно в кругооборот процесса воспроизводства. В том и состоит уникальность химии, что она в отличие от

подавляющего большинства других отраслей промышленности, не только старается максимально обезвредить, но и превратить отходы в полезные обществу продукты.

Предмет, который изучает и оценивает проблему внешней среды, называется наукой о внешней среде. Она исследует причины, распространение и влияния загрязнителей, находит пути решения, для того, чтобы уменьшить загрязнения, либо вовсе избавиться от них. Рассмотрим несколько методов, а именно: устранить загрязнители, после процесса; локализовать распространение загрязнителей во внешнюю среду; остановить процесс производства (заменить известные технологии получения продуктов на модифицированные)[1]. Последний метод выступает в роли зеленой химии.

Зеленая химия это другой подход к химии. Он предполагает переход от переработки загрязнений к созданию иных химических процессов производства. То есть, мы меняем не только технологию, мы уменьшаем число стадий производства, что влечет за собой уменьшение используемой энергии, что положительно скажется с точки зрения экономики и экологии. Мы полностью отказываемся от использования вредных веществ и создаем идеальный процесс для получения нужного вещества, который безвредный на всех стадиях производства.

Наиболее значимым учебником по Зеленой химии считается учебник "Зеленая химия: теория и практика", написанный П. Т. Анастасом и Дж. С. Уорнером [2-3]. Они первые изложили принципы Зеленой химии в своем учебнике. **12 принципов зеленой химии:**

1. Опережение. Легче не допускать формирования отходов, чем перерабатывать их или утилизировать.

2. Бережливость ресурсов. Синтез должен проводиться так, что бы наибольшее количество исходных веществ входило в состав конечного продукта.

3. Минимальная угроза опасности. Для синтеза следует использовать вещества, которые малотоксичные, либо и вовсе нетоксичные, соответственно и на выходе должны получаться такие же продукты.

4. Целевой продукт. Выбор падает на тот целевой продукт, который обладает достаточно хорошими характеристиками и предельно низкой степенью токсичности.

5. Вспомогательные вещества. Использование вспомогательных реагентов (растворителей, экстрагентов и т.д.) в синтезе следует избегать, если это невозможно, то внедрять нетоксичные.

6. Анализ. Следует проводить анализ и экономический, и экологический, изучать динамику затрат энергетических и сводить их к минимуму. По возможности проводить процессы при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

7. Возобновляемое сырье. Всегда, когда существует возможность использования возобновляемого сырья, использовать только его.

8. Минимизирование. Необходимо уменьшать промежуточные производные стадии, поскольку они вызывают дополнительные отходы.

9. Использование каталитических процессов (с большой селективностью) лучше по отношению к стехиометрическим реакциям.

10. Биоразлагаемость. Желательно использовать такие химические продукты, чтобы после работы с ними, они разлагались на безопасные вещества.

11. Для устранения появления опасных отходов следует развивать аналитические методы, которые обеспечивают возможности мониторинга, и проверки в любой промежуток времени.

12. Используемые вещества следует подбирать так, что бы возможность возгорания или взрыва были сведены к минимальным значениям.

Вовлеченность зеленой химии в российские предприятия.

По данным опроса, более чем 70% предприятий включили в свою работу принципы зеленой химии, и с каждым годом вовлеченность предприятий растет. Это связано с тем, что конкуренция на рынке труда растет, следовательно, нужно улучшать технический процесс. Для наглядности, в США лишь около 30% внедрились зеленую химию[3].

Важнейшими принципами зеленой химии для российских предприятий с точки зрения безопасного производства и ресурсосбережения стали:

- 12 принцип: предотвращение взрывоопасных ситуаций, аварий
- 2 принцип: бережливость ресурсов
- 1 принцип: недопущение появления отходов

С точки зрения экономики и экологии наиболее популярными оказались следующие принципы:

- 10 принцип: биоразлагаемость
- 6 принцип: минимизирование затрат
- 5 принцип: использование нетоксичных вспомогательных веществ

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, эффективность производства возрастает в разы, если предприятие следует принципам зеленой химии и внедряет ее в свое производство. Повышается конкурентоспособность, улучшается его продукция, а также репутация предприятия, уменьшаются финансовые затраты, т.к. больше не нужны в захоронении шлама на полигонах. Внедрение зеленой химии дает преимущество по сравнению с традиционной химией. С точки зрения финансовой, экономической и экологической это очень выгодно!

Конечно же, зеленой химии не надо создавать новую технологию, ей нужно лишь указать дальнейший путь. Для максимальной вовлеченности российских предприятий, необходимо информировать заинтересованные лица, создавать электронные ресурсы, всевозможные рассылки, проводить больше конференций, искать все больше новых безопасных методов производства.

Проблема экологии, остро стоящая перед человечеством в целом, требует скорейшего решения в связи с неблагоприятными и даже губительными для людей последствиями производства. Двенадцать принципов зелёной химии - один из главных инструментов в механизме введения более "чистого" производства в промышленные масштабы, который заботится не только об экологической составляющей проблемы, но и об экономической стороне вопроса, приближая идею к реалиям жизни. В последнее время термин "зелёная химия" набирает всё большую и большую популярность не только среди сторонников охраны окружающей среды, но и у обычных обывателей, рабочих, молодёжи. Это даёт надежду на то, что в будущем каждый человек будет задумываться о чистоте окружающей среды, нашего человеческого "дома", и внесёт свой вклад в коллективный труд, чтобы не нарушать баланса между современными технологиями и природой.

Список литературы

1. Инновационные образовательные программы в области химии. Научно-образовательный центр. «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия» / В.В. Лунин, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 117 с.
2. P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, p.30
3. Вестник Российской академии наук, Зеленая химия и Российская промышленность, Н.П. Тарасова, А.С. Макарова, С.Ю. Вавилов, С.Н. Варламова, М.Ю.

УДК 615.012.6

Омельченко Е.С., Аверина Ю.М., Субчева Е.Н., Меньшиков В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГЛУБИНЫМ ГЕТЕРОФАЗНЫМ КУЛЬТИВИРОВАНИЕМ ДРОЖЖЕЙ *CANDIDA TROPICALIS* СК-4 НА РАСТИТЕЛЬНЫХ СУБСТРАТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО УГЛЕВОДНО-БЕЛКОВОГО КОРМА

Омельченко Елизавета Сергеевна студент каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева
 Аверина Юлия Михайловна к.т.н., доцент каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева, председатель ОСМУСС
 Меньшиков Владимир Викторович, д.т.н, профессор, заведующий каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева,
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9

Субчева Елена Николаевна, ведущий инженер;
 Общество с ограниченной ответственностью «ВЕРАХИМ»,
 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, дом 9, стр. 5

*В данной статье рассматривается возможность получения кормового белка методом глубинного гетерофазного культивирования дрожжей *Candida tropicalis* СК-4 с использованием в качестве субстрата растительное сырье или отходы переработки этого сырья (свекловичный жом, отруби, торф) для повышения рентабельности переработки сельскохозяйственных культур. Использование стадии фильтрации вместо энергоемких процессов сепарации позволяет улучшить технико-экономические показатели технологического процесса получения растительной углеводно-белковой кормовой добавки.*

Ключевые слова: экология, культивирование, кормовой белок.

FILTRATION PROPERTIES OF DEPTH HETERO PHASE CULTIVATION OF YEAST *CANDIDA TROPICALIS* СК-4 SUSPENSIONS ON VEGETABLE SUBSTRATES FOR OBTAINING VEGETABLE CARBOHYDRATE-PROTEIN FOOD

Omel'chenko E.S., Averina Yu.M., Subcheva E.N., Menshikov V.V.
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

*This article considers the possibility of producing fodder protein by deep heterophase cultivation of yeast *Candida tropicalis* СК-4 using as a substrate plant raw materials or processing waste of this raw material (beet pulp, bran, peat) to improve the profitability of processing crops.*

Using the filtration stage instead of energy-intensive separation processes allows improving the technical and economic parameters of the technological process of obtaining a plant carbohydrate-protein fodder additive.

Keywords: ecology, cultivation, fodder protein.

1. Культивирование микроорганизмов в присутствии твердой фазы.

Анализ имеющихся данных по использованию кормовой свеклы, багассы сахарного тростника и некоторых других, в качестве сырья для получения растительного углеводно-белкового корма позволил выявить, что производительность фильтрации ферментационной среды при глубинном гетерофазном культивировании дрожжей зависит от используемого субстрата.

Растительное сырье условно можно разделить на “малоструктурированное”, содержащее большое количество коллоидных частиц, и “высокоструктурированное”, содержащее в основном вещества целлюлозной природы (в частности, клетчатки) с жесткой структурой.

В качестве критерия разделения сырья использовалась эффективность осаждения суспензии после термообработки. Вспомогательным критерием являлись данные о содержании сырой клетчатки в источниках твердой фазы.

Первый этап культивирования включал исследование присутствия частиц твердой фазы в ферментационной среде. Были проведены серии ферментаций на основе питательной среды Ридер (с содержанием сахаров 20 г/л) в присутствии различных видов твердой фазы, которая вносилась в питательную среду на стадии ее подготовки и присутствовала в ферментационной жидкости все время культивирования. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты культивирования дрожжей *C. tropicalis* СК-4 на питательной среде Ридер в присутствии твердой фазы.

Питательная среда	Накопление биомассы, ($N_{\max} - N_0$), млн.кл/мл	Потребление РВ, %	Производительность фильтрации, нач/кон, л/(м ² ·ч)
Ридер	737	95,9	850/650
Ридер + торф	713	97,2	940/800
Ридер + целлюлоза	685	96,8	980/870
Ридер + отруби	683	96,0	830/610
Ридер + свекл. жом	700	94,9	855/670

Проведенные эксперименты показали, что присутствие твердой фазы в питательной среде существенно влияет на производительность фильтрования.

Установлено, что фильтруемость среды улучшает “высокоструктурированное” сырье, в отличие от “малоструктурированного” сырья, которое практически не изменяет производительность фильтрования.

На предварительных этапах при оценке зависимости фильтруемости культуральной жидкости от времени культивирования дрожжей на гидролизатах растительного сырья в присутствии твердой фазы было также показано, что наиболее эффективные параметры фильтрования достигаются в конце логарифмической – начале стационарной фазы роста. Поэтому на следующем этапе изучалось влияние внесения добавок твердой фазы в среду, не содержащую твердых частиц, на начале стационарной фазы роста микроорганизмов (соответствовавшей 8 часу культивирования) на фильтруемость культуральной жидкости.

2. Влияние добавок твердой фазы в ферментационную среду на ее фильтрационные свойства.

В первой серии экспериментов в культуральную жидкость вносилась твердая фаза, не содержащая легкодоступных редуцирующих веществ. Из полученных результатов (рисунок 1) следует, что добавление в ферментационную среду “высокоструктурированной” твердой фазы приводило к улучшению фильтруемости культуральной жидкости. Предположительно, это происходит, в первую очередь, вследствие образования намывного слоя при фильтровании.

Во второй серии экспериментов твердая фаза также вносилась в культуральную жидкость на 8 часу культивирования, однако вносимая твердая фаза содержала редуцирующие вещества в концентрации, равной первоначальному содержанию редуцирующих веществ в питательной среде. Это привело к заметному повышению производительности процесса фильтрования (рисунок 2).

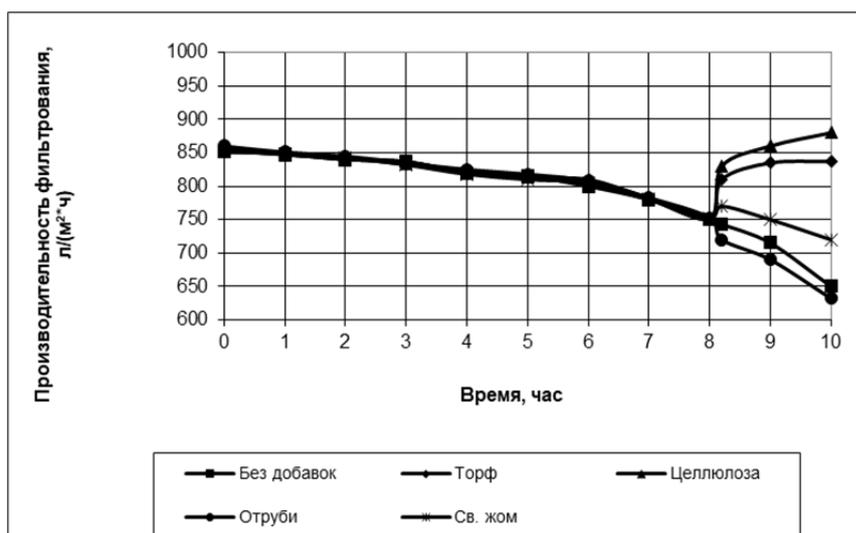


Рисунок 1. Изменение фильтруемости среды при внесении твердой фазы, не содержащей редуцирующих веществ.

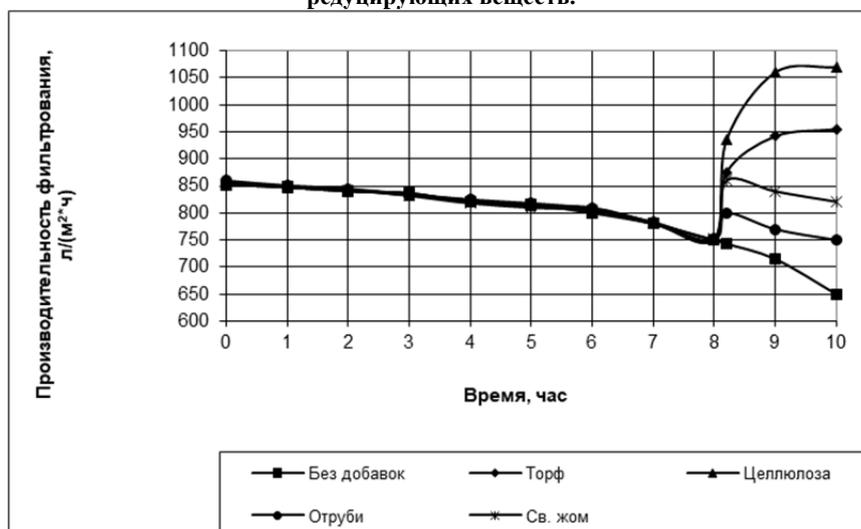


Рисунок 2. Изменение фильтруемости среды при внесении твердой фазы, содержащей редуцирующие вещества.

При оценке относительного изменения производительности фильтрования полученных дрожжевых суспензий, выявлено, что вне зависимости от вида вносимой в ферментационную среду твердой фазы наблюдаются схожие тенденции в изменении производительности процесса фильтрования культуральной жидкости.

В целом добавление твердой фазы приводило к улучшению фильтруемости среды, в результате образования намывного слоя при фильтровании.

Полученные результаты исследования, дают возможность сделать вывод, что улучшение фильтруемости ферментационной среды относительно культивирования, без внесения источников твердой фазы, обуславливается, в большей степени, наличием градиента концентрации по редуцирующим веществам между жидкой и твердой фазой. Превышение скорости потребления редуцирующих веществ микроорганизмами в жидкой фазе над скоростью диффузии редуцирующих веществ твердой фазы приводит к установлению градиента концентрации.

3. Зависимость фильтруемости гетерофазной среды от разности концентраций редуцирующих веществ.

Для подтверждения влияния градиента концентрации редуцирующих веществ на производительность фильтрования дрожжевой суспензии при гетерофазном культивировании были проведены эксперименты с внесением твердой фазы в ферментационную среду через 0,5-1 час после начала стационарной фазы роста микроорганизмов при значительном падении фильтруемости культуральной жидкости.

В результате в случае использования «высокоструктурированного» сырья внесение в гетерофазную среду с невысокой фильтруемостью

дополнительной твердой фазы, содержащей редуцирующие вещества, увеличивает фильтруемость суспензии до максимального уровня. В случае использования «низкоструктурированного» сырья фильтруемость также повышается, однако структурные свойства добавок в данном случае делают эти изменения менее значительными и заметными.

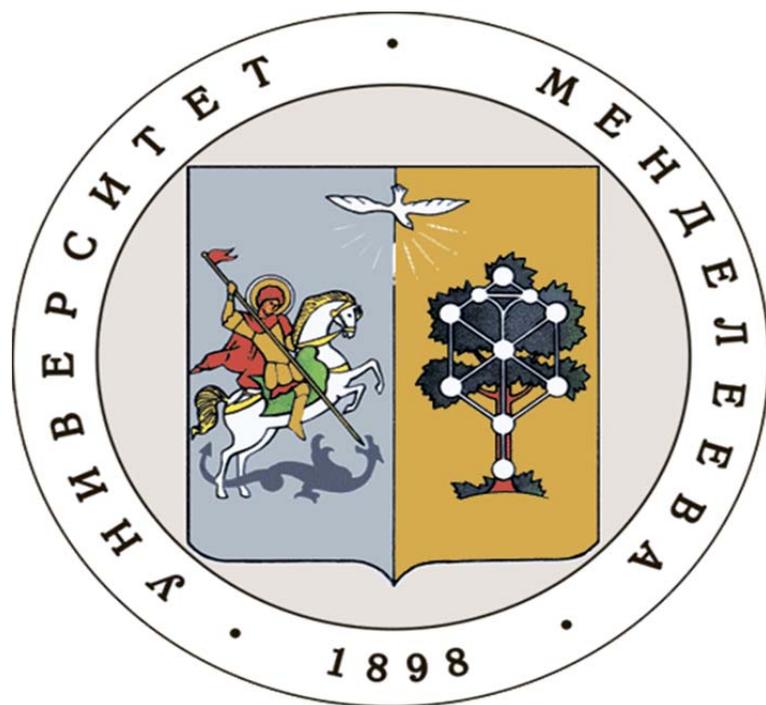
Заключение

Таким образом, внесение твердой фазы в ферментационную среду положительно влияет на фильтруемость получаемых суспензий. Оптимально внесение твердых частиц в начале стационарной фазы роста микроорганизмов. Стоит отметить, что использование «высокоструктурированного» сырья значительно улучшает процесс фильтрации, в то время как «низкоструктурированное» практически не влияет (в некоторых случаях может даже снижать фильтрационные свойства), в связи с чем требуется дополнительное изучение способов повышения эффективности стадии фильтрования таких суспензий.

Список литературы

1. Cerantola S., Kervarec N., Pichon R., Magne C., Bessieresa M.-A., Deslandes E. NMR characterisation of inulin-type fructooligosaccharides as the major water-soluble carbohydrates from *Matricaria maritima* (L.)// Carbohydrate Research. 2004. V. 339. P. 2445-2449
2. Soja G., Haunold E., Praznik W. Translocation of ¹⁴C-assimilates in Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.)// Journal of Plant Physiology. 1989. V. 134, № 2, P. 218-223

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

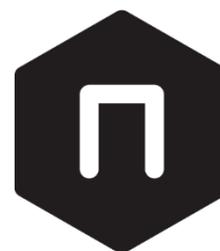
**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 15 (196) 2017

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9