

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

3/2013

июнь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. А.К. Фролова
**Заместитель главного
редактора:**
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кардона
(Колумбия)
проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
проф. Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен
(Финляндия)
проф. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук
(Польша)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАМН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская

**Ответственный
секретарь:**
доц. Есипова О.В.

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
тел.: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

СОДЕРЖАНИЕ

К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО

Федоров П.П. Вернадский: жизнь, наука, особенности мышления	3
Иванова А.А. Проблемы научного самосознания в творчестве В.И. Вернадского	9
Сухорукова С.М., Погорельый А.М., Богинская А.А. В.И. Вернадский: теория ноосферы	15
Богатиков Б.Ф., Васичева Л.Г., Разливинская С.В. Академик Вернадский у истоков преподавания на Московских высших женских курсах	20
Mazilin I.V., Drobot D.V. Properties of rhenium, nickel, cobalt alkoxides and their decomposition products	29
Абишева З.С., Загородняя А.Н. Вклад Института металлургии и обогащения в организацию производства соединений рения и изотопа осмий-187 в Казахстане	34
Мельников Д.Л., Чуб А.В., Дробот Д.В. Соликамский магниевый завод – стартовая площадка инноваций в России	49
Evstigneeva E.M., Sokolov I.E., Yagubpur S. Linear relationship between ¹³ C NMR chemical shifts and electronic chemical potential, chemical hardness and electrophilicity index of allylic Pd(II) complexes	58
Зарубина А.Ю., Кожевников В.С., Трофимов А.Н., Павлова Т.М., Симонов-Емельянов И.Д. Реологические свойства теплостойких связующих на основе полифункционального эпоксидного олигомера	63
Иванов С.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н., Герзелиев И.М. Применение гидродинамической кавитации для повышения эффективности каталитического крекинга вакуумного газойля	67
Назанский С.Л., Солохин А.В., Кийко А.В. Поверочный и проектный варианты расчета рециркуляционной системы	70
Наумова Ю.А. Синергизм и синергические эффекты в технологии переработки полимеров	76
Stanishevskiy Ya.M., Gritskova I.A., Kuzmina N.S. Technology for test-systems for diagnosis of modified proteins (proteinopathy) underlying social diseases (Report 1)	87
Трегер Ю.А., Трусов Л.И., Розанов В.Н., Силина И.С., Мурашова О.П., Яськова В.Я., Брук Л.Г. Исследование процесса окислительного хлорирования метана при повышенных давлениях	95
Трегер Ю.А., Третьяков В.Ф., Дасаева Г.С., Соколова С.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Яськова В.Я. Пиролиз хлористого метила на катализаторе SAPO-34/Al ₂ O ₃ в условиях стационарного слоя и в режиме псевдооживления	99
Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. Выделение некоторых органохлорсиланов методом препаративной газовой хроматографии	107
Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асилова Н.Ю. Механизм образования пироуглерода на поверхности сажи	112
Щуров П.М., Филатов Ю.Н., Филатов И.Ю. Исследование влияния равномерности волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, на их свойства	117

Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

3/2013
June

Published from February 2006,
six times per year

Founder:
M.V. Lomonosov Moscow State
University of Fine Chemical
Technologies (MITHT)

Editor-in-Chief:
A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:
V.V. Fomichev

Editorial Board:
D.V. Drobot
C.A. Cardona
(Columbia)
V.F. Korniyushko
N.T. Kuznetsov
A.I. Miroshnikov
Yu.P. Miroshnikov
A.N. Ozerin
T. Pakkanen
(Finland)
L.A. Serafimov
S.M. Sukhorukova
V.A. Tverskoy
A. Trochimczuk
(Poland)
A.Yu. Tsivadze
V.I. Shvets
V.D. Yulovskaya

Executive Editor:
O.V. Esipova

Editorial:
I.M. Agayants
Yu.A. Naumova
L.G. Semernya
G.D. Seredina

Address:
Russia, 119571, Moscow,
Vernadskogo pr., 86,
phone: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

CONTENTS

TO 150th ANNIVERSARY OF V.I. VERNADSKY

<i>Fedorov P.P.</i> Vernadsky: Life, science, features of thinking	3
<i>Ivanova A.A.</i> Problems of scientific selfconsciousness in the creative work of V.I. Vernadsky	9
<i>Sukhorukova S.M., Pogoreliy A.M., Boginskaya A.A.</i> V.I. Vernadsky: Noosphere theory	15
<i>Bogatikov B.F., Vasicheva L.G., Razlivinskaya S.V.</i> Academician Vernadsky at the origins of teaching on the Moscow High Women Courses	20
<i>Mazilin I.V., Drobot D.V.</i> Properties of rhenium, nickel, cobalt alkoxides and their decomposition products	29
<i>Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N.</i> Contribution of the Institute of metallurgy and ore beneficiation in organization of production of rhenium and osmium-187 isotope in Kazakhstan	34
<i>Melnikov D.L., Chub A.V., Drobot D.V.</i> Solikamsk magnesium works — launch pad of innovations in Russia	49
<i>Evstigneeva E.M., Sokolov I.E., Yagubpur S.</i> Linear relationship between ¹³ C NMR chemical shifts and electronic chemical potential, chemical hardness and electrophilicity index of allylic Pd(II) complexes	58
<i>Zarubina A.Yu., Kozhevnikov V.S., Trofimov A.N., Pavlova T.M., Simonov-Emelyanov I.D.</i> The rheological properties of heat-resistant binders based on a polyfunctional epoxy resin	63
<i>Ivanov S.V., Vorobyev S.I., Torhovskiy V.N., Gerzeliev I.M.</i> The application of hydrodynamic cavitation to increase the efficiency of the catalytic cracking of vacuum gas oil	67
<i>Nazanskiy S.L., Solokhin A.V., Kiyko A.V.</i> Testing and design simulation of the recycled flow sheet	70
<i>Naumova Yu.A.</i> Synergism and synergic effects in polymer`s processing technology	67
<i>Stanishevskiy Ya.M., Gritskova I.A., Kuzmina N.S.</i> Technology for test-systems for diagnosis of modified proteins (proteinopathy) underlying social diseases (Report 1)	87
<i>Treger Yu.A., Trusov L.I., Rozanov V.N., Silina I.S., Murashova O.P., Yaskova V.Ya., Bruk L.G.</i> Study on methane oxidative chlorination process under pressure	95
<i>Treger Yu.A., Tretyakov V.F., Dasaeva G.S., Sokolova S.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yaskova V.Ya.</i> Pyrolysis of methyl chloride on catalyst SAPO-34/Al ₂ O ₃ in the stationary bed and the fluidized bed reactor	99
<i>Turkeltaub G.N., Chernyshev E.A.</i> Isolation of some organochlorosilanes by preparative gas chromatography	107
<i>Filimonov A.S., Peshnev B.V., Asilova N.Yu.</i> Mechanism of pyrocarbon formation on the soot surface	112
<i>Shchurov P.M., Filatov Yu.N., Filatov I.Yu.</i> Study on the influence of the uniformity of fibrous materials obtained by electrospinning on their properties	117

К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО

УДК 929.63:001

ВЕРНАДСКИЙ: ЖИЗНЬ, НАУКА, ОСОБЕННОСТИ МЫШЛЕНИЯ

П.П. Федоров, заведующий лабораторией

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

В статье рассмотрен вклад В.И. Вернадского в науку и в научное мировоззрение. Обсуждаются особенности научного мышления В.И. Вернадского, его естественнонаучные и философские интересы и роль идей Вернадского в становлении современной научной картины мира.

Ключевые слова: В.И. Вернадский, наука, мировоззрение, педагогическая деятельность, организатор науки.

Перед фигурой Владимира Ивановича Вернадского (1863–1945) останавливаешься в изумлении. Крупный ученый, внесший огромный вклад в науку и в научное мировоззрение. Человек кристальной честности и высоких моральных принципов, которым он следовал всю свою жизнь. Демократ, который всегда на первое место ставил свободу личности и необходимость ее всестороннего развития. Русский и украинский интеллигент. Просветитель. Публицист. Политический деятель. Человек с удивительным чувством нового и колоссальной энергией. Педагог-новатор, профессор, учитель. Геолог и путешественник. Эрудит, который всегда был в курсе всех существенных научных достижений. Историк науки и основатель новых наук. Академик, выбранный по трем отделениям одновременно. Ценитель и знаток искусства. Творец новых понятий. Генератор неожиданных и парадоксальных идей. Крупнейший организатор науки: кафедр, музеев, лабораторий, экспедиций, комиссий, институтов, университетов, академий. Пантеист, пророк, мистик, ощущавший присутствие «демона Сократа» у себя на плече [1–8].

В Петербургском университете Владимир Вернадский учился у Д.И. Менделеева, А.Н. Бекетова (ботаник, ректор университета, причастный к основанию Высших женских курсов). У В.В. Докучаева (профессор минералогии, почвовед) студент Вернадский прикоснулся к научной работе. Он был активным членом Студенческого научно-литературного общества Петербургского университета (основано в 1882 и закрыто в 1887 гг. после раскрытия заговора с целью убийства Александра III).

Во время студенческой сходки 10 ноября 1882 г. встретились и разговорились студенты-естественники, среди которых был Вернадский, и гуманитарии – историки и востоковеды (братья Ольденбурги, Гревс и др.). Результатом беседы стало создание «Приютинского братства», идеалам которого его члены остались верны всю жизнь. «Свободное научное искание в гущу жизни, направление и усиление научной мысли на рост мощи человечества на почве уважения к человеческой личности, к свободе

человека не только политической, но и социальной, религиозной, национальной, бытовой, искание нового построения быта, освобождение людей от социального гнета, любовное отношение друг к другу» – таков был идеал братства. Правила для его членов: 1) работай как можно больше; 2) потребляй на себя как можно меньше; 3) на чужие нужды смотри как на свои; 4) просящему у тебя – дай (если нужно или может быть нужно) и не стыдись просить у всякого.

По окончании учебы В.И. Вернадского оставили в должности хранителя Минералогического музея. Однако в 1887 г. на него поступил донос об участии в революционной деятельности. Благодаря заступничеству Докучаева, увольнение заменили на трехгодичную заграничную командировку. В.И. Вернадский учился у «короля кристаллографии» Пауля Грота, у Лешателье, участвовал в Международном геологическом конгрессе в Лондоне и Всемирной выставке в Париже. На этом кончилось его формальное ученичество.

Человек дела

Вернувшись в Россию, В.И. Вернадский начал работать в Московском университете. Деловая хватка проявилась с первых его шагов. Минералогический кабинет Московского университета, сильно пострадавший еще при нашествии французов в 1812 г., находился в самом жалком состоянии: образцы свалены в ящики, каталоги потеряны. «Я нашел значительную часть их в кучах на полу без этикеток и номеров и застал лаборанта Кисловского, который в ожидании нового профессора чистил минералы, уничтожал этикетки и приклеенные номера» – писал впоследствии Вернадский. Усилиями Вернадского, в том числе весьма нестандартными, из «учебного кабинета пособий» был создан исследовательский институт нового типа. Оказывается, еще в царское время действовало положение, согласно которому финансовые средства, не истраченные к 25 декабря, возвращались в бюджет. Вернадский договорился с ректором, что теми деньгами, которые не будут истрачены к двадцатому числу, он может распоряжаться. Посадив помощников за изучение проспектов

ведущих европейских фирм, Вернадский весь следующий год получал коллекции, приборы, каталожные шкафы и т.д. В статье «Памяти профессора Я.В. Самойлова» этот эпизод описан следующим образом: *«Благодаря специальным средствам Московского университета и неизменной поддержке факультета можно было богато обставить институт и иметь полную научную литературу».*

В 1897 г. открылись Коллективные уроки Общества воспитательниц и учительниц. Владимир Иванович читает на них курс минералогии и кристаллографии. *«Это было законно дозволенное общество учительниц, которое для себя организовало «уроки», а фактически высшее образование ... Труд профессоров был, конечно, даровой... Как только они открылись, я получил возможность проводить курсисток-специалисток на практические занятия в Минералогический кабинет через ход, ведущий в библиотеку Московского общества испытателей природы. Я предупреждал всегда ректора, что провожу эту работу специалисток тайным путем. И такой ректор, как Тихомиров, никогда этому не препятствовал, хотя время, нами переживаемое, было уже беспокойное».*

В 1898 г. появилась первая печатная работа слушательницы Коллективных уроков А.Б. Миссуны «О кристаллизации сернокислого аммония».

В 1900 г. эти коллективные уроки превратились в Высшие женские курсы. В 1906 г. к имеющимся двум отделениям – историко-филологическому и физико-математическому – прибавилось медицинское. В 1910–1913 гг. для Курсов выстроили специальное учебное здание (М. Пироговская, 1). В 1918 г. Курсы были преобразованы во 2-й Московский государственный университет, реорганизованный в 1930 г. в три вуза: Московский государственный педагогический институт, 2-й Московский медицинский институт им. Н.И. Пирогова и Московский институт тонкой химической технологии.

Напряженная педагогическая и научная деятельность не могла полностью поглотить энергию и энтузиазм В.И. Вернадского: так, во время голода 1891–1892 гг. он организует бесплатные столовые для крестьян. С 1891 г. Вернадский состоит в Московском комитете грамотности и, как земский деятель, организует воскресные школы в Моршанском уезде.

В 1903 г., в канун первой русской революции, Владимир Иванович Вернадский выступает одним из организаторов нелегального «Союза освобождения», учредительный съезд которого, проходивший в Европе, был замаскирован под экскурсию Геологического конгресса. В

1905 г. Вернадский принимает участие в создании кадетской партии и становится членом ее центрального комитета. Он – инициатор первого профессорского съезда (1905 г.). В 1906 г. Вернадский избран адъюнктом Академии наук, и от Академии наук и Университетов входит в состав Государственного совета, создание которого ознаменовало рождение конституционной монархии в России.

В 1908 г. на конференции Британской ассоциации наук Вернадский слушал доклад о радиации; в прениях принимали участие Резерфорд, Томпсон, Релей. Вернадский – один из немногих участников конференции, который сумел оценить перспективы открытия радиоактивности. Он выступил на годичном заседании Академии наук с докладом «Задача дня в области радия», на котором пророчески утверждал, что *«человечество вступает в новый век лучистой – атомной – энергии».* Вернадский сумел выбить деньги и организовал широкую разведку для выявления запасов радиоактивных минералов и изучения их свойств. В 1911 г. создана Радиологическая лаборатория, преобразованная в 1922 г. в Государственный радиевый институт. Когда в конце 40-х годов XX века выяснилось значение урана, именно эти наработки позволили организовать добычу, извлечение и разделение изотопов урана для атомной бомбы, причем и здесь Вернадский был среди самых первых.

В начале первой мировой войны в 1914 г. Вернадский организовал Постоянную Комиссию по изучению естественных производительных сил России (КЕПС). *«Мы не знали ни собственной страны, ни ее недр. И блестящая идея академика В.И. Вернадского срочно подытожить наши знания и в ряде брошюр осветить запасы и месторождения отдельных видов сырья была встречена военным ведомством и всей страной как откровение, как идея, которая должна быть немедленно осуществлена»* – писал А.Е. Ферсман. Из отделов КЕПС впоследствии вырос целый ряд академических институтов: Керамический, Оптический, Радиевый, Институт платины, Институт физико-химического анализа и др.

1917 год: В.И. Вернадский – товарищ министра Временного правительства. Он успел основать, в частности, Пермский университет. В 1918 г. при гетмане Скоропадском он организовал Академию наук Украины и стал ее первым президентом.

В советское время Вернадский основал Комиссию по изучению истории, философии и техники, затем переименованную в Комиссию по истории знаний (ныне Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН), Биогеохимическую лабораторию (ныне

ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН), а также Комиссии АН по метеоритам, мерзлотоведению, космической пыли, геотермике, гелию...

В ноябре 1942 г., во время тяжелейших боев под Сталинградом, находясь в эвакуации в Боровом (Казахстан), чувствуя, что силы его на исходе и непосредственную помощь фронту он оказать не может, Вернадский начал составлять записку «Об организации научной работы». В ней он писал о необходимости развития приборостроения и создания отдельных научных центров, обращал внимание на развитие работ по атомной энергетике.

Противоречивость фигуры В.И. Вернадского заключается в том, что будучи выходцем из университетской среды, он, как человек с молодых лет ненавидевший «стремление к пользе как таковой», уделявший в своих исследованиях по истории науки гораздо больше внимания импульсам, приходящим из философии и религии, чем из практической жизни (последние он рассматривал как чужеродные), продемонстрировал в своей деятельности удивительное чутье к приложениям научного знания и высочайшую настойчивость в их практической реализации.

Особенности научного мышления

Конкретный вклад Владимира Ивановича Вернадского в науку очень велик: он создал такие науки, как геохимия и радиогеология; раскрыл содержание таких понятий, как рассеянные элементы (еще в 1909 г. Вернадский первый в мире начал изучение распределения в земной коре цезия, рубидия, таллия, индия и германия), биосфера и ноосфера; раскрыл роль микроэлементов в живом веществе и роль живых организмов в образовании минералов бария, стронция, ванадия, меди, железа, марганца, германия. Вернадскому принадлежит идея о разделении изотопов в биогеохимических процессах.

Между тем образ мышления Вернадского не соответствовал традиционному. При попытке приложить понятие «нормальной науки» к личности Вернадского в полном объеме выявляется нищета и смехотворность популярной концепции Куна [9].

Кратко особенности научного мышления Вернадского можно суммировать следующим образом:

- неспособность давать определения;
- примат «эмпирических обобщений и классификаций» над научными теориями; первичную работу натуралиста по сбору и классификации фактов считает основной;
- огромная эрудиция, оперирование массой фактов, поразительная тренированная память, сбои которой к концу жизни доставляли ему много переживаний;
- положения не выводятся: нет

доказательств, *прямое усмотрение* и провозглашение истин;

- желание заменить «логику понятий» на «логику вещей»;

- тяготение к качественным рассуждениям, математика применяется мало и неловко;

- единство мира, вечность и всеобщность (космичность) жизни;

- тексты Вернадского противоречивы, одни параграфы противоречат другим; можно найти прямо противоположные утверждения; сам подход, основанный на жесткой эмпирике, исключает проблему противоречий из научного познания.

Вернадский не может и не хочет выйти за границы научных фактов и эмпирических обобщений. Его кредо: аппарат науки – факты и эмпирические обобщения из них, а не интересные философа научные теории и гипотезы являются основным содержанием науки. *«Минерал, растение, животное, горная порода, почва, биоценоз, географический и геоморфологический ландшафт, геохора, река, озеро, водопад, облака, проявления движения атмосферы, моря, вулканы, минеральные источники, звезды, солнце, туманности и другие конкретные частные явления природы прежде всего сами по себе привлекают натуралиста. Их точное научно проверяемое описание, их полный учет, превращение их в точно наблюдаемое явление, поражающее главным образом глаз, но сверх того в меньшей степени слух, является основной работой натуралиста».*

Нужно обладать чрезвычайно специфическим складом ума, чтобы утверждать, что теория относительности только тогда раскроет свое значение, когда будет выведена как эмпирическое обобщение, ряды Фурье выводить из системы Линнея, а симметрию сводить на уровень эмпирики – причем это делает человек, хорошо знакомый с теорией симметрии кристаллов Е.С. Федорова, первый введший эти представления в университетское преподавание кристаллографии.

В целом эти особенности Вернадского в значительной степени характерны для так называемого архаического мышления, которое в отличие от современного научного не занимается сведением сложного к простому и не строит моделей, ищет организмы вместо механизмов и игнорирует противоречия [10]. Их можно найти в той или иной комбинации у таких личностей, как Леонардо до Винчи, Джордано Бруно, Гете.

Ошибки Вернадского

Чтобы стимулировать у читателей столь ценную В.И. Вернадским самостоятельность мышления, укажем на несколько неточностей и ошибок, допущенных им.

Слушатели первой лекции Вернадского в Московском университете рукоплескали после изложения им представлений о полиморфизме. Сущность этих представлений выражается двумя тезисами:

- полиморфизм является общим свойством материи, т.е. при известных условиях всякое химическое тело может быть получено в нескольких полиморфных разностях;
- никогда одно и то же соединение не может быть получено в двух полиморфных разностях, принадлежащих к одному и тому же кристаллическому классу.

Первое положение подтверждено при систематическом изучении Р–Т-фазовых диаграмм. Однако Вернадский без всякого на то основания утверждал, что полиморфных модификаций должно быть 32 – по числу точечных групп симметрии. Вот такого разнообразия полиморфных модификаций никто до сих пор не наблюдал. Что касается второго утверждения, то оно просто неверно, см., например [11].

Одной из любимых идей Вернадского была полученная методом «прямого усмотрения» еще в дорентгеновский период идея так называемого «каолинового ядра», т.е. группы $Al_2Si_2O_7$, характерной для алюмосиликатов и сохраняющей свою индивидуальность и устойчивость при геохимических изменениях. Этой идее Вернадский придавал такое значение, что выставил ее в качестве единственного примера своих научных достижений в знаменитой дискуссии с Деборином 1932 г. о (пренебрежимо малом) значении философии вообще и диалектического материализма, в частности, в научных исследованиях. Развитие рентгеноструктурных работ показало, что в общем эта идея неверна.

Еще пример из истории науки. Касаясь возможности жизни на других планетах, Вернадский возводит эту идею к Гюйгенсу. В действительности об этом страстно говорил еще Джордано Бруно, а впоследствии, например, писал, прослышав об астрономических открытиях Галилея, находившийся в застенках инквизиции Томмазо Кампанелла.

Подходить к оценке глобальных эмпирических обобщений Вернадского – пространство, время, симметрия, жизнь, разум... – стоит, имея в виду вышесказанное. Очевидно, что там есть «основательные учения», но не исключены, говоря словами Ломоносова, «мечтательные догадки, происходящие от пустых забабон и преуверений».

Идея Вернадского, осенившая его 19 февраля 1942 г., заключается в том, что «симметрия – это геометрическое свойство состояния пространств природных тел... Симметрия и ее законы – это в основе эмпирическое охватывание

геометрического субстрата физико-химических природных процессов – реального геометрического многообразия окружающей нас природы. Резкое различие реальности с точки зрения симметрии неизбежно приводит к представлению о геометрической неоднородности окружающей нас природы, к множественности и обособленности на нашей планете и в космосе геометрических пространств». Соответственно, живое вещество является куском пространства другой, неевклидовой геометрии. Идея достаточно безумная – но истинна ли она?..

Заметим только, что идеи Вернадского (даже сомнительные) позволяют продуцировать великолепные исследовательские программы.

Что может дать наследие Вернадского химику-технологу?

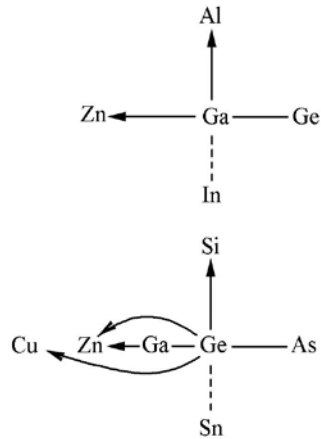
Надо иметь в виду, что к Вернадскому вполне применимы слова, сказанные им о Ломоносове: он «все время стоял за приложение науки к жизни, он искал в науке сил для улучшения положения человечества. Наряду с философскими обобщениями, его все время привлекало прикладное естествознание. Не чуждаясь широких обобщений, он неуклонно имел в виду возможную «пользу», он стоял непрерывно в соприкосновении с жизнью». Так какие идеи, какие полезные «инструменты» может почерпнуть инженер химик-технолог из наследия Вернадского?

Различное действие оптических изомеров биологически активных веществ – идея, которая чрезвычайно волновала Вернадского в последние годы жизни как следствие его внимания к проблемам симметрии. В частности, он внимательно следил за работами Ф. Гаузе, примерявшего ее к диагностике рака и лечению малярии. Эта идея не потеряла своего значения. Разделение оптических изомеров – важнейшая задача технологии витаминов и лекарственных веществ наших дней.

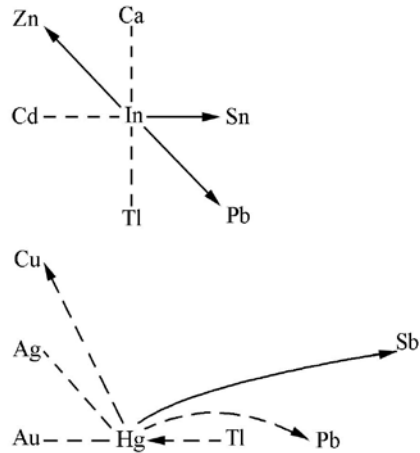
В 1909 г. в докладе «Парагенезис химических элементов в земной коре» В.И. Вернадский, помимо идеи рассеяния элементов в земной коре, предложил теорию изоморфных рядов элементов: по нахождению одного элемента можно предполагать наличие близости и другого. Это подход оказался плодотворным при анализе образования и принципов дизайна очень сложных систем – стекол [12].

Дальнейшим развитием этой идеи являются т.н. «геохимические звезды», предложенные учеником Вернадского – Ферсманом [13] (рисунок). Геохимические звезды – это качественный наглядный образ, причем привязанный к короткой форме Периодической системы. Эти звезды отражают разнообразные связи элементов со своими соседями. Концепция не просто красива, но и чрезвычайно плодотворна и

эффективна при описании геохимии редких и рассеянных элементов, процессов их переработки, а также при обсуждении сложных вопросов материаловедения, таких, как многокомпонентные стекла, проявления изоморфизма



(как изо-, так и гетеровалентного) [12, 15], а также в педагогических целях [16]. Предсказания, сделанные на основе этой концепции относительно типов концентрации трансуранных элементов, открыты для проверки [14].



Геохимические звезды Ga, In, Ge, Hg по [14].

Третий пример. Из письма Вернадского – Ферсману, 1944 г.: «Я начал перечитывать мою кристаллографию и материал, приготовленный для ее продолжения. И мне страшно захотелось проделать один опыт, который я приготовил и не помню, отчего я его тогда не выполнил. Это – кристаллизация на камертонах. Я нашел свои записи 1898 г. Это – гармония Виктора Гольдшмидта. А в моей кристаллографии я кладу в основу динамические векторы, а не только простые геометрические линии... Это течение мысли, мне кажется, имеет будущее. Даже дикая мысль иногда мелькает у меня: поставить эти опыты сейчас, в моем возрасте!» [17]. Колебательные воздействия на рост и образование кристаллов – интереснейшая область, богатая результатами и обещающая великолепные открытия.

Ну, и то, что касается всех людей без исключения – экология. Учение о био- и ноосфере как о связанных самоорганизующихся системах требует остановить хищническое разграбление богатств Земли, безудержное развитие техносферы, поставить преграды эгоизму, алчности и философии потребления на фоне

истощения ресурсов, в том числе запасов пресной воды, что неизбежно ведет человечество к гибели через череду разрушительных конфликтов и войн. Или человечество включит коллективный разум, или погибнет. Царство разума – ноосфера – не придет само по себе.

И, наконец, слово Вернадскому – общественному деятелю и патриоту

В 1911 г. в статье «Общественное значение Ломоносовского дня» Вернадский пишет: «Совершена русскими учеными колоссальная научная работа. Русская научная мысль стоит сейчас в передовых рядах человечества. А между тем у себя на родине ей приходится сейчас доказывать право на свое существование. Министр народного просвещения при поддержке части общества, считающей себя русской, выдвигает законопроект нового обучения азов у «немцев», основанный на отрицании и незнании вековой научной работы России, принимает ряд мер, невозможных ни в одной стране, дорожающей национальным достоинством».

Прошло сто лет – а слова звучат еще более актуально.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вернадский В.И. Фотоальбом. М.: Планета, 1988. 239 с.
2. Аксенов Г. Вернадский. М.: Молодая гвардия, 2001. 485 с.
3. Вернадский В.И. Размышления натуралиста: в 2 кн. Кн. 2. Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1977. 189 с.
4. Вернадский В.И. Избранные труды. Кристаллография. М.: Наука, 1988. 342 с.
5. Вернадский В.И. Статьи об ученых и их творчестве. М.: Наука, 1997. 364 с.
6. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. М.: Айрис. Пресс, 2007. 576 с.
7. Вернадский В.И. Письма Н.Е. Вернадской 1909-1940. М.: Наука, 2007. 299 с.
8. Вернадский В.И. Дневники 1941-1943. М.: РОССПЭН, 2010. 542 с.
9. Кун Т. Структура научных революций. М.: Прогресс, 1977. 300 с.
10. Федоров П.П. Архаическое мышление: вчера, сегодня, завтра. М.: УРСС, 2009. 173 с.

11. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
12. Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1141–1152.
13. Ферсман А.Е. Геохимия: в 5 т. Т. IV. Л.: Гос. научно-техническое издательство химической литературы, 1939. 581 с.
14. Федоров П.И. // Журн. неорганической химии. 1984. № 2. С. 535.
15. Fedorov P.P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V.45. Suppl. 3. P. S268– S291.
16. Федоров П.И., Димитрова Й.А. Минеральное сырье редких и рассеянных элементов и малых металлов. Учебное пособие. Части 1, 2. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004. 84 с.
17. Неизвестный Ферсман / под ред. М.И. Новгородовой. М.: ЭКОСТ, 2003. 248 с.

VERNADSKY: LIFE, SCIENCE, FEATURES OF THINKING

P.P. Fedorov[@]

A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

[@]Corresponding author e-mail: ppfedorov@yandex.ru

The article describes the contribution of V.I. Vernadsky to science and the scientific worldview. The features of scientific thinking of V.I. Vernadsky, his natural scientific and philosophical interests and the role of Vernadsky's ideas in the development of the modern scientific world are discussed.

Key words: *V.I. Vernadsky, science, worldview, teaching activities, science organizer.*

ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОГО САМОСОЗНАНИЯ В ТВОРЧЕСТВЕ В.И. ВЕРНАДСКОГО

А.А. Иванова, профессор

кафедра Философии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: philosophy@mitht.ru

В статье рассмотрены основные идеи В.И. Вернадского о закономерности развития ноосферы. По Вернадскому, суть ноосферы, возникающей в результате развития биосферы, составляет Разум, который реализуется в первую очередь в науке. Вернадский рассматривал прогресс общества на основе научного знания как человеческий идеал.

Ключевые слова: геологический процесс, биосфера, ноосфера, разум, наука, высшая школа, прогресс.

Владимир Иванович Вернадский относится к числу тех выдающихся естествоиспытателей, которые вошли в историю науки как мыслители, поднимающиеся в своих обобщениях до серьезного философского уровня. Их творчество свидетельствует о глубинном единстве естествознания и философии, о едином потоке мысли в человеческом самопознании, неразрывно связанном с поисками смысла Бытия. Исследования в области геохимии, а затем и биогеохимии выводят Вернадского к проблемам, далеко выходящим за рамки изучения природы – сначала на уровень осмысления процессов жизни, живого вещества, а затем, как он считал, к вершинам проявления жизни, к человеку с его разумом. Он полагал, что существует не просто предыстория человечества, которую позволяет понять естествознание, т.е. все естественные науки в их совокупности, а такая предыстория, которая раскрывает закономерный характер появления Разума и его носителя, человека, а, главное, подводит человечество к проблеме осознания назначения человеческого разума в космическом смысле.

Вернадский искал наиболее убедительное понятие для обозначения разумной жизни, прежде всего для понимания существования Разума как объективного явления, как «факта» во Вселенной. В 1936 году он писал в одном из своих писем, что после долгих раздумий он пришел к выводу о том, что таким понятием является для него «ноосфера»: «Очень многое я продумал, и выясняется многое. Ввожу новое понятие «ноосфера», которое предложено Леруа в 1929 году и которое позволяет ввести исторический процесс человечества как продолжение биохимической истории живого вещества» [1, с. 589]. При этом он признавался, что свою работу в этом направлении он рассматривает для себя как главное дело. Возникновение человечества для Вернадского является закономерным этапом в ходе геологических, химических и биологических процессов в их долгом развитии, реализацией в конце концов возможностей, заключенных в биологических явлениях.

«Ноосфера – последнее из многих состояний эволюции биосферы в геологической истории – состояние наших дней. Ход этого процесса только начинает нам выясняться из изучения ее геологического прошлого в некоторых своих аспектах» [1, с. 187]. Отметим, что понятие биосферы так же, как и понятие ноосферы, изначально не принадлежало Вернадскому, который писал о том, что жизнь на Земле была названа биосферой в конце XIX столетия Э. Зюссом, а до этого понятие биосферы в подобном смысле существовало с конца XVIII – начала XIX вв.

Не останавливаясь подробно на смысле понятия биосферы, отметим некоторые мысли Вернадского относительно содержания этого термина, которые позволяют понять ход научных рассуждений ученого, носящих общеметодологический характер. Понятие биосферы охватывает, по Вернадскому, прежде всего, понятия «живого природного тела» и «живого вещества», то есть то, что включается в понятие «живой организм». Он пояснял: «Живое вещество» биосферы есть совокупность живых организмов, в ней живущих... Живое вещество, так же как и биосфера, обладает своей особой организованностью и может быть рассматриваемо как закономерно выражаемая функция биосферы» [2, с. 15]. Это понятие в своем существенном содержании «научно идентично» понятию жизни. Человек при этом как носитель жизни является живым природным телом, носителем биологической организованности, к которой вместе с тем не сводится организованность, присущая ноосфере. Вместе с тем на уровне биосферы, отмечал Вернадский, организованность как характеристика биологических процессов, уже включает в себя индивидуальность как отсутствие абсолютной их тождественности, подмеченной, как он писал, еще Лукрецием Каром в античности, а позже и другими мыслителями, в частности, Лейбницем.

Однако, понятие биосферы, по Вернадскому, не абсолютно идентично понятию жизни. Жизнь есть лишь небольшая часть биосферы.

Кроме того, утверждает Вернадский, важно признание того естественнонаучного факта, что живое вещество биосферы неразрывно связано с косной ее частью, и эта связь выражается, в частности, в том, что живое вещество воздействует на косное ее вещество, в некоторых отношениях изменяет его, что до сих пор, считал он, мало учитывалось в научных исследованиях. В процессе своих исследований биосферы Вернадский высказал уникальную мысль о таком уровне самоорганизации живого вещества, который позволяет допустить гипотезу об изменениях живых организмов вне зависимости от окружающей среды. Он писал: «Только в живом веществе мы наблюдаем резкое изменение самих природных тел с ходом геологического времени. Одни организмы переходят в другие, вымирают, как мы говорим, или коренным образом изменяются. Живое вещество является *пластичным*, изменяется, приспосабливается к изменениям среды, но, возможно, имеет и свой процесс эволюции, проявляющийся в изменении с ходом геологического времени, вне зависимости от изменения среды» [2, с. 19].

С этими свойствами «живого вещества», считал Вернадский, связана его особая роль, определяющая значение «биосферы» в целом в эволюционном процессе. «Живое вещество» само по себе выражает те эволюционные процессы, которые возникают вместе и на основе биосферы. При этом важно, по Вернадскому, иметь в виду не просто массу «живого вещества», а его особые качества. «Живое вещество охватывает всю биосферу, ее создает и изменяет, но по весу и объему оно составляет небольшую ее часть. Косное, неживое вещество резко преобладает; по объему господствуют газы в большом разрежении, по весу твердые горные породы и в меньшей степени жидкая морская вода Всемирного Океана. Живое вещество даже в самых больших концентрациях и исключительных случаях и в незначительных массах составляет десятки процентов вещества биосферы и в среднем едва ли составляет одну-две сотых процента по весу. Но геологически оно является самой большой силой в биосфере и определяет, как мы увидим, все идущие в ней процессы и развивает огромную свободную энергию, создавая основную геологически проявляющуюся силу в биосфере, мощность которой сейчас ещё количественно учтена быть не может, но возможно, превышает все другие геологические проявления в биосфере» [2, с. 17].

Характерные свойства биосферы как свойства жизни сохраняются и приобретают новые свои проявления на уровне ноосферы, согласно концепции Вернадского. Даже трансформация сущностных свойств живого на уровне ноосферы позволяет делать о ней достаточно плодотворные заклю-

чения. Но у Вернадского речь идет не только об этой трансформации, а о принципиально новых свойствах, возникших на основе этой трансформации.

Идея ноосферы как продукта развития биосферы действительно становится ключевой в многогранном творчестве ученого. Она приобретает смыслообразующий характер в его научной и общественной деятельности.

Невозможно не принимать во внимание при этом того, что понятие «ноосферы» для Вернадского, при всей его заданности и строгости, тем не менее многопланово. Оно означает, прежде всего, существование человечества. Вместе с тем оно включает в себе смысл разумного человечества, более того, развивающегося в своей разумности человечества, и потому у Вернадского самый главный, как представляется, смысл этого понятия – как идеала человечества, человека, общества, как реализованной разумности человека, открывающей бесконечные перспективы его развития. «Я очень много думал над тем идеалом, который мы получаем в структуре ноосферы» [1, с. 589], – писал Вернадский, прекрасно понимая, как далеко человечеству до этого идеала, а, с другой стороны, как много возможностей заключено в самом существовании человеческого разума.

Вернадский считал, что раскрытие этих возможностей требует, в первую очередь, понимания места человека в существующей действительности и в целом в истории человечества. Как ученый Вернадский стремится понять настоящее через прошлое, а сделать прогноз о будущем через весь эволюционный процесс, особенно через настоящее, и осознать с помощью фактов, событий, по возможности отвлекаясь от исторических эмоций, понятных при исследовании всего того, что касается человека. Исследуя человека, Вернадский не начинает с самого человека. История общества, с его точки зрения, требует понимания, прежде всего, его биологической предыстории, что совсем не означает биологизации им социальных процессов. У него другой, по сравнению с историками и философами, ракурс взгляда на человека и общество, который, как он полагал, открывает новые возможности в понимании человека и его роли в действительности. Для него важно, что «человек и человечество теснейшим образом прежде всего связаны с живым веществом, населяющим нашу планету, от которого они реально никаким физическим процессом не могут быть уединены. Это возможно только в мысли» [2, с. 14]. На языке его терминологии эта мысль выражается им следующим образом: «Человек, как он наблюдается в природе, как и все живые организмы, как всякое живое вещество, есть определенная *функция биосферы*, в определенном ее

пространстве-времени... Человек во всех его проявлениях составляет определенную законо-

Заметим, что сама по себе тенденция обособления закономерного характера появления человечества была в разных формах присуща культуре с самых ранних этапов ее существования. Вместе с тем, эта тенденция видоизменялась, приобретала новые грани актуальности по мере развития общества и во многом была связана с постоянно возникающими новыми социальными противоречиями и трудностями. В острых и трагических поворотах истории по-разному стоял вопрос о том, случайно или не случайно возникло человечество, в чем смысл его существования, возможен ли конец его, и конец жизни на Земле в целом. Двадцатый век обострил эти вопросы. Вернадский как философски мыслящий естествоиспытатель включился своими трудами в эту научно-философскую дискуссию.

Вернадский убежден в том, что мощь ноосферы, явившаяся продолжением и развитием мощи биосферы, включающая мощь биосферы и одновременно многократно превосходящая ее по своим проявлениям и возможностям, может быть гарантией ее прочности и несокрушимости. Он писал: «Цивилизация «культурного человечества» – поскольку она является формой организации новой геологической силы, создавшейся в биосфере, – не может прерваться и уничтожиться, так как это есть большое природное явление, отвечающее исторически, вернее геологически, сложившейся организованности биосферы. Образуя ноосферу, она всеми корнями связывается с этой земной оболочкой, чего раньше в истории человечества в скольконибудь сравнимой мере не было» [2, с. 40].

В чем же, по Вернадскому, состоит эта особенность ноосферы, составляющая ее несокрушимость?

Он видит эту особенность в человеческом разуме и разумной деятельности. В данном подходе достаточно четко выражено понимание Вернадским ноосферы как объективно возникшего этапа объективно развертывающейся эволюции геологических земных процессов, когда неоднократно используемый им термин «геологический процесс» означает в контексте его рассуждений и выводов закономерно осуществляющийся планетарный процесс. Мысль для него – планетное явление, в этом источник ее силы и прочности. Мысль как результат деятельности разума – не просто характеристика ноосферы, она и есть сама по себе ноосфера, она есть создающая себя и развивающая себя. Высшая форма реализации мысли, как считал Вернадский, – это наука. В конечном счете, полагал он, более высокий уровень науки выражается в поступательном движении цивилизации, то есть ноосферы. Связывая прошлое и насто-

мерную часть строения биосферы» [2, с. 40].

ящее, Вернадский писал: «Взрыв» научной мысли в XX столетии *подготовлен всем прошлым биосферы* и имеет глубочайшие корни в ее строении – он не может остановиться и пойти назад. Он может только замедляться в своем темпе. Ноосфера – биосфера, переработанная научной мыслью, подготовлявшаяся шедшим сотнями миллионов, может быть миллиарды лет, процессом, создавшим *Homo sapiens faber – не есть кратковременное и преходящее геологическое явление*. Процессы, подготовлявшиеся многие миллиарды лет, не могут быть преходящими, не могут остановиться... Этому как будто противоречат весь прошлый исторический опыт человечества и события переживаемого нами момента» [2, с. 40].

Для Вернадского важно признать, что чем выше уровень эволюции, тем прочнее основы несокрушимости ноосферы. Однако невозможно отрицать в истории регресс, который, по его признанию, «захватывал большие территории и физически уничтожал целые цивилизации, не носившие в себе самих неотвратимых для этого причин» [2, с. 40]. Вернадский осознавал, что войны XX столетия, явившиеся проявлением варварства человечества, принесли чудовищные моральные и интеллектуальные потери, потери результатов человеческого труда, что они сеют страх и опасения по поводу прочности устоев человеческой жизни и ее разумных оснований... Отметим при этом, что в тридцатые годы он выражал глубокое беспокойство по поводу возможности новой мировой войны. Он писал: «Через 20 лет после окончания войны мы стоим сейчас перед опасностью новой – еще более варварской и еще более бессмысленной войны. Сейчас не только фактически, но и идеологически способом войны является истребление не только вооруженных ее участников, но и мирного населения, в том числе стариков, старух и детей» [2, с. 41]. Современные войны, признавал Вернадский, превращают жестокие и варварские принципы прошлого, с которыми, казалось бы, расставалось человечество по мере своего развития, в жестокую и варварскую реальность. В таком случае встает вопрос о том, насколько неразумие человеческого общества сравнимо по масштабам своего проявления с развитием разума в ноосфере.

Поскольку суть ноосферы, по Вернадскому, заключена в человеческом разуме, главным способом существования ноосферы в конечном итоге, считал он, является наука. Развитие человека и вместе с тем движение к ноосфере или эволюция самой ноосферы, что принципиально неразличимо, осуществляется посредством развития науки. Потенциал человеческого разума и, следовательно, потенциал возможного

развития науки Вернадский считал безграничным. Все человечество, писал он, взятое вместе и в его истории, представляет собой ничтожную массу вещества планеты, превышая по своей ничтожности соотношение «живого вещества» и неживого, когда «живое вещество» – лишь исключительно малая часть планеты. И если сила жизни – не в массе «живого вещества», то тем более сила разумной жизни не измеряется ее количественными параметрами. Вернадский подчеркивал, говоря о человеке: «Мощь его связана не с его материей, но с его мозгом, с его разумом и направленным этим разумом его трудом. В геологической истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление» [1, с. 182].

Проводя параллель между биосферой и ноосферой, Вернадский подчеркивал, что, если биосфера, возникнув и развиваясь, меняет геологический облик планеты, ее геохимические свойства, то возможности разума в этом отношении по существу качественно иные, они не просто безграничны, а, что особенно важно, они могут быть безграничны в своем благотворном влиянии на характеристики планеты, что тем не менее не исключает негативных следствий существования общества, то есть Разума.

Выход из этой сложной для человечества ситуации разумного выбора в возможностях использования Разума Вернадский видел прежде всего в развитии самого Разума, то есть науки. Как известно, XX столетие принесло с собой не только восхищение Разумом, но и страх перед ним. Стали возникать теоретические концепции ограничения развития науки и связанной с ней техники, которые имели в своем содержании реальные основания. Одновременно стали появляться противоположные теории, авторы которых видели прорыв сквозь грозные последствия научного и технического прогресса, тем не менее, в развитии науки и техники, в разумном их использовании. Встает вопрос о том, что может обеспечить эту разумность, от чего она зависит? Различные ответы на этот вопрос объединены часто стремлением обосновать необходимость, прежде всего, понимания происходящих в науке и обществе процессов, осознания объективности развития науки, неизбежности научного прогресса. Эта идея в наибольшей степени присуща творческим исканиям немецкого философа М. Хайдеггера. В разных формах и с различными аргументами она обосновывалась такими учеными как Менделеев, Бор, Гейзенберг, в трудах Моисеева и др. У Вернадского мысль о неизбежности, объективности и потому неодолимости научного прогресса является ключевой. Потому для него является важной идея возможного регу-

лирования, управления научным прогрессом. Он писал, что считает выводами «большого научного значения» свои мысли о том, что «1. Ход научного творчества является той силой, которой человек меняет биосферу, в которой он живет. 2. Это проявление изменения биосферы есть неизбежное, сопутствующее явление росту научной мысли. 3. Это изменение биосферы происходит независимо от человеческой воли, стихийно, как природный естественный процесс... Здесь вскрывается перед нами «закон природы» [2, с. 51]. Все это свидетельствует, по его мнению, о появлении «новой эры в истории планеты» [2, с. 51]. Следовательно, необходимо по возможности подключиться своей мыслью к этому естественному стихийному ходу научного развития, что означает условие его ускорения и одновременно регулирования его направленности. Вернадский пояснял, что влияние разума на планетные процессы настолько масштабно и неотвратно, что его следует рассматривать как процесс изменения самой планеты и в этом смысле как геологический процесс. Он писал: «Хотя человек, *Homo sapiens*, есть поверхностное явление в одной из оболочек земной коры – в биосфере, но новый геологический фактор, вносимый его появлением в историю планеты – *разум* – так велик по своим последствиям и их возможностям, что, мне кажется, можно не возражать против внесения этого фактора для геологических подразделений наряду со стратиграфическими и тектоническими. Масштаб изменений сравним... Наиболее характерной чертой этого процесса является *направленность*... эволюционного процесса жизни в биосфере» [2, с. 53]. Вывод Вернадского о том, что деятельность человеческого разума по своим масштабам представляет собой геологический фактор, особенно актуален в наши дни. Проблемы глобальных изменений (например, глобального изменения климата) стали предметом самостоятельного изучения в современной науке; Вернадский же предвидел необходимость таких исследований полвека назад.

Сложности, возникающие в ходе научного развития, отрицательные последствия развития научно-технической мысли Вернадский связывал в первую очередь с проблемами осмысления самой научной деятельности. В частности, он писал, что наиболее первостепенными для развития науки являются проблемы, связанные с пониманием хода научной мысли, адекватным истолкованием соотношения различных этапов научных представлений: «В тех затруднениях понимания реальности, которые мы переживаем, мы имеем дело не с кризисом науки, как думают некоторые, а с медленно и с затруд-

нениями идущим улучшением нашей основной научной методике» [2, с. 55].

Вместе с тем рационалистические подходы к науке и научным исследованиям постепенно по мере их разработки и по мере формирования общей концепции стали все больше сочетаться с обращением к моральным аспектам проблемы роли науки в обществе, которые по понятным причинам резко возобладали в период Отечественной войны. Неразумие человечества, жестокость войны, использование при этом научно-технических достижений приносили немало страданий Вернадскому, никак не соглашавшемуся обозначать действительность этапом ноосферы. В письме к К.П. Флоренскому он писал в 1943 году, что очень надеется вместе с ним дожить до новой эры человечества – ноосферы. «Но пока мы дойдем до этого времени, – размышлял он, – сколько мучений, бессмысленных и ненужных. Никогда я не чувствовал так, как теперь, с одной стороны, космический процесс, а с другой стороны, пылинку-человека в нем... Никак нельзя понять, для чего нужны такие страдания, какие сейчас происходят в возникшем вторично в человечестве вандализме» [1, с. 614]. XX столетие обратило выдающихся ученых во всем мире к проблеме ответственности ученых за последствия в использовании результатов их научной деятельности. Рассматривая вопрос об использовании человеком атомной энергии, Вернадский писал: «Сумеет ли человек воспользоваться этой силой, направить ее на добро, а не на самоуничтожение? Дорос ли он до умения использовать эту силу, которую неизбежно должна дать ему наука? Ученые не должны закрывать глаза на возможные последствия их научной работы, научного прогресса. Они должны себя чувствовать ответственными за последствия их открытий» [1, с. 331-332]. Вернадский утверждал, что «вопрос о моральной стороне науки» становится действенной силой, и с ним придется все больше и больше считаться» [1, с. 150].

Создается впечатление, что Вернадский всё больше искал ответ на вопрос о том, как справиться с безграничными возможностями науки, которые могут использоваться самыми различными общественными силами. Во всяком случае он не удовлетворялся рассмотрением Разума как человеческого качества, ограничиваясь рамками самой мыслительной деятельности. Вернадский как естествоиспытатель всё ближе подходил к философской традиции исследования человека как единства разума и нравственных качеств, что было характерно в значительной мере русской философии.

Многие мысли, обоснования, рассуждения и требования Вернадского удивительно актуальны в наши дни, что, безусловно, подтверждает

их непреходящую ценность. Вместе с тем, не покидающее ощущение того, что высказаны они практически сегодня, вызывает тревожное чувство нерешаемости тех проблем, которые уже должны были решаться, должны были быть поняты и не нуждаются в повторениях. Речь при этом не идет о новых аспектах целого ряда идей, а лишь об отсутствии прогресса в уже обозначенных, например, о понимании значения развития теоретического знания, науки в наши дни. Отсутствие этого прогресса так опасно всегда и, тем более, по мере движения времени.

Приведем лишь некоторые примеры. Вернадский писал в конце 1930-х годов о роли государственной поддержки теоретических научных исследований, о том, что было бы крайне ошибочным, или попросту невежественным рассматривать науку в ее только прикладном аспекте, как немедленный ответ на проблемы повседневности, что научная работа, помимо ее прикладного значения, должна рассматриваться государством как работа первостепенной важности, наряду с промышленностью, земледелием и т.п.... Это значит, что государство в этом деле не должно учитывать свои задачи по отношению к науке «с точки зрения злости и нужд дня, но глядеть и ориентироваться на будущее».

Центром развития науки в стране должна быть и развиваться как подобный центр Академии наук, «работа которой «не может быть в короткий срок оцениваема». Вернадский исходил из того, что «научное знание – прикладное и чистое – суть единое явление» [1, с. 375], он настаивал на расширении Академии наук, ее постоянном развитии.

Не менее злободневными остаются мысли Вернадского о роли высшей школы, воплощающей в себе единство уровня развитости науки и знания в стране. Обосновывая фундаментальное для общества значение высшей школы, Вернадский подчеркивал сто лет тому назад: «В наш век, в наше время государственное могущество и государственная сила могут быть прочными лишь в тесном единении с наукой и знанием... побеждают и выигрывают те, на стороне которых стоит наука и знание, которые умеют пользоваться их указаниями, умеют создавать кадры работников, владеющие последними успехами техники и точного мышления» [1, с. 22]. «Спасение России заключается в поднятии и расширении образования и знания» [1, с. 193], – настаивал Вернадский, обращая внимание на то, что наука в высшей школе – органическая ее часть, без которой высшая школа просто несостоятельна, причем речь идет у него о науке, которая развивается в стране, поддерживается государством, ценится обществом. «Страна, которая не рабо-

тает самостоятельно в области научной мысли, которая только усваивает образование – чужую работу, – есть страна мертвая» [1, с. 194].

Будучи всегда социально активным человеком, озабоченным судьбами страны, понимая неразрывную связь разума и прогресса, Вернадский писал в своих дневниках в 1941 году: «Невольно мысль направляется на ближайшее будущее. Крупные неудачи нашей власти – результат ослабления ее культурности... Будущее неясно. Цвет нации заслонен дельцами и

лакеями-карьеристами...» [1, с. 603].

Но даже в самые трудные во многих отношениях годы для себя и страны Вернадский продолжал свои исследования о неизбежности будущего разумного общества, о единой для человечества науке и свободе мысли, о господстве Истины как результата развития науки и о счастье продвижения по пути Истины – то есть всего того, что он вкладывал в понятие ноосферы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вернадский В.И. Начало и вечность жизни. М: Советская Россия, 1989. 704 с.
2. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. М: Наука, 1991. 270 с.

PROBLEMS OF SCIENTIFIC SELFCONSCIOUSNESS IN THE CREATIVE WORK OF V.I. VERNADSKY

A.A. Ivanova[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: philosophy@mitht.ru*

It was a key idea of Vernadsky that scientific progress is an objective phenomenon and for that reason cannot be resisted. He believed that it was important to understand this objectivity in order to regulate and control the scientific progress. He believed that his conclusions that the mankind changes the whole biosphere by means of the scientific progress were of great value. According to Vernadsky, this change is taking place as a natural process, but science should get involved in this process and regulate and influence it. In this case the influence of Reason and, therefore, of science, on the evolution of the planet itself becomes a powerful geological process. Moreover, the very process itself acquires a direction, which can be influenced, by trying to predict and avoid the negative consequences, accompanying the progress of science. Many arguments of Vernadsky not only remain valid today, but become more and more significant. Vernadsky wrote about the role of state support of fundamental research, that it would have been erroneous and even illiterate to consider only the applied aspects of science, to see science as an immediate response to the everyday problems. He emphasized that both the fundamental and applied scientific knowledge are naturally connected and form a whole science. Vernadsky insisted that the Academy of Sciences should grow and develop. He emphasized the role of higher education, representing the level of development of science and knowledge in the country. In our time those countries are the winners which have science and knowledge on their side. He was convinced that without independently developing science no country has real prospects.

Key words: *geological process, biosphere, noosphere, reason, science, higher education, progress.*

В.И.ВЕРНАДСКИЙ: ТЕОРИЯ НООСФЕРЫ

**С.М. Сухорукова, профессор, А.М. Погорелый, старший преподаватель,
А.А. Богинская, студент**

*кафедра Эколого-экономического анализа технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119571 Россия
e-mail: sukhorukova@inbox.ru*

Вернадский рассматривал «ноосферу» как этап в эволюции биосферы, начавшийся с появлением человека на Земле. В статье говорится о недопустимости отождествления понятий «ноосфера» и «информационное поле». Излагается история создания В.И.Вернадским учения о «ноосфере». Показана роль экономической науки в согласовании законов экономических и законов природных, что является необходимым условием эволюции биосферы в ноосферу.

Ключевые слова: В.И.Вернадский, теория «ноосферы», экология, экономика.

В.И. Вернадский (1863–1945) рассматривал «ноосферу»^[1] как этап в эволюции биосферы, связанный с появлением человека на Земле. Главную роль при этом он отводил становлению науки, благодаря которой человек, используя биосферу, сохраняет ее жизнеспособность. Критики учения В.И. Вернадского о «ноосфере» указывают на то, что наблюдаемая в наши дни деградация биосферы (сокращение биологического разнообразия, отравление рек и почвы, исчезновение лесных массивов и т.д.), а также и связанный с этим рост экогенных заболеваний человека имеют наукогенный характер. Внедрение достижений научно-технической революции XX века способствовало тому, что создана промышленность, производящая средства уничтожения и природы и самого человечества. В оправдание подобных научных «результатов» за последние десятилетия термин «ноосфера» стал отождествляться с понятием «информационное поле», хотя в их содержании присутствует принципиальное различие. Оно заключается в том, что понятие «информационное поле» рассматривается как «хранилище», куда поступают все знания, если даже они направлены на уничтожение жизни. Но В.И. Вернадский, работая с понятием «ноосфера», связывал с ней именно сохранение жизни.

В.И. Вернадский формировался как ученый в то время, когда масштабы техногенного воздействия человека на природу стали сопоставимы с геологическими явлениями и поэтому встали вопросы: насколько человеку допустимо «менять лик Земли» и существуют ли объективные требования, ограничивающие вмешательство ученых в жизнь планеты? Но что такое «жизнь» и как она возникла на Земле? В то время подобные темы активно обсуждались в обществе^[2]. В.И. Вернадский считал возможным

подойти к этой проблеме в рамках естественнонаучного знания. В письме к будущей жене – Наталье Егоровне – В.И. Вернадский написал: «Чувствую желание охватить Землю как планету. Как это трудно! Но мне кажется, с каждым разом яснее и яснее становится химическая основа жизни на Земле» [1]. Исследуя вопрос о появлении жизни на планете, В.И. Вернадский обратился к существовавшим в то время концепциям. По содержанию статей: «Начало и вечность жизни» (1921), «Начало жизни и эволюция видов» (1922–1926), «Об условиях появления жизни на Земле» (1931) видно его отношение и к принципу Франческо Реди («все живое от живого»), и к тому, что зародыши живых организмов могли быть занесены на Землю из Космоса и т.д. Подчеркивая приоритетное значение эмпирической основы для каких либо обобщений, В.И. Вернадский сосредоточил внимание на «подготовленности» земной поверхности к появлению жизни на Земле: «Как действовал природный механизм в течение сотен миллионов лет геологического времени, – мы не знаем. Это является загадкой так же, как загадкой для нас является и сама жизнь». В 1926 г. В.И. Вернадским была опубликована работа «Биосфера», в которой он начал излагать суть своих представлений по этому вопросу^[3].

Ясной поляне. Сегодня трудно представить, как много значили для россиян размышления Л.Н. Толстого на тему: «зачем живет человек, как относиться к природе в век научно-технических достижений, несет ли ученый ответственность за свои изобретения?» Л.Н. Толстой утверждал: «если наука не основывается на нравственных принципах, она может навредить и человеку и природе ... Во всех областях науки нашего времени – одна и та же черта, делающая праздными все усилия ума людей, направленные на исследования различных областей знания; все исследования науки нашего времени обходят существенный вопрос и исследуют побочные обстоятельства. А что же является основным (не побочным) вопросом для научных исканий? Ответ таков – постижение нравственных основ науки и ответственности ученых за сохранение жизни».

^[3] Понятие «биосфера» ввел в науку австрийский геолог Эдуард Зюсс (1875 г.). Отдельные представления о среде,

^[1] Термин «ноосфера» (греч. νόσφ – разум и σφαῖρα – шар) был предложен Эдуардом Леруа совместно с Пьером Тейяром де Шарденом после лекций по геохимии, которые в 1922/1923 годах прочитал В.И. Вернадский в Сорбонне.

^[2] Не следует забывать, что значительная часть жизни В.И. Вернадского связана с Серебряным веком, и для обсуждения подобных вопросов он неоднократно посещал Л.Н. Толстого в

Над концепцией биосферы В.И. Вернадский начал работать в то время, когда было принято считать, что земная поверхность главным образом преобразуется под влиянием процессов, протекающих в недрах земного шара. Но В.И. Вернадский предложил рассматривать ее (земную поверхность), изменяющуюся благодаря «живому веществу». Создав новую науку – биогеохимию – Вернадский представил биосферу с точки зрения биогеохимических процессов, связанных с деятельностью «живого вещества».

Согласно В.И. Вернадскому, «живое вещество» – совокупность живых организмов – проявляет себя в биосфере через биогеохимическую работу: «Эта работа выражается беспрестанным движением химических элементов земной коры (их геохимическими циклами), движением, производимым дыханием (газовый обмен), питанием, метаболизмом организмов вообще, их ростом и размножением... как продукт этой работы, можно представить всю биогеохимическую энергию каждого живого тела следующим уравнением:

$$E=E_1+E_2+E_3$$

где E – вся биогеохимическая энергия этого живого тела, а E_1 , E_2 , E_3 = ее части, которые производят массу (E_1), метаболизм (E_2) и размножение (E_3) живого тела» [2]. Вернадский показал, что организмы, вместе взятые, играют существенную роль. За миллиарды лет благодаря биогеохимической деятельности «живого вещества» подготавливаются условия для жизни человека на Земле, в частности – атмосферы: «Газовая атмосфера Земли – биогенного происхождения и создание ее есть основная биогенная функция живого вещества» [3].

В.И. Вернадский проанализировал превращения, которые происходят в живом, косном, биокосном веществе биосферы и т.д. Результаты его исследований привели к выводу, что ни один живой организм в биосфере не находится в изолированном состоянии: все организмы связаны питанием, дыханием, размножением и между собой и с природной средой. Не составляет исключения и человек. «Обычно говорят о человеке как о передвигающемся на нашей планете индивидууме, который свободно строит свою историю. До сих пор ученые ... не считаются с естественными законами биосферы – той земной оболочкой, где только и может существовать жизнь ... и эта неразрывная соорганизованность теперь начинает перед нами точно выясняться» [4].

[3] В которой обитают живые организмы, встречались в трудах голландских ученых Б. Варениуса (1629–1695) и Х. Гюйгенса, французских ученых Ж. Бюффона (1707–1788), Ж. Кювье (1769–1832), Ж.Б. Дюма (1800–1884), Ж. Бусенго (1802–1887), немецкого химика Ю. Либиха (1803–1873) и т.д.

В.И. Вернадский, считая, что «организованность» является существенным признаком «жизни» (Ламарк, Брюкке и др.), дает представление о биосфере, как таком «организованном» состоянии живого вещества, которое обеспечивает условия воспроизводства биосферы в состоянии, отвечающем генетической заданности человека. И человеку при использовании биосферы следует учитывать эту функцию ее «организованности».

В.И. Вернадский, занимаясь, практическими вопросами использования биосферы, в 1915–1918, 1921–1930 гг. работал при Академии наук в Комиссии по изучению естественных производительных сил России. Эта Комиссия выявила ряд месторождений для промышленного освоения, организацию которого он считал важной не только государственной, но и теоретической проблемой.

Сразу по окончании Петербургского Университета В.И. Вернадский начал собирать сведения о «преобразовательной» деятельности человека, в частности, о новых химических соединениях, образующихся в сфере «индустриальной деятельности». В работе «Опыт описательной минералогии» он опубликовал сведения о росте мировой добычи сырья его переработке, получении «техногенного» минерала. Затем в работе «История природных вод» В.И. Вернадский начал публиковать сведения по изменению водных ресурсов на Земле: «под влиянием человеческой деятельности девственные реки исчезли и заменились нового типа водами, ранее не существовавшими... во всей биосфере идет переработка природных вод и одновременно создание новых культурных рек, озер, прудов, прибрежных морских образований, почвенных растворов». Это говорит о том, как писал В.И. Вернадский, что с появлением «преобразовательной» человеческой деятельности возникла новая форма биогеохимической энергии. Но возможность выживания для человека, как биологического вида, теперь связана с наукой, способной вывести на такие способы преобразования биосферы, которые не угрожают его жизни и «которые можно назвать ... культурной биогео-химической энергией, ... которые и создают ноосферу» [5].

Понимая значимость науки, как «планетного явления», В.И. Вернадский говорил в связи с этим об ответственности ученых. Так, в 1921 г., приступая к организации Радиевого института, он предупреждал: «Мы подходим к великому перевороту в жизни человечества, с которым не могут сравниться все ранее им пережитые... Сумеет ли человечество воспользоваться новой силой, направить ее на добро, а не на самоуничтожение?... Ученые должны чувствовать свою ответственность за последствия их открытий». В.И. Вернадский полагал, что большая

ответственность ложится и на экономическую науку. Согласование природных законов и законов экономических является условием перехода биосферы в ноосферу, как целостную социо-природную систему на планете.

К экономической науке В.И. Вернадский относился весьма серьезно. Он считал, что ни одна другая наука не представляет так реально значение сохранения жизнеспособности биосферы, как «общего блага». В этом отношении к экономике большую роль сыграла семья В.И. Вернадского.

В.И. Вернадский родился в семье известного экономиста – Ивана Васильевича Вернадского (1821–1884) – основоположника истории экономической мысли в России. И.В. Вернадский предложил классифицировать экономические школы по нравственным критериям, рассматривая их:

- как «положительные», когда экономическая теория служит общим интересам;
- как «отрицательные», когда экономическая теория отвечает интересам лишь отдельных лиц.

В семье с особым почтением относились к памяти первой жены И.В. Вернадского – Марии Николаевны Вернадской (1831–1860), которая также была экономистом. Доказывая созидательность сил, направленных на «общее благо», М.Н. Вернадская писала: «В соединении – вся сила человечества, в разделении – его слабость. Поэтому все то, что препятствует этому соединению, вредит общему благу. Враждебные чувства одного народа к другому, вследствие которых происходят разорительные войны, мелкое самолюбие, побуждающее народ считать себя лучше всех прочих народов земного мира ... – все эти причины, препятствуют соединению сил человечества, останавливают его развитие и замедляют ход истории» [6]. Так что В.И. Вернадский, верный семейным традициям, считал, что научная деятельность должна быть направлена на «общее благо», в данном случае – на сохранение условий жизни человека на планете. При этом В.И. Вернадский полагал, что деятельность по сохранению биосферы отвечает требованиям развития жизни в космосе.

В.И. Вернадский, создавая свое учение о биосфере, использовал знания о связи нашей планеты с Солнцем, о положении Солнечной системы в галактике Млечного пути и т.д. Кстати, у многих древних народов отношение к природе построено на астрономических знаниях, и В.И. Вернадский считал, что подобные «донаучные» знания следует учитывать при изучении жизни в Космосе.

Используя термин «всюдность» жизни, В.И. Вернадский писал, что простейшие организмы, устойчивые к губительным для высокоорганизо-

ванных форм воздействиям внешней среды (низкие температуры, высокий уровень радиации и т.п.), могут существовать и на других планетах и в межпланетных пространствах, переносясь вместе с метеоритами и космической пылью. Он считал, что наука обязательно обратится к этому вопросу, ибо «...это самое глубокое проявление самосознания, когда человек пытается определить тайну жизни не только на нашей планете, но и в Космосе» [7].

В.И. Вернадский писал: «... в историческом ходе создания теории ноосферы ... три процесса имели наибольшее значение. Во-первых, создание математики, уходящее в глубь веков, в Египет, к халдеям, больше 6 тысяч лет тому назад ... Во-вторых, создание научного аппарата в области естественно-исторических и гуманитарных наук – итог последних четырех столетий нашей эры. В-третьих, понимание о Космосе... о чем размышляли античные философы, что ярко представлено в древнеиндийских учениях» [8].

Работая в Комиссии по истории знаний (КИЗ) при АН СССР (в период 1921–1941 гг.), В.И. Вернадский в отношении понятия «ноосферы» для научной общественности возвратил пласты глубокой ретроспективы. При обращении к древним учениям В.И. Вернадский указывал на их общую черту – представление об идее, эволюции Вселенной, и необходимость следования которой связывалось с нравственностью человека^[4]. В наши дни интерес к теории В.И. Вернадского о «ноосфере» растет, так как все более осознается необходимость ответственности ученых за сохранение в биосфере, ее живого вещества.

В.И. Вернадский выделил ряд свойств «живого вещества». В частности, одно из них состоит в следующем: при эволюции видов выживают те организмы, которые увеличивают биогеохимическую энергию на Земле. Но, начиная с XX века, «живое вещество» на планете

^[4]В Ведах – древнейшем памятнике Древней Индии (примерно 8000 лет до н.э.) – описывается происхождение Мира из «первичного Атома», вмещающего в себя и Материю, и Идею. «Атом» – та первооснова, которая при последующей трансформации согласно его идее дала все многообразие проявленной реальности. Согласно индийским учениям только высоконравственное состояние человека позволяет постичь эту идею. Древнекитайский мудрец Лао-цзы (604 до н.э.) в трактате «Дао Дэ Цзин», излагая свое учение, трактовал понятие «У-вэй» (китайский язык – «недеяние») как непротиводействие «Дао» – пути эволюции Вселенной («Дао» – *кит.* – «путь»). Лао-цзы считал, что «Дэ» – то нравственное состояние человека, которое позволяет постичь «Дао» и следовать ему. У Анаксагора – древнегреческого философа, математика и астронома (500–428 г. до н.э.) встречается понятие «νους» («нус» – «мысль»), под действием которого неподвижная первома́сса приобрела вращательное движение и ее первочастицы – «семена» – стали образовывать различные сочетания, которыми заполнилось пространство Космоса.

сокращается: исчезают целые виды животных и птиц, водорослей и растений. При этом растут и добыча минеральных ресурсов, и отходы производства, т.е. нарушаются сложившиеся круговороты вещества в биосфере и изменяются те основы среды, с которыми биогеохимически связано «живое вещество»: «Между косным и живым веществом есть непрерывная, никогда не прекращающаяся связь, которая может быть выражена как непрерывный биогенный ток атомов из живого вещества в косное вещество и обратно» [9]. Внесение изменений в среду нарушает тот принцип биогеохимического единства биосферы, о котором писал В.И. Вернадский.

Разрушительные последствия техногенной деятельности человека В.И. Вернадский считал издержками временными и со временем преодолимыми. Чтобы оценить степень его оптимизма, следует напомнить, что основные работы о переходе к «ноосфере» относятся ко времени второй мировой войны. Работая над книгой «Научная мысль как планетное явление» (1944 г.), В.И. Вернадский написал: «Несмотря на ужасы безумного самоистребления и трат на это средств, которые должны были бы идти на культуру, а не на варварство, – я смотрю вперед с большой уверенностью ... Мне представляется неизбежным переход биосферы в ноосферу. Он подготовлялся сотнями тысяч поколений и не может быть изменен «случайностями человеческой истории» [10]. В.И.Вернадский утверждал, что время осознанного перехода в ноосферу наступило: «человек реально понял, что он житель планеты и может – должен – мыслить и действовать ... в планетном аспекте... в определенной земной оболочке, с которой он неразрывно связан, закономерно связан и уйти из которой он не может ... В геологической истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это, и не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление» [11].

В наши дни, благодаря происходящей глобализации человечество действительно могло бы стать единым целым и приступить к со-

гласованному, безопасному использованию биосферы. Но, как показывает реальность, нарастает вооруженное противостояние народов в борьбе за обладание ресурсами биосферы. Поэтому сегодня возникает вопрос: переход в «ноосферу» практически возможен? Сам В.И. Вернадский писал о «ноосфере» иногда как о состоявшейся реальности, иногда – как о будущем, но среди условий, необходимых для становления ноосферы он, в частности, называл «прекращение войн». И это будет возможно, если ученые предоставят понимание биосферы, как общего дома, где существование людей взаимосвязано. В.И. Вернадский был уверен, что только в таком случае наука способна вывести человечество, на сотрудничество, построенное на принципах сохранения жизни. Но что такое «жизнь»? В своей последней работе В.И. Вернадский написал: «Положение «жизни» в научном мироздании нам совсем не ясно ... Мы не только не знаем, куда надо поставить линию жизни в научной реальности, но обходим в науке саму эту проблему...» [12]. Может быть, поэтому ученые в наши дни способствуют сокращению на Земле «живого вещества» при увеличении вещества «искусственного», переходя к созданию новых организмов и к производству новых материалов, не включающихся в природный круговорот вещества? Как показывает практика, такая научная деятельность сопровождается увеличением эколого-экономических издержек производства, что ведет к сокращению реальной доходности производства. Экономической теории пора признать, что экономический рост (Экон Р) обратно пропорционален росту «искусственного вещества» ($P_{ив}$):

$$\text{Экон Р} = 1 / P_{ив}$$

Поэтому, чтобы не завести экономику в тупик и не прийти к самоуничтожению, человек при использовании биосферы должен заботиться о сохранении ее «живого вещества». Это положение можно рассматривать как научное завещание В. И. Вернадского.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Архив Академии Наук, ф.518, оп.7, д.41, л.76 (Письмо к Н.Е. Вернадской 28 авг. 1894 г.)
2. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994. С. 413.
3. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. С. 173.
4. Вернадский В.И. Биосфера. М.: Наука, 1945. С. 175.
5. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1991. С. 126.
6. Вернадская М.Н. Опыт популярного изложения основных начал науки экономики. СПб., 1861. С. 57.
7. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. С. 167.
8. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы земли и ее окружения. М.: Наука, 2001. С. 290–291.
9. Вернадский В.И. Размышления натуралиста. М.: Наука, 1975. С. 16.10. Архив Академии Наук, ф.779, оп.2, д.55, л.4 (Письмо к П.К.Коковцеву 8-16 мая 1938 г)
11. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1991. С. 28, 240.
12. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1991. С. 148.

V.I.VERNADSKIY: NOOSPHERE THEORY

S.M. Sukhorukova[®], A.M. Pogoreliy, A.A. Boginskaya

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[®]Corresponding author e-mail: sukhorukova@inbox.ru

As the article shows, V.I.Vernadskiy considered noosphere as stage in the process of biosphere`s evolution, which started when a man appeared on Earth. The principle difference between conceptions of "noosphere" and "information field" is described. The history of creating "noosphere theory" as well as conditions for using scientists`s activity for the purpose of safe of biosphere`s unity are also proposed in the article. The importance of economic science in concordance of economic and natural laws for safe of biosphere and further evolution of biosphere into noosphere is noted.

Key words: *V.I.Vernadskiy, noosphere theory, ecology, economics.*

АКАДЕМИК ВЕРНАДСКИЙ У ИСТОКОВ ПРЕПОДАВАНИЯ НА МОСКОВСКИХ ВЫСШИХ ЖЕНСКИХ КУРСАХ

Б.Ф. Богатиков, директор, Л.Г. Васичева, заместитель директора,

С.В. Разливинская*, доцент

Музей МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

**кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

e-mail: sveta@mitht.ru

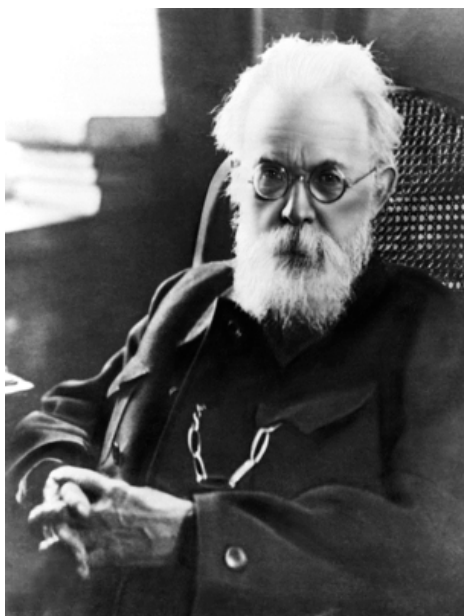
Статья посвящена великому русскому ученому и мыслителю, академику Владимиру Ивановичу Вернадскому (1863–1945), стоявшему у истоков преподавания на Московских высших женских курсах, впоследствии МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Заложенные В.И. Вернадским основы минералогической школы, поставленный курс минералогии сохраняют свою актуальность и сегодня.

Приводятся интересные факты о демарше профессоров (в том числе В.И. Вернадского) из Московского университета в 1911 году вследствие неправомерной политики министра народного просвещения Л.А. Кассо.

Ключевые слова: В.И. Вернадский, минералогия, Московские высшие женские курсы, В.И. Герье, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, минералогический кабинет, Московский университет, научные школы.

Рождение нового знания – великая тайна Разума.

Но не менее таинственно формирование Мыслителя – человека, которому удастся увидеть дальше других, глубже других понять причины и следствия, проанализировать события и их неопознанные до этого связи и взаимодействия...



В.И. Вернадский, 1944 г.

Выдающийся ученый Владимир Иванович Вернадский получил мировую известность благодаря трудам, ставшим основой новых научных направлений в геохимии, биохимии, радиологии. Он является автором многих работ по философии естествознания и науковедению, основоположником современной экологии, создателем учения о биосфере и ее эволюции, о воздействии человека на окружающую среду и о преобразовании биосферы в ноосферу – сферу разума [1]. Имя В.И. Вернадского широко известно во всем мире. Его 150-летний юбилей является прекрасным поводом обратиться к некоторым моментам биографии этого великого подвижника науки, связанным с преподаванием на Московских высших

женских курсах (МВЖК), наследником которых стал МИТХТ, ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Первое в России учебное заведение для женщин с университетской программой было основано профессором Московского университета Владимиром Ивановичем Герье, который подготовил экспериментальный Устав Женских курсов, а министр народного просвещения граф Д.А. Толстой дал разрешение на их открытие в Москве. 1 октября 1872 года на Волхонке в здании Первой мужской гимназии состоялось торжественное открытие Московских высших женских курсов, положивших начало высшему женскому образованию в России. Представители лучших научных школ, составлявших славу и гордость отечественной и мировой науки, являлись преподавателями МВЖК [2].

В период с 1888 по 1899 годы, в связи с политическими процессами, происходящими в стране, прием на курсы был закрыт, но они продолжали свое существование в форме «общедоступных лекций» и «коллективных уроков». Авторитет таких лекций и уроков был достаточно высок, поскольку вели их известные ученые И.М. Сеченов (физиология человека), К.А. Тимирязев (физиология растений), В.И. Вернадский (минералогия), С.А. Чаплыгин (математика) и многие другие.

В 1900 году МВЖК возобновили свою деятельность. Новые курсы уже не были частным заведением, получая часть средств от Министерства народного просвещения.

Срок обучения увеличился до четырех лет.

На вновь открытых курсах было два отделения – историко-философское и физико-математическое. Позже историко-философское отделение стало именоваться историко-филологическим, а место отделений заняли факультеты. В дополнение к двум имевшимся, в 1906 году был открыт медицинский факультет, что сделало структуру курсов близкой к структуре классического университета (до революции университеты в России состояли, как правило, из четырех факультетов: историко-филологического, физико-математического, медицинского и юридического) [2].



В.И. Вернадский среди слушательниц Высших женских курсов, 1903 г.

Профессор В.И. Герье бесспорно возглавлял Московские высшие женские курсы, но в 1905 году должность директора МВЖК стала выборной, и В.И. Герье, находившийся в то время за границей, избран не был. Это событие совпало по времени со вступлением в силу «Временных правил 27 августа 1905 года», которые непосредственно касались работы высших учебных заведений. На основании этих правил Совет Московских высших женских курсов 6 октября 1905 года избрал на должность директора курсов профессора В.И. Вернадского [3]. Однако почти одновременно он был избран на должность помощника ректора Московского университета, где и приступил к исполнению своих обязанностей. В связи с отказом В.И. Вернадского занять должность директора Московских высших женских курсов, Совет курсов 29 октября 1905 года избрал на эту должность профессора С.А. Чаплыгина. Начиная с этого времени, деканы и секретари факультетов избирались советами факультетов.

В том же 1905 году в Московском университете был введен новый устав, давший профессорам право избирать из своей среды администрацию университета – ректора и его помощников. Однако Министерство народного просвещения прилагало все усилия, чтобы ограничить автономию университета, и юридически к началу 1910-х годов университетская автономия перестала существовать.



В.И. Вернадский (в центре) в кругу ассистентов МГУ (слева направо В.В. Карандеев, Г.А. Касперович, А.Е. Ферсман, П.К. Алексам), 1911 г.

11 января 1911 года последовало распоряжение Совета министров о запрещении всяких студенческих собраний в стенах высшей школы, а 17 января – циркуляр о выработке новых мер против студенческих беспорядков. Эти распоряжения вызвали студенческие волнения, забастовки и привели к моральной дезорганизации студенчества, а в результате – к разгрому Московского университета. После того, как в стены университета была введена полиция для прекращения студенческих выступлений, избранные ректор Московского университета А.А. Мануйлов, помощник ректора М.А. Мензбир и проректор П.А. Минаков отказались в знак протеста от занимаемых ими административных должностей. Ответом министра народного просвещения Л.А. Кассо было увольнение этих трех профессоров из Московского университета [4]. В знак солидарности с увольняемыми, 21 профессор Московского университета подал в отставку. За ними последовали приват-доценты и младшие преподаватели. Таким образом, из Московского университета ушло более 100 человек преподавательского состава, В.И. Вернадский был в их числе [5]. Он описал историю этой борьбы в статье «1911 год в истории русской умственной культуры». Ученый гневно клеймит правительство за «небывалый разгром русской науки». В его кабинете висит на видном месте фотография группы профессоров, покинувших Московский университет в 1911 г.



В.И. Вернадский в группе профессоров, покинувших Московский государственный университет, 1911 г.

В фондах Российского Государственного Исторического Архива (РГИА) (г. Санкт-Петербург) хранится прошение об увольнении от должности, собственноручно написанное В.И. Вернадским (рис. 1):

«Его Превосходительству
Господину Ректору
Императорского Московского
Университета,

Не имея возможности исполнять обязанности профессора Московского Университета, честь имею просить Ваше Превосходительство ходатайствовать об увольнении меня от должности ординарного профессора Императорского Московского Университета по кафедре минералогии и геологии.

Ординарный Профессор Императорского Московского Университета

В.И. Вернадский

2. II. 1911».

Общественный резонанс в связи с демаршем московских профессоров был грандиозен. Отзвуки его прокатились и по верхушке правящего класса, и по широким слоям демократической общественности. Весьма характерной явилась реакция Управляющего Министерством народного просвещения по поводу отставки большого числа профессоров. Он высказал озабоченность, что «подобный одновременный отказ означенных профессоров должен, в особенности в настоящее время, способствовать дальнейшему развитию беспорядков в высшей школе» (рис. 2).

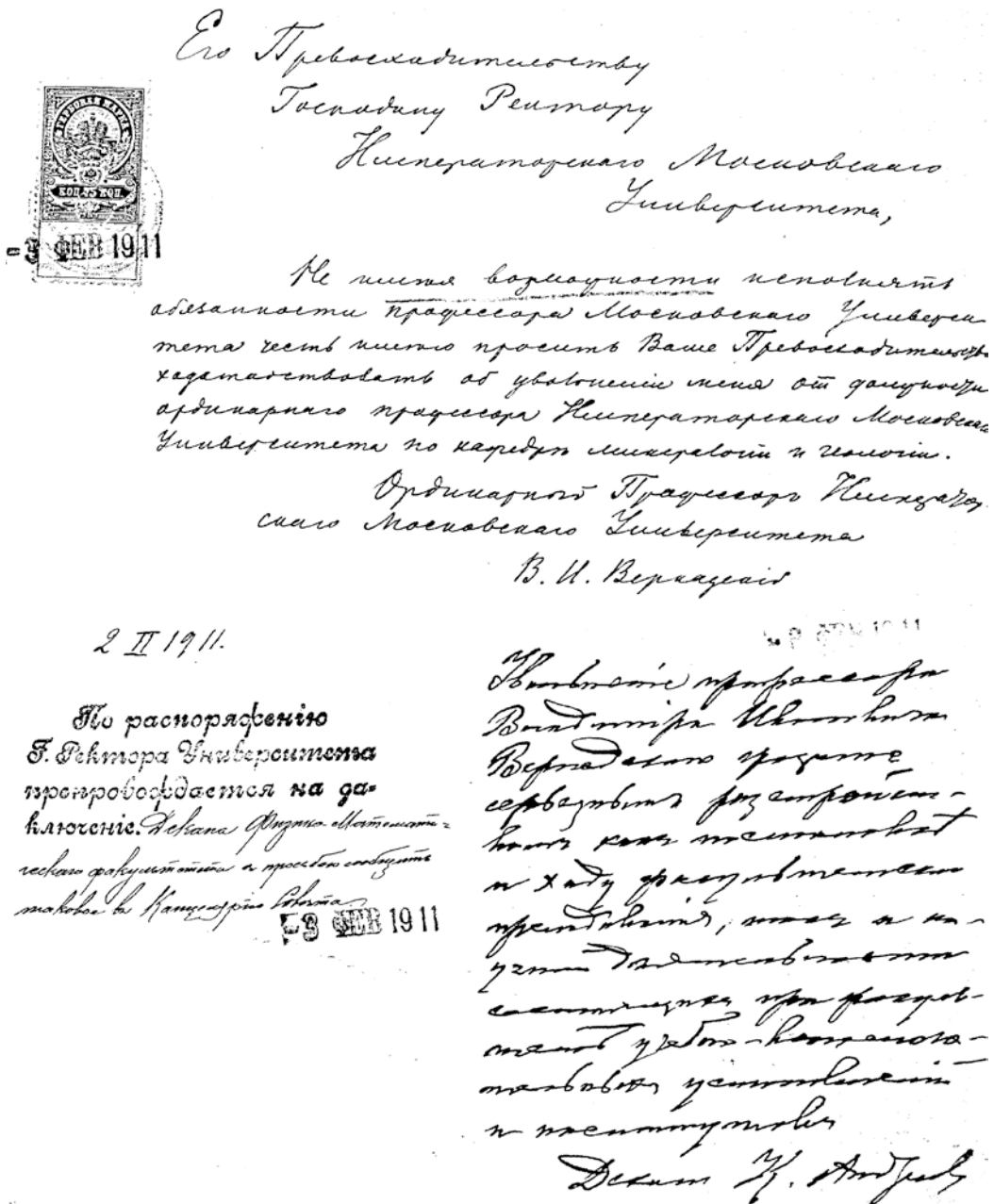


Рис. 1. Прошение В.И. Вернадского об увольнении от должности ординарного профессора Императорского Московского Университета, 02.02.1911 г. Из фондов РГИА (г. Санкт-Петербург).

У П Р А В Л Я Ю Щ И Й
М И Н И С Т Е Р С Т В О У
Н А Р О Д Н А Г О П Р О С В Е Щ Е Н И Я

Совершенно доверительно.

Милостивый Государь

февраля 1911 г.

Александръ Сергѣевичъ.

№

Handwritten signature: Таньбевъ

Нижеслѣдующіе профессора ИМПЕРАТОРСКАГО Московскаго Университета: ординарные: дѣйствительные статскіе совѣтники: Ротъ и Вернадскій, статскіе совѣтники: Чаплыгинъ, Рейнъ, Петрушевскій, Зелинскій, Лебедевъ и Хвостовъ и экстраординарные: статскіе совѣтники: Шершеневичъ и Сербскій, коллежскій совѣтникъ Алексинскій и надворный совѣтникъ Эйхенвальдъ подали прошенія отъ увольненія ихъ отъ занимаемыхъ ими въ Университетѣ профессорскихъ должностей.

Принимая во вниманіе, что подобный одновременный отказъ означенныхъ профессоровъ долженъ, въ особенности въ настоящее время, способствовать дальнѣйшему развитію безпорядковъ въ высшей школѣ, и находя, что пребываніе указанныхъ лицъ въ должностяхъ профессоровъ не мо-

Его Высокопрев-ству

А. С.

ТАНЬБЕВУ.

жетъ быть болѣе терпимо безъ ущерба для академической дѣятельности упомянутаго Университета, я призналъ необходимымъ немедленно уволить ихъ, согласно прошеніямъ.

Сообщая о вышеизложенномъ и препровождая проекты статей для включенія въ ВЫСОЧАЙШІЙ приказъ по гражданскому вѣдомству, имѣю честь покорнѣе просить Ваше Высокопревосходительство, во вниманіе къ тому, что изъясненное распоряженіе высшаго правительства пріобрѣтетъ особливую важность, если оно послѣдуетъ въ ближайшій промежутокъ времени послѣ подачи вышеуказанныхъ демонстративныхъ прошеній должностныхъ лицъ, - не отказать въ зависящемъ распоряженіи, чтобы означенныя статьи были распубликованы на ближайшихъ дняхъ и при томъ не позднее среды 16 сего февраля, когда въ Государственной Думѣ будутъ обсуждаться вопросы по высшей школѣ.

Примите увѣреніе въ совершенномъ моемъ почтеніи и истинной преданности

Рис. 2. Письмо Управляющего Министерством Народного Просвещения, 1911 г. Из фондов РГИА (г. Санкт-Петербург).

Однако общественность по-иному восприняла уход профессоров из Московского Университета. На имя Владимира Ивановича Вернадского была направлена телеграмма от Петербургского Минералогического Общества, напечатанная в газете «Русское слово». В ней говорилось: «Императорское петербургское минералогическое общество, узнав о вынужденном оставлении вами кафедры минералогии в московском университете, кафедры, на которой вы так плодотворно и с большой пользой для минералогической науки работали, шлет вам, а в вашем лице и товарищам, покинувшим вместе с вами университет, выражение глубо-

кого сочувствия и сожаления. Общество хочет верить, что старейший русский университет выйдет невредимым из переживаемых потрясений, и что незаменимые научные силы вновь получат возможность плодотворно и достойно работать для русской науки и для русского просвещения».

Телеграмма, напечатанная в газете «Русское слово», хранится в том же деле об увольнении профессоров, вырезанная и наклеенная на бланк Осведомительного бюро при Главном управлении по делам печати, а не в подшивках газеты за февраль 1911 года (рис. 3).

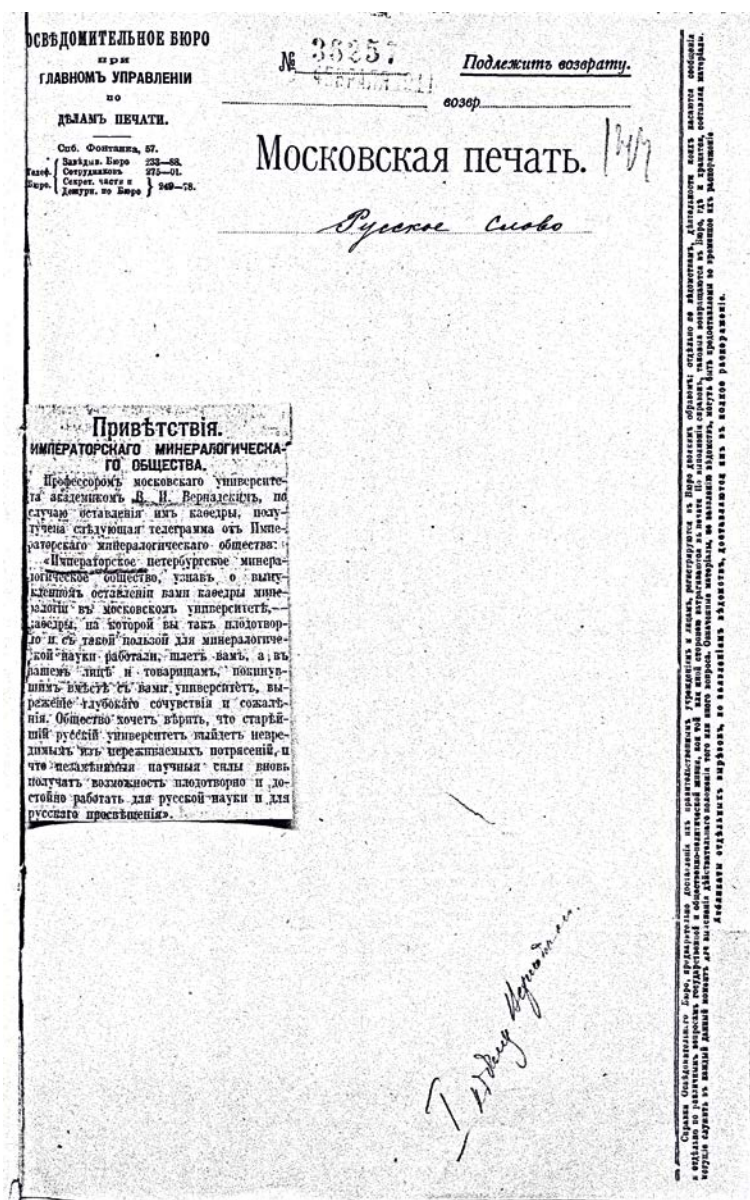


Рис. 3. Бланк Осведомительного бюро с вырезкой из газеты «Русское слово» телеграммы Петербургского Минералогического Общества, 1911 г. Из фондов РГИА (г. Санкт-Петербург).

Широкие круги российской общественности еще долго обсуждали профессорский исход из Московского университета, отголоски которого можно было найти и через год в той же газете: в статье под характерным названием

«Распыление научных сил» (рис. 4) автор с плохо скрываемым сожалением пишет о фактическом крахе многих научных школ, возглавляемых изгнанными год назад из Университета профессорами.



Рис. 4. Фрагмент статьи в газете «Русское слово», приуроченной к годовщине ухода профессоров из Московского университета, 1912 г. Из фондов РГИА (г. Санкт-Петербург).

Насколько же было велико возмущение российской общественности, если даже через год после упомянутых событий острота обсуждения в прессе не снижалась!

Эта статья также хранится в деле об увольнении профессоров, что подтверждает то исключительное внимание со стороны Охранного отделения, которое уделялось конфликту между профессорами Университета и чиновниками Министерства.

Вообще, 1911 год считается этапным в жизни Московских высших женских курсов по ряду причин. Во-первых, появляется закон, согласно которому выпускницы высших женских курсов получают право держать экзамен в государственных испытательных комиссиях для получения диплома о высшем образовании. Во-вторых, в связи с разразившимся конфликтом между Московским университетом и министром народного просвещения Л.А. Кассо, многие из 120 человек, покинувших Московский университет, приступили к работе на МВЖК.

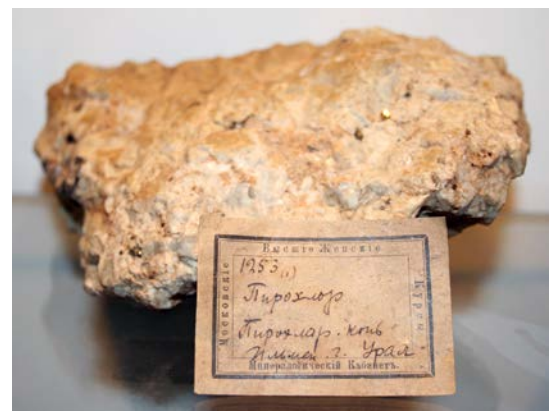
В целом к 1912 году на курсах работало 227 профессоров, преподавателей, лекторов и ассистентов, более трети которых имели ученые

степени доктора или магистра. Имена многих профессоров МВЖК и по сей день известны не только специалистам в области истории образования и науки. Достаточно вспомнить химиков А.Н. Реформатского и Н.Д. Зелинского, математика Б.К. Млодзеевского, математиков и физиков С.А. Чаплыгина и А.В. Цингера, астронома П.К. Штернберга, биологов М.А. Мензбира и Н.К. Кольцова, физиологов М.Н. Шатерникова и Л.С. Минора, философов Л.М. Лопатина, П.И. Новгородцева и С.Н. Трубецкого, историков М.К. Любавского, Ю.В. Готье, И.В. Цветаева, кристаллографа и минеролога В.И. Вернадского и многих других [2].

Будучи одним из первых профессоров Московских высших женских курсов, начавших преподавать на физико-математическом факультете, В.И. Вернадский разработал методически оформленный, всеобъемлющий курс кристаллографии (лекции, практикумы, семинары). Он основал Минералогический кабинет, до сих пор существующий в стенах МИТХТ и являющийся неотъемлемой частью учебного процесса [5].



Минералогический кабинет МИТХТ.



Образец минерала пироклора, привезенного для Минералогического кабинета МВЖК с Урала. Фонды Минералогического кабинета МИТХТ.

Как упоминается в [6], в 1909 году минералогическая коллекция (учебная и основная) насчитывала 900 образцов и заключала в себе наиболее важные виды в их парагенетических отношениях, что позволяло иллюстрировать на лекциях по минералогии наиболее важные химические процессы земной коры. Библиотека Минералогического кабинета состояла из 130 книг и брошюр и содержала наиболее важные основные



Титульный лист издания 1909 г. «Кабинет минералогии и кристаллографии высших женских курсов в Москве. Исторический очерк и современное состояние» под редакцией В.В. Карандьева. Фонды Минералогического кабинета МИТХТ.

В методах преподавания минералогии Вернадский был новатором. Он сразу решительно отделил кристаллографию от минералогии, считая, что кристаллография опирается на математику и физику, в то время как минералогию он рассматривал как химию земной коры, связанную с геологией.

К началу XX века минералогия оставалась еще описательной наукой, происхождение многих минералов было неизвестно. Вернадский в своих минералогических работах показал, что минералы являются продуктом природных химических процессов. Им была создана генетическая минералогия и химические основы систематики и классификации материалов. По Вернадскому, минералы – особая форма комплексных соединений химических элементов, они представляют собой следы происходивших когда-то на Земле физико-химических процессов. На основе не кабинетных рассуждений, а большого экспериментального и экспедиционного опыта Вернадский утверждает, что география минералов имеет также право на существование, как и география животных, и география растений [7, 8].

Лекции Вернадского, в которых он излагал совершенно новый взгляд на минералогию, переиздавались неоднократно. В издании

сочинения по кристаллографии и минералогии, необходимые справочные издания и учебники. В качестве пособий для лекций по кристаллографии имелся набор деревянных и картонных кристаллических моделей и ряд стеклянных таблиц, а также довольно ценный набор проволочных, стеклянных и деревянных (эллипсоиды) моделей для объяснения, главным образом, оптических явлений в кристаллах.



Гониометр – прибор для измерения углов между плоскими гранями твердых тел, 1949 г. Фонды Минералогического кабинета МИТХТ.

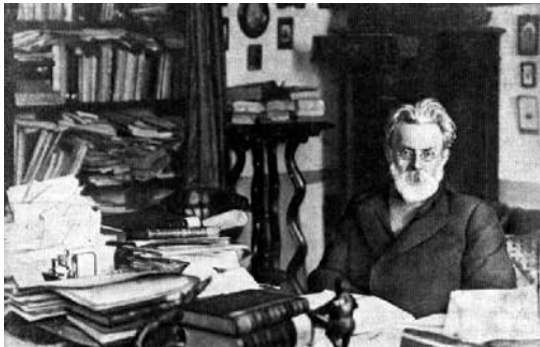
1910 года на обложке дана диаграмма, показывающая распределение химических элементов в земной коре. Так, постепенно углубляясь в минералогию, В.И. Вернадский подошел к основным идеям геохимии.



Титульный лист книги В.И. Вернадского «Минералогия» с диаграммой распределения химических элементов в земной коре, Москва, 1910 г.

В период с 1906 по 1918 гг. выходят в свет отдельные части его фундаментального труда «Опыт описательной минералогии». В.И. Вернадский подошел к минералогии с новой точки зрения: он выдвинул идею эволюции всех минералов. Главная цель минералогии, по Вернадскому, – изучение истории минералов в земной коре. Он установил пути превращения одних минералов в другие и указал на роль этих процессов, в частности, при образовании месторождений полезных ископаемых [7].

Трудоспособность ученого была поразительна. Он работал до поздней старости по десять-двенадцать часов в сутки и даже больше, сочетая при этом постоянный и острый интерес к исследованиям и одновременно строгую организованность труда. Вот что говорил о своем образе жизни сам Вернадский [9]: «У меня осталась очень хорошая справочная библиотека... Я владею (для чтения) всеми славянскими, романскими и германскими языками. Ночами сплошь я никогда не занимался, но в молодости занимался до 1-2 часов ночи. Вставал всегда рано. Никогда не сплю днем и никогда не ложусь днем отдыхать, если не болен. Не курю и никогда не курил, хотя моя семья – отец, мать и сестры – все курили. Не пью (кроме – редко – вина). Водку пил раз в жизни.



В.И. Вернадский за работой, 1941 г.

После моего долгого пребывания во Франции я принял распределение времени тамошних ученых. Встаю рано утром (6-7 часов), ложусь в 10 ч.

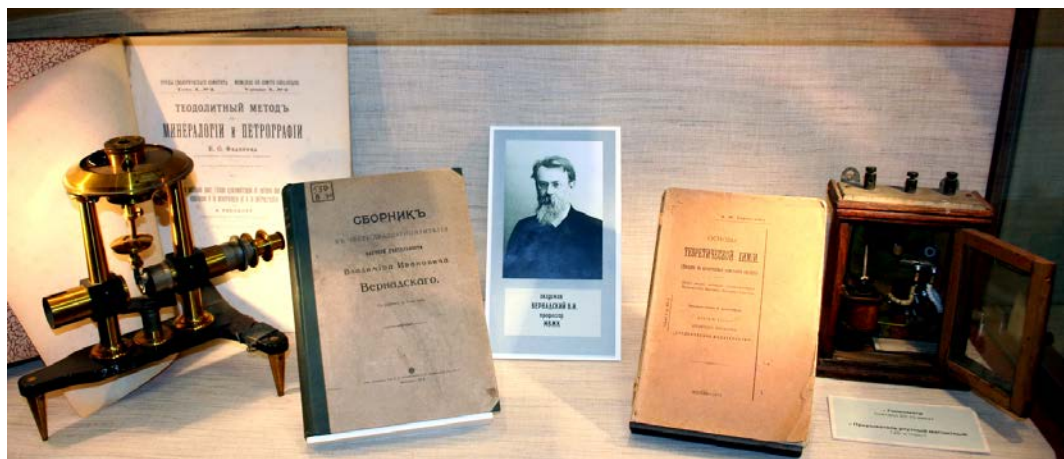
Художественную литературу люблю и за ней внимательно слежу. Очень люблю искусство, живопись, скульптуру. Очень люблю музыку, сильно ее переживаю...

Считаю наилучшим видом отдыха прогулки пешком, прежде – в лодке, поездки за границу...».

Громадное значение Вернадский придавал обмену научными работами между учеными [10]. Он заказывал большое число оттисков своих статей и рассылал их своим коллегам как в России, так и за границей. В ответ он получал также много оттисков. В его библиотеке можно найти статьи из мало известных журналов, например, чешских или бельгийских, которые можно встретить не во всех крупнейших библиотеках. В.И. Вернадский всегда был в курсе всех научных достижений, так как постоянно просматривал общие научные и библиографические журналы. Достижения науки в целом составляли для него единый фронт – фронт, неизменно прогрессивный, идущий вперед иногда быстро, скачками, иногда более медленно, но безостановочно.

Огромная научная и педагогическая работа В.И. Вернадского привела к образованию блестящей школы русских минералогов и геохимиков – школы Вернадского. Среди последователей и сотрудников Владимира Ивановича были академики А.Е. Ферсман, А.Д. Архангельский, проф. Я.В. Самойлов и многие другие.

Крупнейший ученый Владимир Иванович Вернадский фактически заложил основы минералогической школы МВЖК, впоследствии МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Разработанные В.И. Вернадским основы курса минералогии использовались его коллегами в педагогической и научно-исследовательской деятельности. Научные и философские идеи Вернадского сохраняют свою актуальность и сегодня. Дух углубленной исследовательской и творческой работы, сопровождавший всю деятельность ученого, до сих пор присутствует в стенах Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.



Витрина музея истории МИТХТ, посвященная В.И. Вернадскому.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Каталог Российского общеобразовательного портала <http://museum.edu.ru/>
2. Москвин В.В., Баранов А.В., Дайч З.Г., Ильин С.В., Полозов Г.П., Савельев П.Ю., Чураков Д.О. Московский педагогический государственный университет. 125 лет. М.: Флинта, 1997. 560 с.
3. Мочалов И.И. Владимир Иванович Вернадский. М.: Наука, 1982. 488 с.
4. Шаховская А.Д. Кабинет-музей В.И. Вернадского. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 50 с.
5. Ферсман А.Е. Жизненный путь академика В. И. Вернадского (1863–1945) // Записки Всероссийского Минералогического общества. 1946. Сер. 2. Ч. 75. С. 5–24.
6. Кабинет минералогии и кристаллографии высших женских курсов в Москве. Исторический очерк и современное состояние / под ред. В.В. Карандьева. М., 1909. 8с.
7. Сборник в честь двадцатипятилетия научной деятельности Владимира Ивановича Вернадского М.: Типо-лит. т-ва И.Н. Кушнерева, 1914. 291 с. Текст на рус., англ., фр. и нем. яз. Библиогр.: с. 129. Список научных работ В.И. Вернадского / сост. А. Ферсманом; Список печатных работ, исполненных в Минералогическом кабинете Московского университета (по 1911 г.) под руководством В.И. Вернадского / собр. Н.И. Сургуновым (с. 1–11). Хранение: РГБ, ФБ Осн. хран. С 68/56.
8. Баландин Р.К. Вернадский: жизнь, мысль, бессмертие (К 125-летию со дня рождения). 2-е изд., доп. М.: Знание, 1988. 205 с.
9. Гумилевский Л.И. Вернадский. М.: Молодая гвардия, 1988. 255 с.
10. Вернадский В.И. Проблема времени в современной науке // Известия АН СССР. 1932. № 4. С. 541.

**ACADEMICIAN VERNADSKY AT THE ORIGINS OF TEACHING
ON THE MOSCOW HIGH WOMEN COURSES**

B.F. Bogatikov, L.G. Vasicheva, S.V. Razlivinskaya[®]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®] *Corresponding author e-mail: sveta@mitht.ru*

Article is devoted to the great Russian scientist and philosopher, academician Vladimir Ivanovich Vernadsky (1863–1945). Bases of the mineralogical school established by V.I. Vernadsky and course of mineralogy are still relevant today

Key words: *V.I. Vernadsky, mineralogy, Moscow high women courses, V.I. Guerrier, MITHT, mineralogical museum, Moscow university, schools of sciences.*

RHENIUM, NICKEL, COBALT ALKOXIDES PROPERTIES AND DECOMPOSITION PRODUCTS

I.V. Mazilin, post-graduate student, D.V. Drobot, department chairman

Department of Rare and Dispersed Elements,

Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

e-mail: imazilin@gmail.com

New technology to obtain Re, Ni, Co hydroxides, simple and complex oxides, fine and nanosized powders of metals and alloys has been developed. Mono- and heterometallic nickel, rhenium and cobalt alkoхides with adjustable metal content were used as precursors to produce final powders.

Key words: Aerospace Ni-Re superalloy, fine powder, soft chemistry, alkoхide precursor.

Introduction

Nickel-based superalloys containing rhenium (6–10%) are known to exhibit excellent mechanical strength and creep resistance at high temperatures, good surface stability, corrosion and oxidation resistance [1]. They are generally applied in fields such as: aerospace, industrial gas turbine, electronics, e.g. for turbine blades in hot sections of jet engines [1–4]. Some state-of-the-art methods are used to produce these alloys; with all of them including melting of the metals involved. Taking into account huge difference in the melting points of base metal (nickel, 1726 K) and doping metal (rhenium, 3360 K), obtaining of chemically homogeneous alloy becomes an extremely difficult task. The same problem arises in case of complex ceramics. Moreover, these processes are energy-consuming because of the necessity to maintain very high temperatures for a long time. It is of common knowledge that chemical uniformity of precursor compound leads to a homogeneous distribution of doping elements in alloys and general chemical composition stability. In the last decades in the context of continuous increase in energy prices, more and more attention is being paid to energy-efficient technologies.

Soft chemistry techniques have already been applied to refractory materials and alloys synthesis [5–10].

In the present work we have applied alkoхide route for the preparation of nickel-based alloys using trimetallic nickel–rhenium–cobalt methoxo-complexes as a precursors.

Material and Methods

The conditions of the syntheses are listed in the table 1. Individual metal methoxocomplexes were obtained electrochemically (table 1, Syntheses I–IV). To obtain bi- and trimetallic methoxocomplexes both consequent anodic dissolution (table 1, Syntheses V–X) of metals and chemical reaction between individual methoxocomplexes were applied (table 1, Synthesis XI). It is well known that some metal alkoхides are water-sensitive and could decompose in the air; therefore, all operations and storage of such compounds are performed in dry inert atmosphere. The latter involves mixing of nickel methoxide and rhenium oxomethoxide in the methanolic media with stirring at room temperature for at least 1 hour. Once the desired amount of metal was dissolved or the chemical reaction completed, the resulting liquid is transferred into a glass flask and subjected to solvent vacuum evaporation to yield final powder.

Table 1. Syntheses conditions

#	U, V	I, mA	τ , hrs	Anode	#	U, V	I, mA	τ , hrs	Anode
I	16	45	21	Ni	VI	7	30	40	Re – Ni
II	16	55	7	Ni	VII	65	60	10	Re – Ni
III	20	65	15	Co	VIII	26	100	20	Ni – Re
IV	31	170	16	Re	IX	31	160	61	Re – Ni
V	9	40	25	Ni + Co	X	20	55	20	Re – Co – Ni
XI	Chemical interaction of 100 ml 0.049 M solution I and 9.25 ml 0,054 M solution IV								

The former was performed in a glass electrochemical cell with water cooling and a condenser [7–9]. To prevent the decomposition of the compounds formed the tube with drying agent (P_2O_5) was used. We have used water-free methanol (Merck KGaA, purity >99.5%, water <0.1%) as an electrolyte; a 2 cm² platinum plate as a cathode; nickel, cobalt and rhenium plates as an anode. Methanol was dehydrated before it was involved in synthesis by means of boiling with magnesium shavings

followed by distillation. Water-free methanol is known to be an insulating media, for that reason we had to use a background electrolyte – lithium chloride. Lithium chloride (Neftegazhimkomplekt, purity >99.0%, water <0.4%) was annealed (180–200 °C) in vacuum ($p \sim 1,3$ Pa) for 40–60 min to dehydrate it. The concentration was chosen to be 0.025 M to provide optimal conductivity and low chlorine concentration. The process was controlled by measuring current, voltage, temperature and anode

mass loss. The consequences of dissolution are shown in the column «anode» of table 1 («+» stands for simultaneous dissolution).

The complexes obtained were analyzed by means of chemical analysis, X-Ray powder diffraction, IR spectroscopy, SEM and thermal analyses (DTG, TGA, DSC) in air and inert atmosphere. Nickel was determined using titration with EDTA against murexide [11], cobalt – photometric micro-determination with nitroso-R salt [12], rhenium – gravimetrically as nitron perhenate $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$ [13], carbon and hydrogen – organic microanalysis with CHN-O-RAPID (Heraeus GmbH, Germany). X-ray diffraction patterns were obtained on XRD 6000 powder diffractometer (Shimadzu, Japan) with Cu $K\alpha$ -radiation; SEM analysis was performed on JSM-7401F (Jeol, Japan) system; IR spectra in the range $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ were taken on EQUINOX 55 spectro-meter (BRUKER, Germany) between IR-transparent KRS-5 plates in liquefied petrolatum to prevent decomposition; thermal analysis in the air was performed on Q-1500 D derivatograph (MOM, Hungary) with heating up to 430°C with $5^\circ\text{C}/\text{min}$ rate DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Germany). Thermal decomposition of the complexes was accomplished in the air, argon atmosphere and hydrogen atmosphere. The quartz tube with the powders was placed in the pipe furnace. The tube inlet and outlet were equipped with H_2SO_4 vessels to dehydrate argon and hydrogen. Gas flow should be no less than 0.2 LPM. Heating rate was established to be $5^\circ\text{C}/\text{min}$, cooling rate $10\text{--}15^\circ\text{C}/\text{min}$. All decomposition products were identified using XRD analysis. Particles size distribution was determined on the Delsa™ Nano analyzer (BECKMAN COULTER, USA).

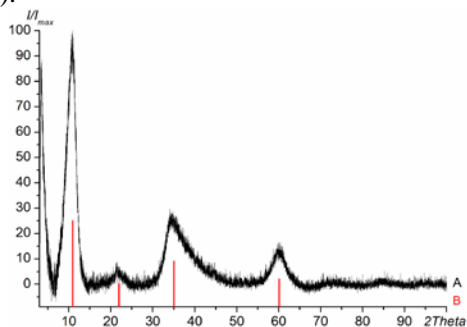


Fig. 1. XRD pattern of I (top) and data for $Ni(OCH_3)_2$ [15] (bottom).

The thermal decomposition mechanism in the air and inert atmosphere was studied by means of DTA/DTG and DSC/DTG techniques respectively. The DTA/DTG curves of **I** are shown at Fig. 3. At the initial stage of heating in the air (below 100°C) absorbed methanol evaporation is taking place followed by partial evaporation of ligand (up to 195°C); the thermal decomposition of **I** in the air begins at around 235°C . According to the DTA peak, the final product (NiO) starts to crystallize at 255°C . The thermal decomposition of **III** in the air

Results and Discussion

At the first stage of the investigation individual nickel, rhenium and cobalt methocomplexes $Ni(OCH_3)_2$ (**I**, **II**) $Co(OCH_3)_2$ (**III**) and $Re_4O_6(OCH_3)_{12}$ (**IV**) were obtained using anodic dissolution of rhenium, nickel and cobalt in absolute methanol respectively. The said methoxo-derivatives were characterized by XRD, SEM, IR and thermal analysis.

The XRD pattern of **I** is presented on the Fig. 1 with corresponding literature data for $Ni(OCH_3)_2$ [14]. Four wide peaks at the pattern indicate that the said compound has a distorted hexagonal layered $Mg(OH)_2$ structure with P-3m1 space group (cell parameters: $a = 3.074\text{ \AA}$; $c = 7.977\text{ \AA}$). FWHM of first peak ($2\theta = 10.89^\circ$) was measured to be 3.092° and according to the Debye-Sherrer equation the corresponding grain size is as low as 90 \AA . Complexes **III**, **V** was found to have the same structure. The SEM picture of **I** is presented at Fig. 2. It is easy to see that average particles size is around $1\text{ }\mu\text{m}$. The difference in calculated and visible sizes of particles can be explained by a strong tendency for nanoparticles to agglomerate. The IR spectrum of **I** contains methoxo-derivatives $\nu(C-O)$ intrinsic peak at 1073 cm^{-1} and few peaks in the metal-oxygen region: $\nu(Ni-O(R)-Ni)$ at 631 cm^{-1} and $\nu(Ni-O(R))$ at 454 and 408 cm^{-1} , with the former intensity being twice as great. There is also a weak peak at 3294 cm^{-1} correlated to $\nu(O-H)$ of absorbed methanol. According to the IR spectrum, $Ni(OCH_3)_2$ has a continuous structure with $Ni-O(R)-Ni$ bridges. The IR spectra of **III** are almost alike: $\nu(C-O)$ at 1066 cm^{-1} ; $\nu(Co-O(R)-Co)$ at 606 cm^{-1} ; $\nu(Co-OR)$ at 450 cm^{-1} .

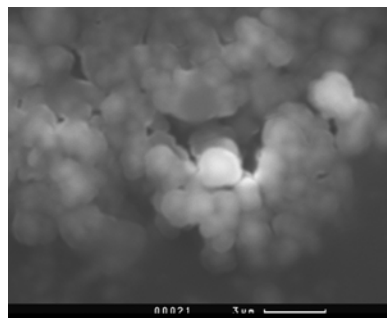


Fig. 2. SEM picture of I.

begins at 185°C with the formation of CoO followed by oxidation to spinel Co_3O_4 at 235°C . The thermal behavior of **I** in the inert atmosphere deviates slightly. The thermal decomposition begins at 210°C and ends at 270°C with the crystallization of NiO ; on the contrary, the DSC curve of **III** contains exo-effect at 307°C and the final product is CoO (instead of Co_3O_4 in the air). The XRD pattern, the crystal structure, the IR spectrum and the thermal analysis of **IV** were reported by our colleagues [8, 15].

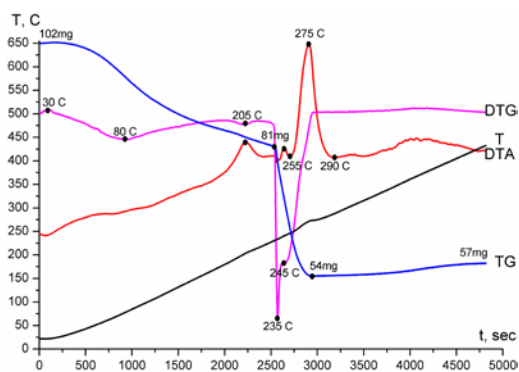


Fig. 3. DTA/DTG curves of I.

The hydrolytic decomposition of **I** – **III** leads to the formation of nickel and cobalt hydroxides with the same structure and a slightly larger grain size determined from Debye-Sherrer equation (140 Å in case of **I**).

At the second stage of our investigation bi- and trimetallic nickel-rhenium methoxodervatives were obtained and analyzed. The XRD analysis has shown that compounds **X**, **XI** with low rhenium have the same structure as **I**. Bimetallic compounds **VI** – **IX** with high rhenium are X-Ray amorphous. The results of the chemical analyses and the IR spectra peaks positions are shown in Table 2. It leads us to a supposition that compounds **VI** – **XI** do not have direct nickel–rhenium bond, but these metals are linked by means of oxygen or oxygen-ligand bridges. Having compared the obtained IR spectra for **VI** – **XI** with the ones for **I** – **IV**, we determined a shift in the peak positions. This can be used as the evidence of molecularly mixed nickel rhenium precursor compounds formation.

Table 2. Chemical compositions and IR-spectra peaks of heterometallic complexes

#	Ni, wt %	Re, wt %	Formula	Positions of IR peaks, cm ⁻¹		
				ν (C–O)	ν (Ni–OR)	ν (Re–OR)
VI	31.83	19.61	Ni _{5.4} Re ₁ (OCH ₃) ₈	1041	640w, 457	909, 550, 418
VII	14.71	37.14	Ni _{1.3} Re ₁ (OCH ₃) ₅	1039	639, 458	908, 527, 424
VIII	10.76	51.01	Ni ₁ Re _{1.5} (OCH ₃) ₄	1050	652, 465	907, 523, 431
IX	6.80	57.13	Ni ₁ Re _{2.7} (OCH ₃) ₄	1058	654, 465	934, 530, 425
X	33.51	14.21	Ni ₈ Re ₁ Co _{0.1} (OCH ₃) ₁₄	1045	640w, 456	916, 553, 420
XI	45.41	14.70	Ni _{9.8} Re ₁ (OCH ₃) ₁₀	1049	640w, 455	913, 548, 422

The thermal decomposition mechanism of **VI** – **XI** in the air is determined from DTA/DTG curves. The DTA/DTG curves of **X** are shown at Fig. 4. Gradual evaporation of the absorbed methanol and some part of the ligand gives way to the final decomposition at 210 °C. Even low rhenium content in the bimetallic complex **X** leads to multistage product crystallization (the main DTA peak at 245 °C is followed by another three). Additional studies are required to determine all the intermediates.

All the collected data involving the composition, the structure and the thermal properties of the precursor compounds allowed us to develop a technology to carry out the synthesis of various powders. Depending on the thermal decomposition conditions we can obtain fine or even nanosized powders of nickel, rhenium and cobalt oxides, hydroxides or alloys with any desirable metals content. This content can be set at the precursor synthesis stage and remains almost constant after

thermal treatment. All the decomposition products we have obtained are summarized in Table 3.

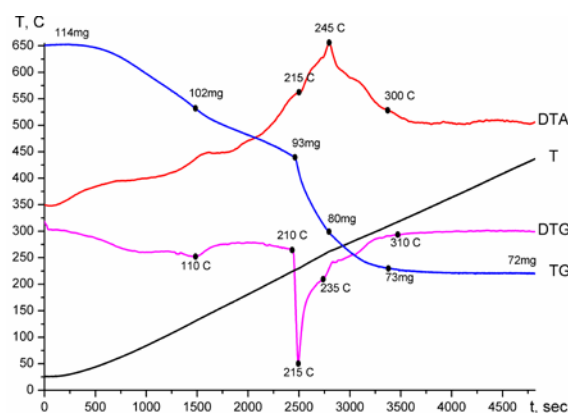


Fig. 4. DTA/DTG curves of X.

Table 3. Precursor decomposition products obtained and analyzed (*TBD - to be defined)

Precursor compound	Hydrolysis products	Thermal decomposition products		
		In air	In inert gas	In hydrogen
Ni(OCH ₃) ₂	Ni(OH) ₂	NiO	NiO	Ni
Co(OCH ₃) ₂	Co(OH) ₂	Co ₃ O ₄	CoO	Co
Re ₄ O ₆ (OCH ₃) ₁₂	TBD*	ReO ₃ , Re ₃ O ₁₀	ReO ₂	Re
Ni _X Co _Y (OCH ₃) _N	xNi(OH) ₂ yCo(OH) ₂	NiCo ₂ O ₄ , xNiO, yCo ₃ O ₄	xNiO·yCoO	xNi – yCo solid solution
Ni _X Re _Y (OCH ₃) _N	TBD*	NiReO ₄ , xNiO, yReO ₃	TBD*	xNi – yRe solid solution
Ni _X Re _Y Co _Z (OCH ₃) _N	TBD*	NiReO ₄ , xNiO, yReO ₃ , vCo ₃ O ₄	TBD*	xNi – yRe – zCo solid solution

*N - depends on X, Y, Z; TBD - to be defined.

Finally, let us discuss the case of nickel-rhenium-cobalt alloy powder synthesis with content of metals close to that in aerospace superalloys. The precursor compound **X** with adjusted content of metals was thermally treated at 350 °C for 2 hours in the hydrogen atmosphere to produce the final powder (its size distribution and the XRD

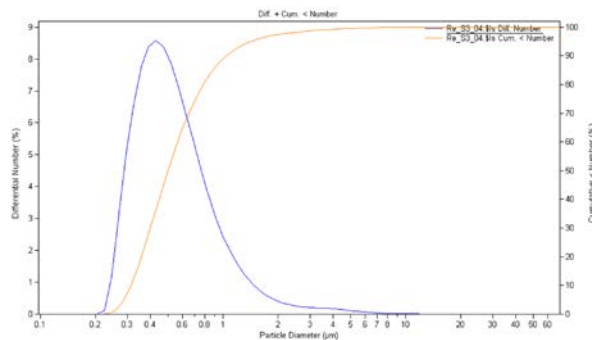


Fig. 5. Particles size distribution of X decomposition product in hydrogen.

The average size of particles is $D_{50} = 501$ nm and we believe that it can be decreased further by means of changing decomposition conditions. Therefore methoxo-derivatives can be effectively applied as precursors to obtain metals, alloys, ceramic powders.

Conclusions

Variations in alkoxide decomposition parameters made it possible to obtain simple and complex oxides, hydroxides and alloy powders. Electrochemical technique to obtain Ni–Re–Co individual and heterometallic methoxocomplexes was developed. The heterometallic Ni–Re and Ni–Re–Co methoxocomplexes were obtained for the

pattern are shown at Fig. 5 and 6) respectively. The Ni-based solid solution (sp.gr. Fm3m; $a = 3,570$ Å) obtained has slightly shifted the XRD peaks indicating the presence of rhenium and cobalt. The rhenium content can be estimated as 14 wt.% according to the cell parameter and the data cited in literature [16].

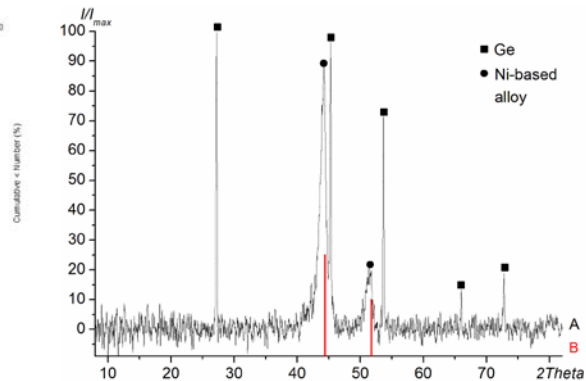


Fig. 6. XRD pattern of X decomposition product in hydrogen (top) and data for Ni ICDD card # 65-0380 (bottom).

first time ever; their properties are being investigated. The alkoxo-technology has been proved to be an effective method for the Ni–Re–Co alloy fine powder synthesis with adjustable content of metals (Pat. RU2445384). Thermal decomposition product particles size was found to be $D_{50} = 501$ nm and it can be decreased further.

Acknowledgements: Yuri V. Syrov and Yuri V. Velikodnyy – XRD Analyses; Elena E. Nikishina – DTA Analyses; Sergey Savilov – DSC Analyses; Valeri V. Kravchenko – IR Spectra; Tatiana E. Yakovleva – English translation. Work granted by RFBR (projects 06–03–32444 and 09–03–00328).

REFERENCES:

1. Geddes B., Leon H., Huang X. Superalloys: Alloying and Performance. ASM International, 2010. P. 59–110.
2. Kablov E.N., Petrushin N.V., Sidorov V.V. Rhenium in nickel-base superalloys for single crystal gas turbine blades // In: Proc. 7th International Symposium on Technetium and Rhenium / Ed. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I. D. Troshkina. M.: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 18–23.
3. Tuffias R.H., Kaplan R.B., Appel M.A. Rhenium and Rhenium alloys // In: Proc. Int. Symp. Orlando, Florida, USA, 10 – 14 Feb. 1997/ Ed. B.D. Bryskin. Publ. TMS. P. 275.
4. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The Chemistry of Metal Alkoxides. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ., 2002. 586 p.
5. Drobot D., Seisenbaeva G., Kessler V., Scheglov P., Nikonova O., Michnevich S., Petrakova O. Cluster and heterometallic alkoxide derivatives of rhenium and d-elements of V–VI groups // J. Cluster Sci. 2009. V. 20. P. 23–36.
6. Shcheglov P.A., Drobot D.V. Rhenium Alkoxides (Review) // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. P. 2247–2258.
7. Shcheglov P.A. Mono-, bi- and trimetallic rhenium oxoalkoxoderivatives (Synthesis, properties and application): PhD Thesis. M., 2002. 199 p.
8. Shcheglov P.A., Drobot D.V. Alkoxide Route to Re- and Mo–Based Metallic and Oxide Materials // Inorg. Mater. 2004. V. 40. Issue 2. P. 176–183.
9. Shcheglov P.A., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Gohil S., Kessler V.G. Alkoxide Route to Mixed Oxides

of Rhenium, Niobium, and Tantalum: Preparation and X-ray Single-Crystal Study of a Novel Rhenium-Niobium Methoxo Complex, $\text{Nb}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 5. P. 2378–2383.

10. Drobot D.V., Chernyshova O.V., Kriyzhovets O.S., Smirnova K.A., Mazilin I.V., Shevelkov A.V., Tsodikov M.V., Petrakova O.V., Chistyakov A.V. “Soft” chemistry methods appear as an effective way for production of superdispersive (nano-sized) materials based on Re and d-elements of V-VIII groups // In: *Proc. 7th International Symposium on Technetium and Rhenium* / Ed. K.E. German, B.F. Myasoedov, G.E. Kodina, A.Ya. Maruk, I.D. Troshkina. M.: Publishing House GRANITSA, 2011. P. 44–52.

11. Flaschka H., Schwarzenbach G. *Complexometric titrations*. London: Methuen, 1969. P. 244–248.

12. Baybaeva S., Krylova L. *Methods for paint coatings analysis*. M.: Chemistry, 1974. P. 324–326.

13. Hillebrand V.F., Lendel H.E., Bright G.A. *A Practical Guide to Inorganic Chemical Analysis*. M.: Chemistry, 1966. P. 372–381.

14. Rogova T.V., Turova N.Ya., Zhadanov B. V. About nickel alkoxides // *Russ. J. Coord. Chem.* 1985. V. 11. P. 784–788.

15. Ermakov A.I., Belousov V.V., Drobot D.V., Shcheglov P.A. Electronic Structures and Properties of the Rhenium Alkoxo Derivatives // *Russ. J. Coord. Chem.* 2006. V. 32. № 10. P. 701–706.

16. Nash A., Nash P. Nickel-Rhenium Binary Alloy Phase Diagram // *Bull. of Alloy Phase Diagram.* 1085. V. 6. P. 348–350.

ВКЛАД ИНСТИТУТА МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ В ОРГАНИЗАЦИЮ ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ И ИЗОТОПА ОСМИЙ-187 В КАЗАХСТАНЕ

З.С. Абишева, президент, А.Н. Загородняя, главный научный сотрудник

Акционерное общество «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы,

0550010 Республика Казахстан

e-mail: abisheva_z@mail.ru

Приведены разработанные и внедренные в производство в Казахстане технологические схемы извлечения рения и осмия из техногенных источников сырья, образующихся на заводах при получении меди и свинца из концентратов. Разработана и проверена в полупромышленном масштабе технология извлечения рения из фильтратов сорбции урана.

Ключевые слова: рений, осмий-187, молибденовое, медное, свинцовое, урановое производства, технология.

Казахстан – уникальная редкометалльная провинция, ряд месторождений которой относится к ренийносным: медно-молибденовые – Бозшаколь, Конырат, Актогай; молибденовое – Коктенколь; медистые песчаники – Жезказган, горючие сланцы – Байхожа; урановые – Уванас, Канжуган, Мынкудук, Моинкум [1 – 4]. В медных рудах некоторых месторождений Казахстана учеными бывшего Института геологических наук Академии наук Казахской ССР Т.А. Сатпаевой, С.К. Калининым и Э.И. Файном был обнаружен и осмий, причем он более чем на 99% представлен изотопом осмий-187 (далее моноизотоп или осмий-187).

Извлечение рения в Казахстане осуществлялось на двух медных заводах (Балхашском – БМЗ и Джезказганском – ДМЗ) и одном свинцовом (Чимкентский – ЧСЗ). На медных заводах, начиная с прошлого столетия, производили медь из концентратов, полученных из руд различных месторождений, которые, наряду с целевым металлом, содержат рений, молибден и осмий. Первоначально в Балхаше перерабатывали медные концентраты, полученные из руд Коунрадских месторождений, позднее – Саякского и Жезказганского. Пыли и шламы, образующиеся при переработке медного концентрата на целевой металл по схеме плавка медной шихты – конвертирование штейна и содержащие в основном свинец, отправляли на свинцовые заводы Казахстана. При обогащении руд Коунрадского и Саякского месторождений получали также кондиционные и некондиционные молибденовые концентраты, которые отправляли на заводы черной металлургии (кондиционные) либо перерабатывали на месте с получением молибдата кальция (некондиционные).

Пионером в области разработки технологий извлечения рения из техногенного сырья, образующегося при переработке молибденовых и медных концентратов, пылей свинцового производства, и изотопа осмий-187 из про-

дуктов переработки жезказганского концентрата в Казахстане является Институт металлургии и обогащения (ИМиО) Академии наук Казахской ССР (ныне АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», АО «ЦНЗМО»). Работы по рению ведутся с 1944 г. по настоящее время, по осмию – с 1974 г. также по настоящее время.

Извлечение рения на Балхашском медеплавильном заводе

Как отмечалось выше, некондиционные концентраты перерабатывали по схеме обжиг – выщелачивание огарка – осаждение молибдата кальция. Так как в начале 30-х годов XX века стало известно, что молибденовые руды содержат и рений, то внимание ученых сосредоточилось на промпродуктах, образующихся при переработке медных концентратов, в первую очередь, на пылях. Первые исследования в Институте, начиная с подбора методик количественного определения рения, изыскания способов его извлечения из твердых продуктов и растворов, закончивая разработкой технологии, были выполнены сотрудником О.А. Суворовой в 1944 г. Проведен большой комплекс технологических экспериментов по извлечению рения из пылей, отобранных из различных агрегатов (обжиг в токе кислорода, спекание с гидроксидом кальция), по осаждению перрената калия из растворов, по выделению рения из растворов электролизом. Отработаны оптимальные режимы каждого процесса.

Следует отметить, что сотрудники Института «ГИРЕДМЕТ» определили содержание рения в молибденовом концентрате и в пылях различных агрегатов удивительной системы еще в 1941 г. В результате совместной работы сотрудников ИМиО, БМЗ и ГИРЕД-МЕТа была разработана и в 1948 г. внедрена технология получения перрената калия из пылей от обжига некондиционных молибденовых

концентратов [5]. Технология включала следующие операции: спекание с твердой гашеной известью, выщелачивание спека водой, выпаривание растворов, осаждение черновой соли $KReO_4$, перекристаллизация. Степень извлечения рения из пылей в перренат калия составляла 80 – 87.5%. Фактически это было первое промышленное производство рения в бывшем Советском Союзе. Однако в целом степень извлечения рения из концентратов не превышала 7%.

Последующее усовершенствование процесса обжига концентратов и уловительной системы газоочистки позволило перевести большую часть возогнанного рения в растворы газоочистки (рис. 1). Поэтому в конце 60–х годов прошлого столетия извлечение рения из пылей было приостановлено, а организовано новое, из растворов газоочистки и маточных растворов с получением перрената аммония NH_4ReO_4 – соли, наиболее пригодной для производства металлического рения (рис. 2).



Рис. 1. Распределение рения по продуктам обжига некондиционных молибденовых концентратов до (а) и после (б) усовершенствования процесса, %.

Тем не менее, несмотря на существенный прорыв, разработанная технология была очень громоздкой и трудоемкой: перренат аммония получали из промежуточной соли $KReO_4$ и уже NH_4ReO_4 затем многократно перекристаллизовывали, чтобы он стал кондиционным по содержанию молибдена.

Ученые ИМиО поставили перед собой задачу разработать более компактную технологию, основанную на сорбционном методе. Большой комплекс теоретических исследований по сорбции с учетом химических свойств молибдена и рения, а также свойств ионообменных смол, выполненный сотрудниками Института, позволил разработать технологию селективного извлечения рения из смеси маточных растворов и системы газоочистки на слабоосновном анионите АН–21 гелевой структуры с высоким содержанием дивинилбензола [6]. Указанным ионитом рений селективно сорбировали из объединенных растворов, а молибден из фильтратов выделяли сорбцией на анионите АН–1 (рис. 3). Внедрение технологии селективного извлечения рения из растворов переработки некондиционных молибденовых концентратов способствовало повышению степени извлечения рения, привело к сокращению расхода Na_2CO_3 , H_2SO_4 в три раза, позволило ликвидировать использование сульфата свинца и угля марки КАД. Технологию успешно эксплуатировали до полной выработки месторождений медно-молибденовых руд. В настоящее время производство рения на БМЗ остановлено, хотя в перспективе «Корпорация «Казахмыс», в ведении которой находится БМЗ, планирует разрабатывать Актогайское и Айдар-

линское месторождения, руды которых по минералогическому составу аналогичны Коунрадской руде.

В 1964 г. на БМЗ было организовано производство рения из промывной серной кислоты, состав которой приведен в таблице, с получением NH_4ReO_4 по технологии, аналогичной приведенной на рис. 2.

Однако практика выявила недостатки технологии, включающей две операции концентрирования рения (сорбция на угле КАД из промывной серной кислоты и на ионите АН–2Ф из нейтрализованных содовых десорбатов), а именно: многооперационность процесса; низкая емкость по рению угля КАД и АН–2Ф; разрушение сорбента в агрессивных средах; быстрая потеря сорбционных свойств угля, который приходится заменять через 3 – 4 цикла – отсюда повышение себестоимости продукции; необходимость применения соляной кислоты для нейтрализации содовых десорбатов.

В тот же период времени начались интенсивные исследования по синтезу ионитов. Результатом большой научно-исследовательской работы по выбору анионитов, пригодных для извлечения рения из промывной серной и десорбции из них рения водным раствором аммиака, выполненной группой сотрудников ИМиО под руководством К.Б. Лебедева, стал анионит АН–21. Далее в бывшем Кемеровском научно-исследовательском институте химической промышленности специально для исследований синтезировали указанный анионит АН–21 гелевой и пористой модификаций с различным содержанием дивинилбензола, различной пористостью и разными порообразователями.

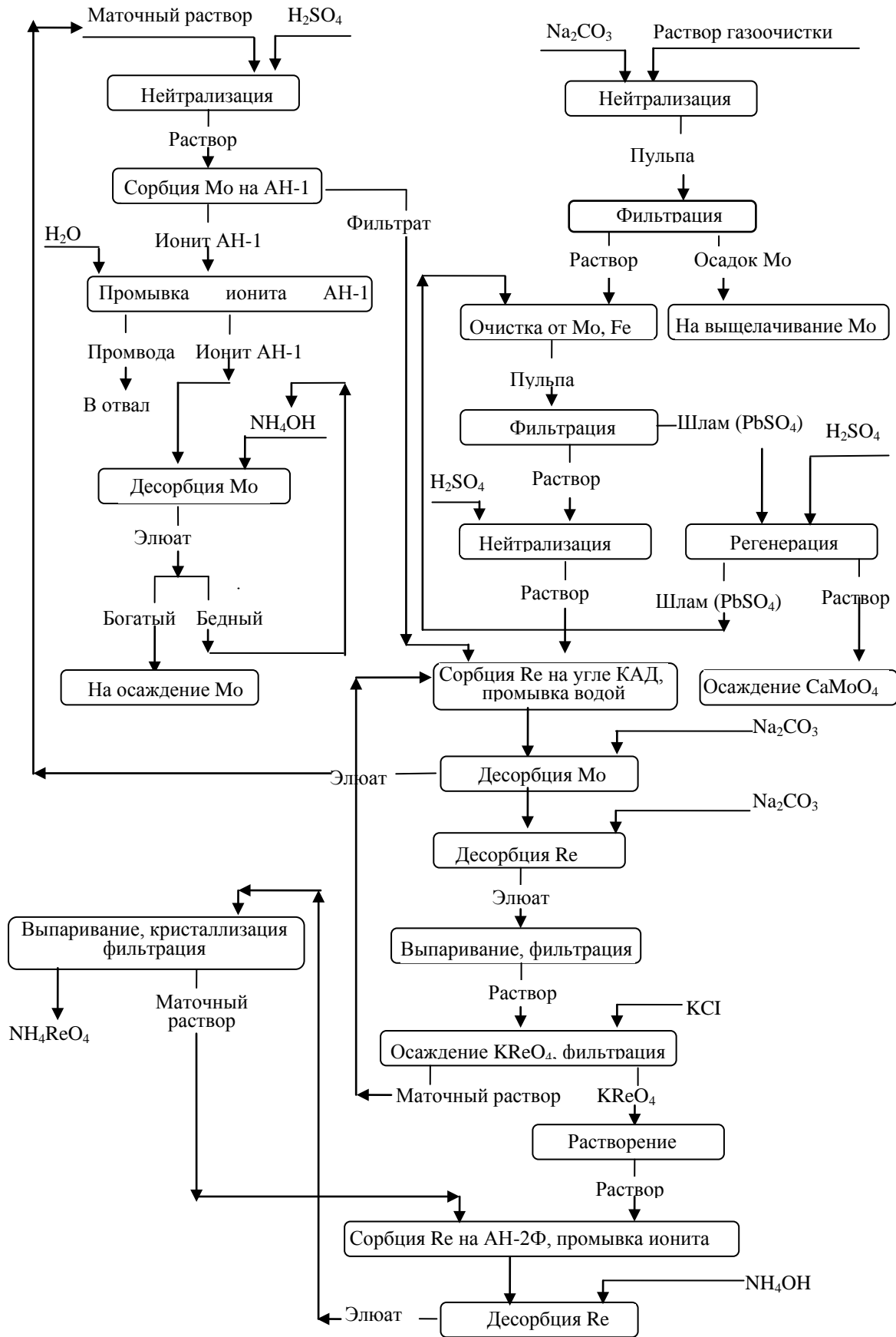


Рис. 2. Технологическая схема извлечения рения из растворов от переработки некондиционных молибденитовых концентратов.

Проведенные исследования позволили выявить закономерности сорбционного извлечения рения из промывной серной кислоты, десорбции его из анионита аммиаком в зависимости от

ряда факторов, характерных для сорбционных процессов, определить технологические параметры [6, 7].

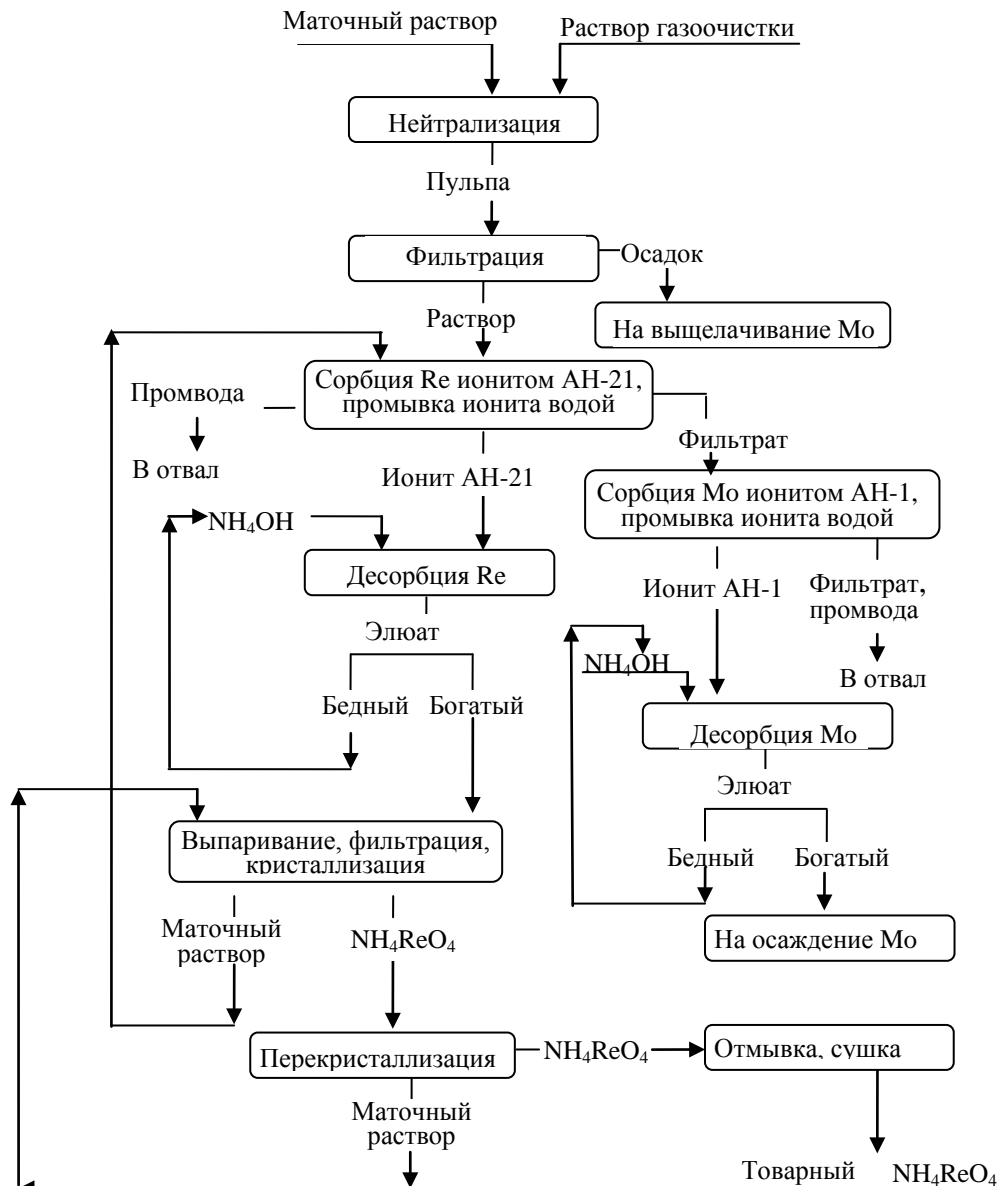


Рис. 3. Технология селективного извлечения рения из растворов от переработки некондиционных молибденитовых концентратов.

Установлено, что полная динамическая емкость анионита АН-21 в 2.5 раза выше, чем анионита АН-2Ф. В связи с этим в 1967 г. анионит АН-21 стали использовать на второй стадии концентрирования, в 1969 г. – на первой. Степень извлечения рения по сравнению с прежней технологией возросла на 7.8% и составила 89.1%. В 1975 г. анионит АН-21х16 пористой модификации был внедрен на второй стадии сорбции. Это позволило сократить расход аммиака, увеличить концентрацию рения в элюатах, направляемых на выпаривание, и, как следствие, сократить энергозатраты более, чем в 2 раза. В начале 90-х годов из-за отсутствия

сырья производство рения, а позднее серной кислоты было прекращено.

По инициативе «Корпорации «Казахмыс», начиная с 2006 г., на БМЗ вновь стал поступать Жезказганский концентрат. Несмотря на возобновление в 2008 г. производства серной кислоты, а, следовательно, и промывных растворов, рений по настоящее время не извлекается. В среднем в год теряется от 2 до 3 тонн рения. Нужно отметить, что производство серной кислоты на БМЗ по канадской технологии отличается и оборудованием, и технологическими операциями от реализуемого обычно на предприятиях цветной металлургии.

Состав промывной серной кислоты медных заводов и растворов свинцового завода Казахстана

Концентрация, г/дм ³	Промывная серная кислота медных заводов			Растворы от вскрытия пылей ЧСЗ
	БМЗ в советские годы	БМЗ в настоящее время	ДМЗ	
H ₂ SO ₄	124.3 – 286.0	37.66 – 76.44	82 – 153	20.5
Re	0.050 – 0.185	0.0049 – 0.012	0.1 – 0.450	0.08
Zn	1.0 – 5.1	0.053 – 0.38	1.5 – 3.5	100.0
Cu	0.092 – 0.26	0.0005 – 0.0026	0.2 – 0.5	0,02
Cd	0.03 – 0.068	0.0072; 0.04	0.2 – 0.4	23.7
Fe	0.088 – 0.82	0.0012; 0.0072	0.1 – 0.3	0.6
SO ₄ ²⁻				110.5
As	1.14 – 1.3	0.212 – 2.73	0.8 – 2.5	3.2
Se	Сл. – 0.02	0.021 – 0.041	0.0002 – 0.0004	
Pb	0.0 – 0.007	0.0042 – 0.0086	0.005 – 0.007	
Mn	0.0016 – 0.01	0.001		
Sb	0.006 – 0.03	0.0007 – 0.0012		
K	0.0077–0.31	0.007; 0.02	0.05 – 0.09	
Na	0.62 – 1.65	0.25; 0.38	0.3 – 0.5	
Mo	0.0003	0.0002 – 0.0004		
SiO ₂	0,004–0,015	0.48 – 0.63	0.2 – 0.4	
Cl	1.89 – 3.64	0,196 – 0.225	3.6 – 4.5	10.0
F	2.58	0.508 – 0.798	0.5 – 0.8	
Bi	0.016	0,0003; 0,0076		
Te		0.0006; 0, 0.0007	0.001 – 0.008	
Os		0.00012	0.0005 – 0.0008	
Tl				0.2
In				0.1

В частности, растворы от промывки металлургических газов (промывная серная кислота) не циркулируют и не отстаиваются, и количество сбрасываемых растворов в результате превышает 1000 м³ в сутки. По инициативе АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» осуществлен мониторинг поведения рения на предприятии. Концентрация рения в растворах при стабильном оптимальном режиме, как нами было установлено, колеблется от 6.5 до 12 г/дм³, концентрация серной кислоты – 60 – 80 г/дм³, количество твердого от 0.080 до 0.600 г/дм³ (табл.). При циркуляции растворов и их отстаивании, как делалось ранее на БМЗ и делается на ДМЗ, на извлечение рения выводится и выводится по 100 м³ растворов в сутки с содержанием металла от 100 мг/дм³ и выше, твердого – 20 мг/дм³. Перед извлечением рения растворы дополнительно очищают от твердых взвесей.

Значительный объем сточных вод и наличие в них рения в промышленно значимых количествах явилось основанием для возобновления производства перрената аммония на БМЗ. В перспективе производство рения будет увеличиваться за счет освоения месторождений Актогай и Бозшаколь. Нами установлено, что твердое, содержащееся в сточных водах нынешнего БМЗ, в отличие от твердого ДМЗ, представлено двумя типами осадков:

высокодисперсный черного цвета (в незначительном количестве) и коллоидный красного цвета – селен красной модификации [8]. С таким содержанием твердого извлечение рения весьма сомнительно. С учетом состава твердого в нынешних растворах БМЗ нами проведена работа по разделению твердой и жидкой фаз различными способами: экспозиция, фильтрация через песчаный фильтр, центрифугирование, осаждение флокулянтами, коагулянтами [9]. Обоснован сорбционный метод извлечения рения; выбраны марка анионита (А170), элосент (аммиак) [10, 11]; предложена технология (рис. 4).

Проведены также работы по извлечению рения из медных и молибденовых концентратов, пылей от плавки медной шихты и конвертирования штейна, но, к сожалению, они не были реализованы на практике. Результаты исследований опубликованы в виде многочисленных статей и в книге [5], доложены и обсуждены на конференциях, посвященных рению, редким металлам, сорбционным и экстракционным процессам. В 1960 г. издана монография К.Б. Лебедева «Рений» [12], которая переведена на английский язык и издана в Лондоне [13]. После переработки и дополнения в 1963 г. вышло второе издание [5], также переведенное на английский язык и изданное в Вашингтоне [14]. Монография по настоящему времени является настольной книгой для специалистов.

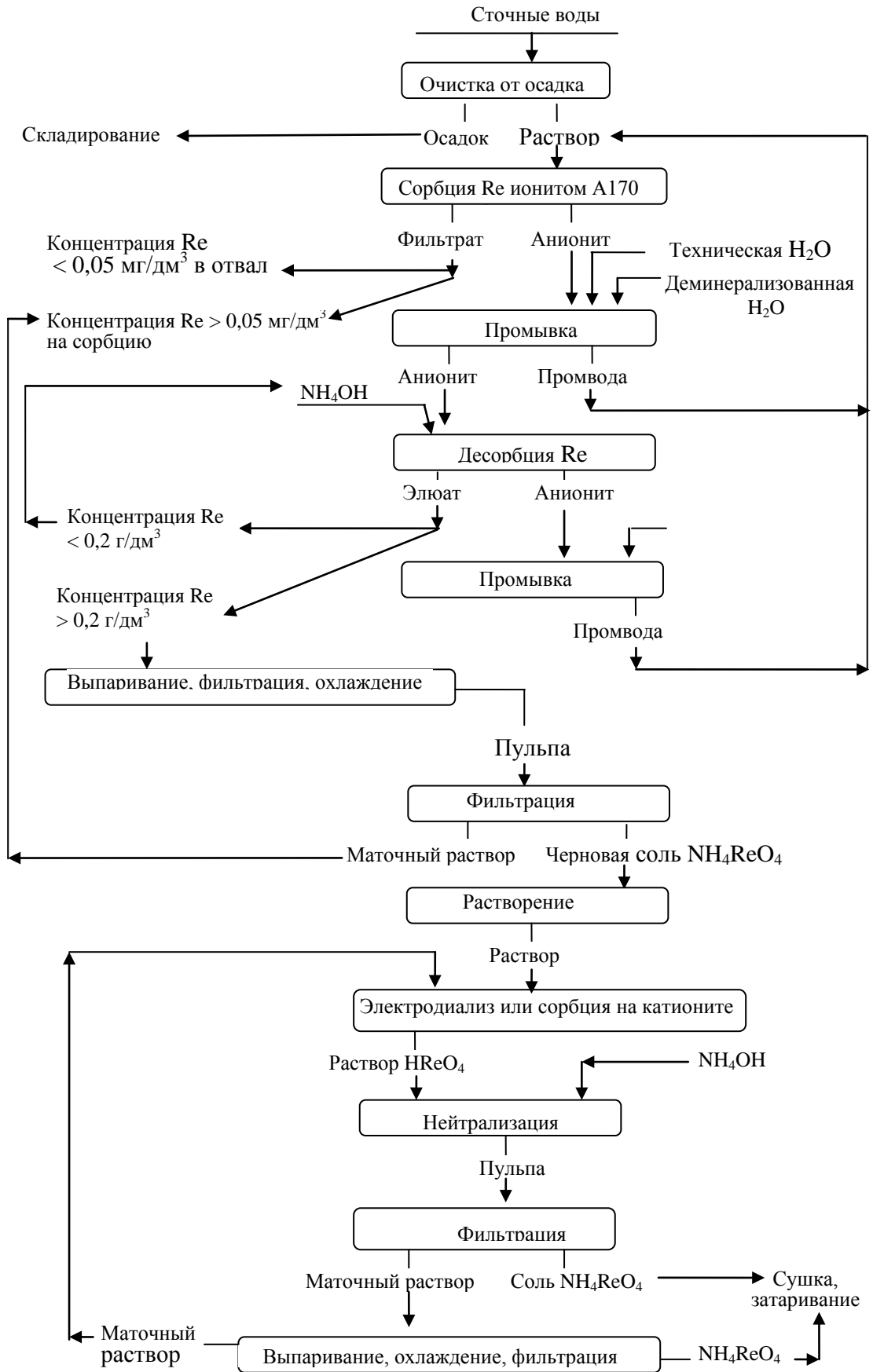


Рис. 4. Технологическая схема извлечения рения из сточных вод БМЗ.

Извлечение рения и осмия на

Джезказганском медеплавильном заводе

Извлечение рения из промывной серной кислоты на ДМЗ начато в 1975 г. по экстракционной технологии, разработанной Институтом «ГИНЦВЕТМЕТ» [15].

Акционерным обществом «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» впервые в мировой практике изучено распределение рения

и осмия по продуктам переработки медного концентрата от плавки медной шихты до получения черновой меди, серной кислоты и перрената аммония (рис. 5), в том числе определено содержание рения в газовой фазе по методике, разработанной в нашей организации [16]. Выявлены продукты, с которыми теряется рений.



Рис. 5. Распределение рения (а) и осмия (б) по продуктам электроплавки медной шихты и конвертировании штейна, %.

Установлено, что до 10% рения от его содержания в шихте теряется за счет смешения маточных растворов, содержащих до 10 г/дм³ металла, с промывной серной кислотой. На основании фундаментальных и прикладных исследований по комплексным солям рения предложена технология локальной переработки маточных растворов твердофазной рекстракции и получения чернового NH₄ReO₄ из пульпы с извлечением рения в виде малорастворимых комплексных аммиаатов цинка, с последующим получением из них путем разложения либо водой, либо минеральными кислотами перрената аммония [17, 18]. Технология, схема которой приведена на рис. 6, внедрена в производство в 1996 г. и функционирует по настоящее время.

Выданы рекомендации по вовлечению в сферу производства газов от электроплавки шихты. Реализация выданных рекомендаций применительно ко всему объему металлургических газов, по локальной переработке маточных растворов и ряд мероприятий по модернизации оборудования позволили повысить степень извлечения рения в товарную продукцию до 62.9% (19% – в 1998 г.) [19].

Разработана, проверена в промышленном масштабе и принята к внедрению технология извлечения рения из шламов серноокислотного цеха с попутным получением трехосновного сульфата свинца, серебро- и осмийсодержащего концентрата (рис. 7) [20]. Разработана технология комплексной переработки товарных пылей с получением перрената аммония, соединений меди, цинка, свинца, металлического кадмия [21]. Вскрытие пылей и

получение трехосновного сульфата свинца осуществляется аналогично шламам, а из растворов получают соединения цветных металлов по самостоятельным технологиям.

Разработана и внедрена в производство сорбционная технология очистки перрената аммония от катионов металлов. Черновой NH₄ReO₄ растворяют в воде и пропускают через катионит КУ-2 с определенной скоростью, растворы нейтрализуют аммиаком и выпаривают в 3 – 4 раза, после охлаждения кристаллизуется соль высшей марки.

В настоящее время перренат аммония на этом заводе производит РГП «Жезказганредмет», созданное в 1995 г. согласно Постановлению правительства Республики Казахстан при заключении соглашения между Правительством и корпорацией «Самсунг» (ныне корпорация «Корпорация «Казахмыс») на право управления пакетом акций АО «Жезказганцветмет». РГП «Жезказганредмет» является единственным предприятием в Казахстане, производящим перренат аммония.

Помимо рения, в рудах Казахстана присутствует осмий в виде изотопа осмий-187. Ученые Института геологических наук Академии наук Казахской ССР разработали комплекс аналитических методик количественного определения осмия в рудах и технологических продуктах и изотопного анализа осмия в обогащенных пробах. Впервые в мировой практике были получены первые граммы изотопа осмий-187 из минерального сырья (свинцовых шламов серноокислотного производства БМЗ). Однако хотя руды Джезагана можно рассматривать как источник

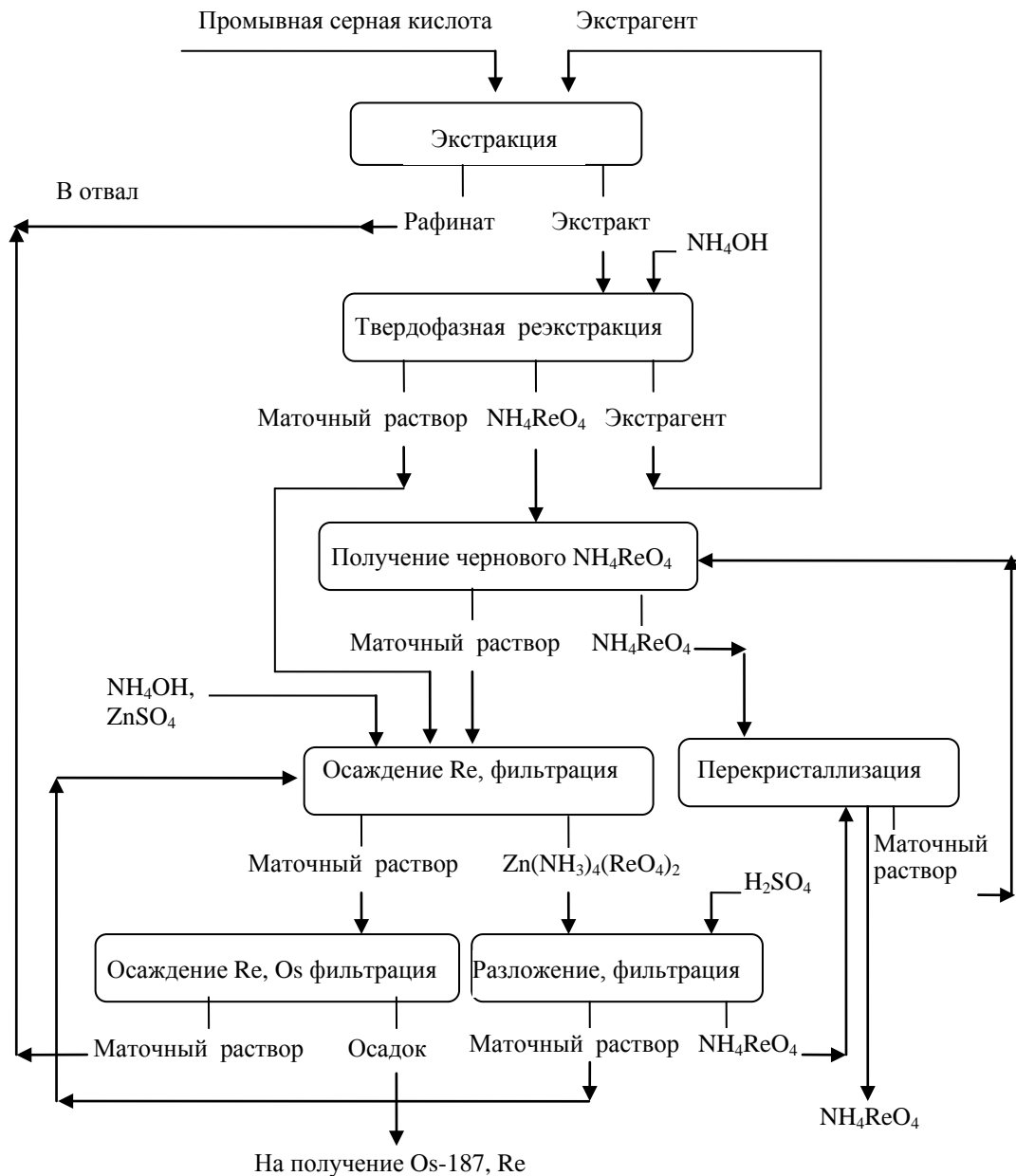


Рис. 6. Технология получения перрената аммония из маточных растворов операции твердофазной реэкстракции и получения черного перрената аммония из пульпы.

получения моноизотопа осмий-187, исследования носили эпизодический характер, должного внимания разработке технологий, позволяющих осуществить промышленное производство изотопа осмий-187, не уделялось.

Систематические фундаментальные и прикладные исследования по химии и технологии природного изотопа осмий-187 проводятся в АО «ЦНЗМО» с 1974 г. по настоящее время под руководством д. т. н. Абишевой З.С. [22 – 24]. За это время осуществлен большой комплекс научно-исследовательских работ: изучено поведение осмия по всем переделам металлургического и сернокислотного цехов и редкометалльного производства; выявлены промпродукты его максимального концентрирования: рафинаты, маточные растворы, меж-

фазные взвеси экстракционной технологии и шламы сернокислотного производства. К наиболее перспективным продуктам – с точки зрения извлечения осмия – отнесены маточные растворы и межфазные взвеси. Выполнен большой объем исследований по формам нахождения осмия в промывной серной кислоте, маточных растворах, межфазных взвесях, позволивший выявить причины частичного перехода осмия в осадок, как и рения при промывке металлургических газов, низкого извлечения осмия на стадии экстракции рения.

С использованием результатов фундаментальных исследований разработаны и внедрены самостоятельные технологии извлечения осмия из маточных растворов и межфазных взвесей в виде различных по составу осадков.

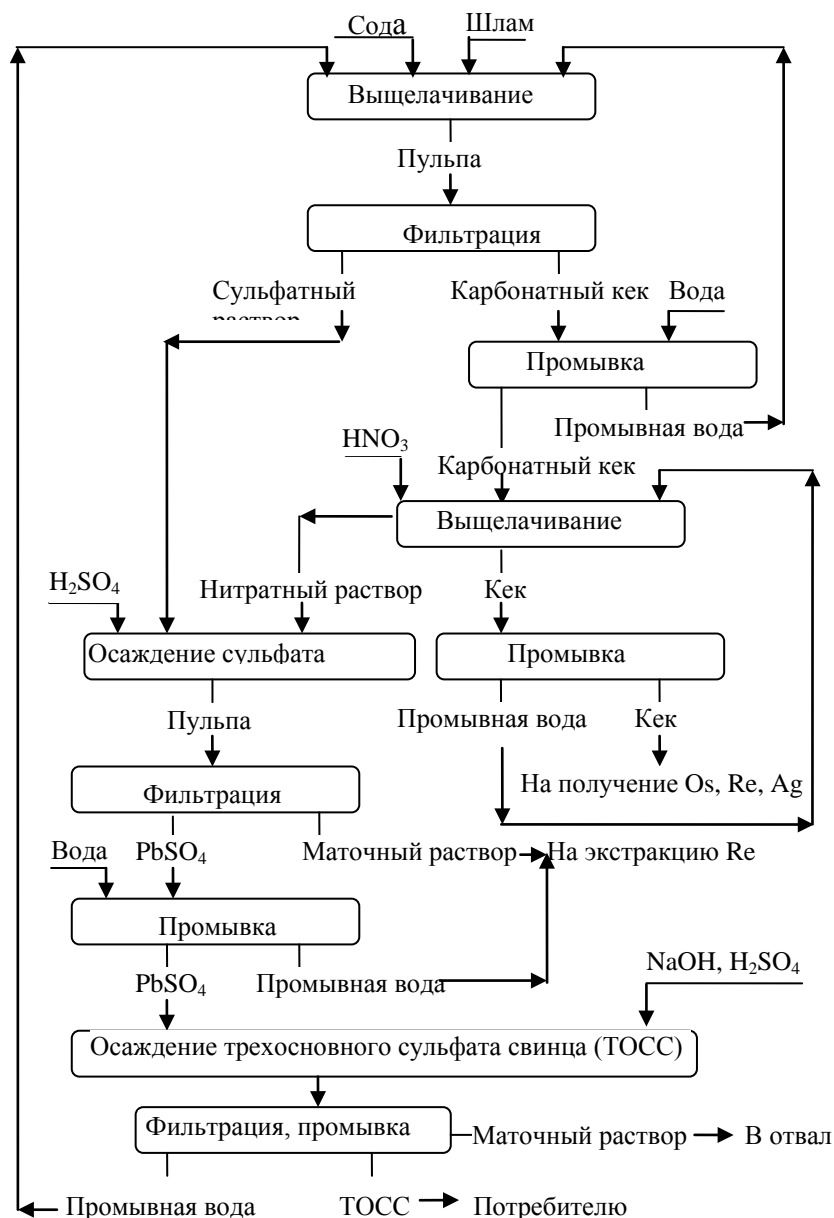


Рис. 7. Технология извлечения рения из шламов сернокислотного производства.

Осмий из маточных растворов после извлечения из них рения (остаточная концентрация $0.4 - 0.6 \text{ г/дм}^3$) осаждают концентрированной серной кислотой. Совместно с осмием осаждаются и рений. Из межфазных взвесей, представляющих собой смесь триалкиламина и тонкодисперсного осадка, репульпацией выделяют осмий-, ренийсодержащий промпродукт. В обоих случаях осадки отфильтровывают, промывают водой, высушивают при 105°C до постоянной массы и далее перерабатывают по единой технологии с получением изотопа осмий-187 и NH_4ReO_4 (рис. 8).

В 1995 г. впервые в мировой практике организовано промышленное производство изотопа осмий-187 на РГП «Жезказганредмет» из маточных растворов, в 2011 г. из межфазных взвесей.

Извлечение рения на Чимкентском свинцовом заводе

В советские времена переработка свинец-содержащих пылей, образующихся на медных заводах, осуществлялась на свинцовых заводах. В частности, пыли БМЗ перерабатывали на Чимкентском заводе. Приемы, используемые в технологии свинца, способствовали вторичному концентрированию редких металлов в пылях агломерационного и плавильного переделов.

Из этих пылей на ЧЗЗ получали металлические индий, таллий, кадмий и сульфат цинка по технологии, разработанной и внедренной в производство коллективами институтов ВНИИЦВЕТМЕТ, ГИНЦВЕТМЕТ, АО «ЦНЗМО» и Института химических наук РК. Вскрытие пылей проводили сочетанием методов сульфатизирующего обжига и прямой гидрометаллургии.

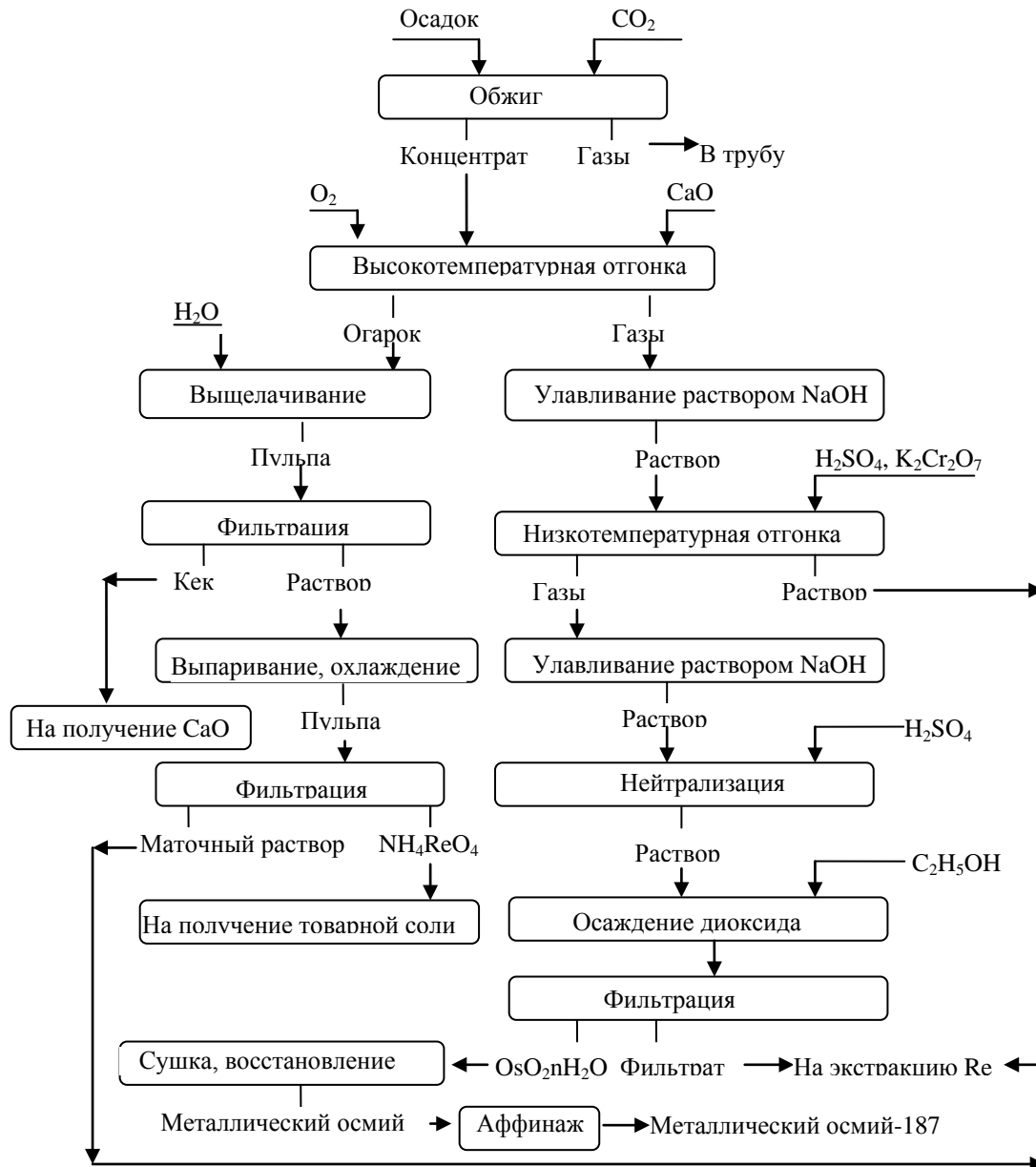


Рис. 8. Технологическая схема получения изотопа осмий-187 и перрената аммония из осадков, выделенных их маточных растворов и межфазных взвесей.

В 1970-1973 гг. по инициативе член-корр. АН КазССР Е.И. Пономаревой и д.т.н. А.Н. Загородней были начаты работы по рению на ЧСЗ. Коллективом сотрудников лаборатории проанализировано на рений сырье, входящее в состав шихты, изучено распределение рения по продуктам агломерационного, сернокислотного и редкометалльного цехов.

На рис. 9 показано распределение рения в процессе окислительного агломерирующего обжига свинцовой шихты, откуда видно, что 66.3% рения возгоняется, из них 57.8% переходит различные пыли, 8.1% – в растворы и шламы системы газоочистки, 0.39% – в вентиляционные газы, а 33.7% остается в годном и оборотном агломератах.



Рис. 9. Распределение рения по продуктам окислительного агломерирующего обжига свинцовой шихты, %.

При вскрытии пылей по существующей технологии в растворы переходило всего лишь 15% рения от содержания в пылях. Несмотря на низкое извлечение рения, именно растворы явились основным источником получения рения на ЧСЗ. Нужно отметить, что по своему составу растворы существенно отличались от растворов промывной серной кислоты медных заводов (табл.). Исследования, в том числе технологические, по сорбционному, экстракционному и осадительным методам извлечения рения из растворов от вскрытия пылей сульфатизацией и прямой гидрометаллургией позволили впервые в мировой практике в 1974 г. организовать производство перрената аммония из этих растворов по сорбционной технологии с применением анионита АН-21. Однако изменение состава пылей привело к увеличению содержания хлорид-ионов в растворах до 35 г/дм³, что практически полностью депрессировало сорбцию рения. По этой причине сорбционная технология была заменена на экстракционную. В качестве экстрагента использовали триалкиламин. В ходе проведения

работ по экстракции рения установлено, что совместно с рением экстрагируется цинк и кадмий в виде анионных хлоридных комплексов, которые при реэкстракции образуют малорастворимые комплексные соли рения состава $[M(NH_3)_4(ReO_4)_2]$. Найдены условия получения из них перрената аммония. Экстракционная технология также была внедрена в производство в 1984 г. и эксплуатировалась до 2010 г. Ученые нашего ИМиО совместно с сотрудниками экспериментального цеха ЧСЗ проводили исследования, направленные на повышение извлечения рения из пылей в раствор, результатом которых стала разработанная и внедренная технологическая схема прямой гидрометаллургии с использованием в качестве окислителя марганцевого концентрата (рис. 10) [25]. Степень извлечения рения по указанной схеме (рис.10) возросла до 91%, кадмия – до 85.2%, цинка – до 92.3%, таллия – до 91.8%. Металлы за исключением цинка извлекаются по прежним технологиям, цинк осаждают фосфорной кислотой с получением солей.

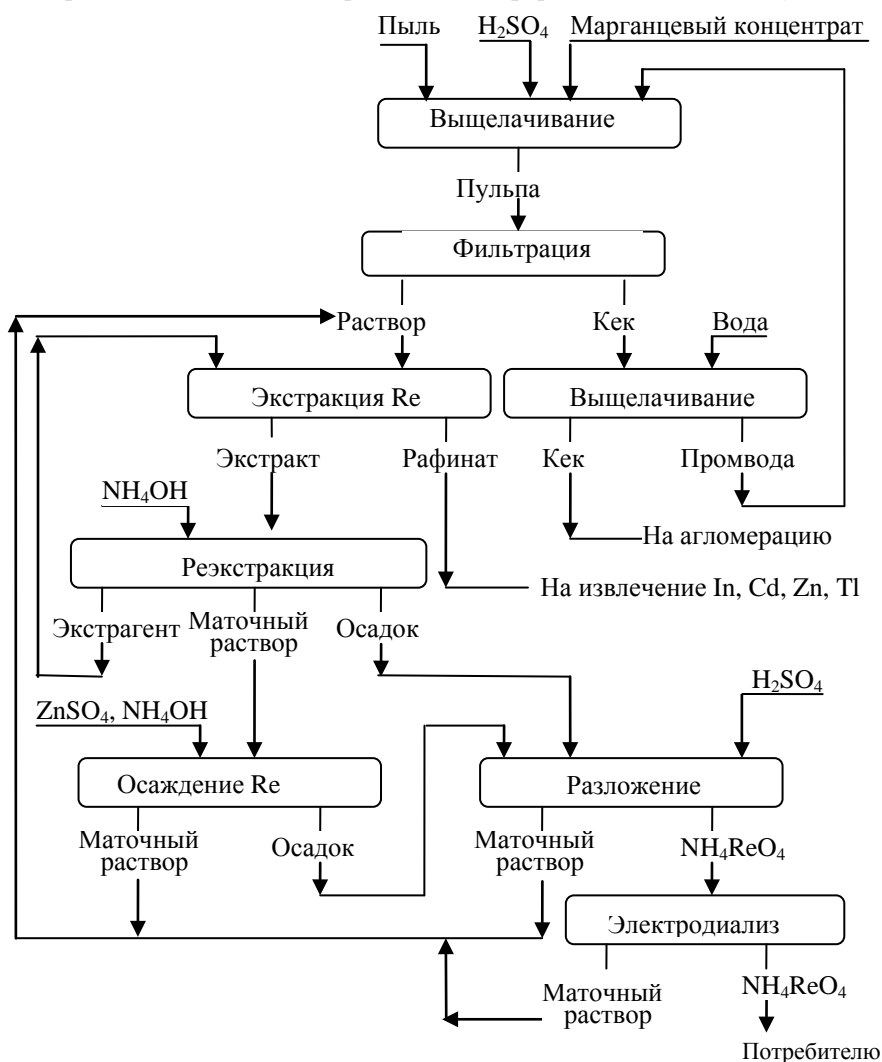


Рис. 10. Усовершенствованная технологическая схема извлечения рения из пылей свинцового завода.

Извлечение рения из растворов подземного выщелачивания урановых руд

Известно, что рений содержится и в полиэлементных урансодержащих рудах. Так, по подсчетам геологов, в отдельных урансодержащих месторождениях Казахстана содержится 100 т рения. Однако первые работы по

рению в урановой отрасли были проведены АО «ЦНЗМО» на одном из предприятий Узбекистана, руководство которого обратилось с просьбой заняться извлечением рения. Установлены продукты его максимального концентрирования и разработано семь вариантов технологий.

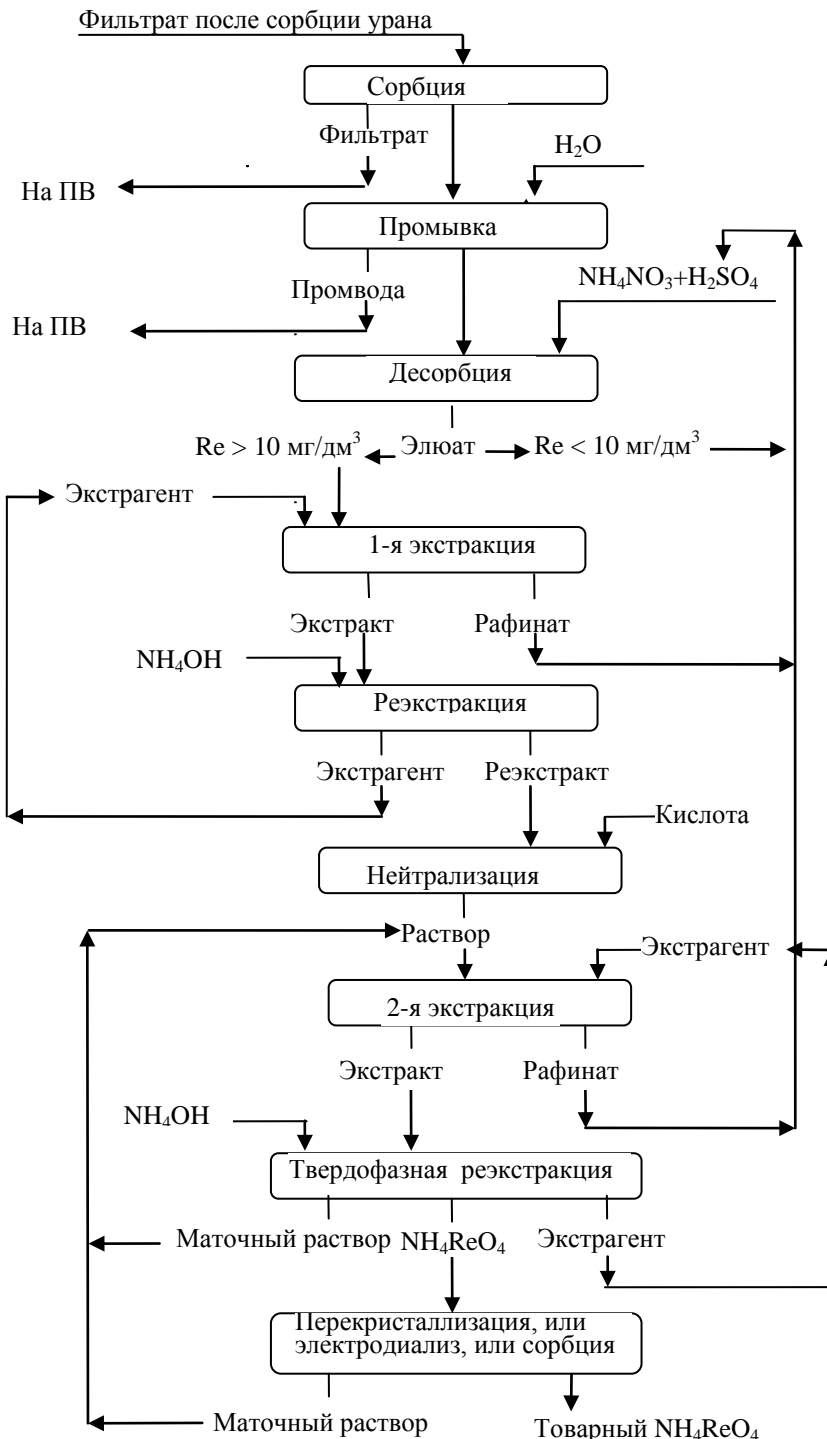


Рис. 11. Технологическая схема извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урановых руд.

В результате проведенных нами исследований одна из предложенных технологий, основанная на применении реагентов и

оборудования основной технологии извлечения урана из растворов подземного выщелачивания (ПВ) урансодержащих руд в 1986 г. без

значительных капитальных затрат внедрена в производство и функционирует по настоящее время [26], Технология описана в книге [2]. К сожалению, из-за распада Союза связь с рудником прервана, хотя его сотрудники, насколько нам известно, вовлекли в сферу производства другой ренийсодержащий продукт – фильтраты сорбции урана. Таким образом, впервые в мировой практике по технологии АО «ЦНЗМО» осуществляется извлечение рения из растворов ПВ, в которых его содержание находится на уровне 0.25 – 0.35 мг/дм³.

Положительная практика работы в Узбекистана способствует развитию исследований по извлечению рения из уран-содержащих растворов ПВ и в других странах, в том числе и в России. Появились публикации ученых США и Китая. Но эти публикации посвящены в основном производственным растворам. В АО «ЦНЗМО» продолжают исследования по сорбции рения ионо-обменными смолами из урансодержащих растворов в зависимости от природы и концентрации конкурирующих анионов, природы анионитов (основность, структура, содержание сшивающего агента, солевая форма анионитов) [27 – 29]. Установлено, что рений сорбируется предпочтительнее урана независимо от перечисленных факторов.

На одном из предприятий «Казатопроба» изучено распределение рения по технологии переработки растворов ПВ с получением желтого кека [30], выполнены работы по определению технологических параметров извлечения рения из фильтратов сорбции урана на анионите, который применяется на данном предприятии. Проведены полупромышленные испытания технологии извлечения рения из растворов подземного выщелачивания урано-

вых руд (рис. 11) [31], которые показали, что товарный NH_4ReO_4 по содержанию большинства примесей соответствует марке AP-1. Это гарантирует возможность дальнейшего получения соли высшего качества. Себестоимость 1 кг перрената аммония составила 325 долларов США при минимальной продажной цене на мировом рынке 2000 долларов США. Предложена также технология извлечения рения из фильтратов сорбции, отличная от разработанной ранее [23].

Разработанные и реализованные технологии защищены 70 авторскими свидетельствами СССР и патентами Казахстана, 10 из которых внедрены в производство. Важно подчеркнуть, что реализация в производство разработок по рению и осмию АО «ЦНЗМО» на заводах Казахстана и Узбекистана стала возможной благодаря активной поддержке производителей и их непосредственному участию.

Существенный вклад в создание технологий, в организацию производства рения и изотопа осмий-187 в Казахстане и развитие теории процессов, на которых базируются технологии, внесли ученые Института доктора технических наук О.А. Суворова, К.Б. Лебедев, Е.И. Пономарева, А.Н. Загородняя, З.С. Абишева.

За организацию производства рения в Казахстане О.А. Суворова удостоена звания лауреата Государственной премии, К.Б. Лебедев и Е.И. Пономарева – звания Лауреата премии Совета Министров СССР, З.С. Абишева, А.Н. Загородняя – премии имени К.И. Сатпаева, д.т.н. А.Н. Загородняя награждена серебряной медалью ВДНХ, З.С. Абишева – дипломом РАН и памятной медалью академика И.И. Черняева «За выдающийся вклад в развитие химии, анализа и технологии платиновых металлов».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Калинин С.К., Файн Э.Е. Распространение рения в природных объектах. Алма-Ата: Наука, 1977. 109 с.
2. Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г, Бровин К.Г. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Академия горных наук, 1998. 446 с.
3. Сушко С.М., Берикболов Б.Р., Долгополов В.Ф., Желнов В.П. Урановые месторождения Казахстана, перспективы их промышленного освоения и поисков // Сб. докл. IV Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы, 19-21 сентября 2006г. С. 4–10.
4. Савченко Г.А. Распределение рения на эксплуатируемых месторождениях урана Чусарысуйского региона в связи с проблемой их комплексной отработки // Сб. докл. II Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы, 10-13 июля 2002г. С. 166–172.
5. Лебедев К.Б. Рений. М.: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. 208 с.
6. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии / под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
7. Abisheva Z.S. Zagorodnyaya A.N. Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan // Hydrometallurgy. 2002. V. 63. № 1. P. 55–63.

8. Абишева З.С., Загородняя А.Н., Шарипова А.С., Садыканова С.Э., Сукуров Б.М. Качественный и вещественный составы осадков, содержащихся в растворах от промывки металлургических газов медного производства // Материалы II-ой Междунар. Казахстанско-Российской конф. по химии и химической технологии. Караганда, 28 февраля-02 марта 2012г. Т. 1. С. 30–33.
9. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э., Шарипова А.С. Подготовка растворов от промывки металлургических газов медного производства для сорбционного извлечения из них рения // Материалы II-ой Междунар. Казахстанско-Российской конф. по химии и химической технологии. Караганда, 28 февраля-02 марта 2012г. Т. 1. С. 138–142.
10. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Боброва В.В., Шарипова А.С., Садыканова С.Э. Слабоосновные аниониты АН-21, А170 для извлечения рения из различных сред // Комплексное использование минерального сырья. 2011. № 3. С. 22–30.
11. Абишева З.С., Загородняя А.Н., Бектурганов Н.С., Оспанов Е.А., Оспанов Н.А. Исследование сорбции рения из производственных растворов промывной серной кислоты Балхашского медеплавильного завода на анионите А170 // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 57–61.
12. Лебедев К.Б. Рений. М.: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. 120 с.
13. Lebedev K.V. The chemistry of rhenium. London: Butterworths, 1962. 145 p.
14. Lebedev K.V. Rhenium (second printing). Washington: Joint publications research service, 1964. 245 p.
15. Виноградова М. А., Фоминых Е. Г. Гаврилова М. И. и др. Экстракционное извлечение рения из промывной кислоты, получаемой на базе металлургических газов медеплавильного производства // В кн. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. М., 1971. С. 71–77.
16. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Букуров Т.Н. Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья // Цветные металлы. 1997. № 9. С. 47–50.
17. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Пономарева Е.И., Тулекбаева А.К. Применение солей переходных металлов II группы в технологии получения перрената аммония // Цветная металлургия. 1998. № 11-12. С. 21–25.
18. Загородняя А.Н., Пономарева Е.И., Абишева З.С., Бекетаева Л.А. Взаимодействие в водных системах комплексных солей рениевой кислоты с переходными металлами II группы // Цветная металлургия. 1998. № 11-12. С. 26–28.
19. Абишева З. С., Загородняя А. Н., Букуров Т. Н. Повышение степени извлечения рения на Жезказганском медеплавильном заводе // Цветные металлы. 2003. № 6. С. 69–71.
20. Абишева З. С., Загородняя А. Н., Шарипова А. С., Букуров Т. Н., Абайдильдинов М. С. Комплексная переработка свинцовых шламов медного производства // Цветные металлы. 2002. № 3. С. 33–36.
21. Абишева З.С., Загородняя А.Н., Шарипова А.С., Букуров Т.Н. Гидрометаллургическая переработка пылей медного производства // Цветные металлы. 2004. № 1. С. 30–35.
22. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bukurov T.N. Recovery of Radiogenic Osmium-187 from Sulfide Copper Ores in Kazakhstan // Platinum Metals Review. 2001.V. 45. № 3. P. 132–135.
23. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bukurov T.N. The recovery of rhenium and radiogenic osmium from copper processing by-products // Proceedings of the Copper-Cobre 2003 5-th International Conference 2003. Santiago, Chile. V. VI. Book 2. P. 645–657.
24. Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S. Recovery of osmium and rhenium from the copper ores of Kazakhstan Proceedings of the 6- th Copper-Cobre Conference. 2007, Toronto, Canada. V. IV. The John Durtizac International Symposium on Copper Hydrometallurgy. Book 2. P. 205–218.
25. Тулекбаева А.К., Устимов А.М., Загородняя А.Н., Колосов Б.В. Гидрометаллургическая переработка пылей свинцового производства совместно с марганцевой рудой // Цветные металлы. 1994. № 5. С. 19–22.
26. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Пономарева Е.И., Боброва В.В. Комбинированная сорбционно-экстракционно-электродиализная технология получения перрената аммония из урансодержащих растворов // Цветные металлы. 2010. № 8. С. 59–62.
27. Izatt N.E., Bruening R.L., Izatt S.R., Dale J.B. Potential application of molecular recognition technology (mrt) for extraction and recovery of rhenium and molybdenum from uranium liquors // Proceedings of the 3rd International Conference on Uranium. Uranium 2010 “The future is U”. 40th Annual Hydrometallurgy Meeting, Saskatoon, Saskatchewan, Canada. 2010. V. 1. P. 519–529.
28. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э., Боброва В.В., Шарипова А.С., Аманжолова Л.У. Влияние природы анионитов и их солевой формы на сорбцию рения и урана из растворов их совместного присутствия /Комплексное использование минерального сырья. 2011. № 4. С. 23–33.

29. Абишева З.С., Загородняя А. Н., Садыканова С. Э., Боброва В.В., Шарипова А.С. Влияние содержания ДВБ в анионите АН-21 и крупности его зерен на сорбцию рения и урана из индивидуальных растворов и растворов их совместного присутствия // Комплексное использование минерального сырья. 2011. № 4. С. 16–23.

30. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Bochevskaya Ye.G., Atanova O.V. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions // Hydrometallurgy. 2013. V. 131-132. P. 127–132.

1. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Боброва В.В., Шарипова А.С., Садыканова С.Э., Бочевская Е.Г. Поведение рения в технологии получения химического концентрата природного урана из растворов подземного выщелачивания урансодержащих руд Казахстана // Материалы Междунар. научной конф. «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан-2030». Караганда. 2010г. Часть III. С. 55–57.

2. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С. Боброва В.В., Садыканова С.Э. Бочевская Е.Г. Таныбаева Б.А. Сорбционно-экстракционная технология получения перрената аммония из фильтратов сорбции урана // Сб. докл. VI Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы. 14-16 сентября 2010г. С. 452–456.

CONTRIBUTION OF THE INSTITUTE OF METALLURGY AND ORE BENEFICIATION IN ORGANIZATION OF PRODUCTION OF RHENIUM AND OSMIUM-187 ISOTOPE IN KAZAKHSTAN

Z.S. Abisheva[®], A.N. Zagorodnyaya

Joint-stock company «Center of Earth Sciences, Metallurgy and Ore Beneficiation», Almaty, 050010 Republic of Kazakhstan

[®]Corresponding author e-mail: abisheva_z@mail.ru

In the territory of Kazakhstan there are unique deposits, in which, along with non-ferrous metals, there are also other very valuable metals such as rhenium and isotope osmium-187. Kazakhstan is one of the leaders in the world in the production of ammonium perrhenate. This article is dedicated to the evolution in the organization of the production of rhenium compounds from various technogenic products resulting during processing of sub-standard molybdenum, copper, and lead concentrates and solutions of underground leaching of uranium ores for the production of the target metals. The first production of rhenium salts was organized in 1946 from dust resulting after oxidative roasting of sub-standard molybdenite concentrate. Later washing sulfuric acid of copper production and solutions from leaching of dusts of lead dust production were involved into the production of ammonium perrhenate.

Data on the distribution of rhenium in these industries are given with the determination of rhenium in the gas phase by the technique developed by researchers of "Center of the Earth Sciences, Metallurgy and Ore Beneficiation" ("CESMOB"). The flow sheets of implemented and adopted to implementation technologies of rhenium recovery from solid and liquid products elaborated by "CESMOB" are given in the article. Basic processes for the recovery of rhenium from the initial solutions are sorption and solvent extraction. For the recovery of rhenium from mother liquors obtained in the sorption and extraction technologies precipitation of rhenium in the form of complex salt $[Zn(NH_3)_4](ReO_4)_2$ was used.

Key words: rhenium, osmium-187, molybdenum production, lead production, copper production, uranium production, technology.

К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО

УДК 669.85/86:66.094.403

**СОЛИКАМСКИЙ МАГНИЕВЫЙ ЗАВОД – СТАРТОВАЯ ПЛОЩАДКА
ИННОВАЦИЙ В РОССИИ****Д.Л. Мельников, главный инженер, А.В. Чуб, заместитель начальника
опытного цеха, *Д.В. Дробот, заведующий кафедрой***ОАО «Соликамский магниевый завод», Соликамск, Пермский край, 618441 Россия*** кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова**МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия**e-mail: dvdrobot@mail.ru*

Статья посвящена истории развития производства редкоземельных элементов (РЗЭ) в СССР, изменениям, которые произошли в связи с распадом Союза, роли ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ») в редкометалльной промышленности сегодня. Показано, что внедрение хлорного метода переработки лопаритового концентрата позволило включить в технологический цикл порядка четверти объема производимого при электролизе $MgCl_2$ хлора и заложило фундамент экономической устойчивости предприятия. Намечены перспективы развития производства РЗЭ в нашей стране.

Ключевые слова: редкометалльная промышленность, редкоземельные элементы, лопаритовый концентрат, апатит, бастнезит, хлорирование, плав хлоридов.

Предисловие

Философское обобщение научного знания, интегрирование в это пространство частных достижений отдельных областей науки и непостижимо точное прогнозирование доминирующих векторов развития научного и, в конечном счете, прикладного знания – мозаичный портрет Владимира Ивановича Вернадского, который внес рельефный вклад в интеллектуальное сообщество нашей страны и планеты в целом. Работы В.И. Вернадского, его мысли и действия – пример подлинной независимости и свободы личности.

Значима и неоспорима роль В.И. Вернадского в становлении учебного и научного процессов на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова нашего Университета. По его инициативе создан музей минералогии, им разработаны лекционные курсы по этому предмету, созданы учебные пособия, по которым учились слушательницы Московских Высших женских курсов (МВЖК). И сегодня студенты, обучающиеся на кафедре ХИТРЭ, изучают эту дисциплину. Слушали ее и авторы публикации.

Не стыдясь громких слов, можно обоснованно утверждать, что существование важнейшего научного и технологического направления - современной High-Tech технологии редких и рассеянных элементов есть очевидный результат опередивших время мыслей и работ В.И. Вернадского.

Производство всех видов редкоземельной продукции в СССР находилось в ведении двух министерств: цветной металлургии и среднего машиностроения и составляло, по разным оценкам, от 8.5 до 9 тыс. тонн [1, 2]. Редкоземельное производство в СССР отличали многоступенчатая структура и широкая география транспортно-сырьевых потоков, что было обусловлено, в том числе, особенностями директивной экономики.

Рудная база СССР была представлена тремя месторождениями: иттротрихитами м. Кутес-Сай (Киргизская ССР); урансодержащими специфического органогенного происхождения рудами м. Меловое на п-ове Мангышлак (Казахская ССР), и лопаритами Ловозерского месторождения, Кольский п-ов (РСФСР) (табл. 1). Из перечисленных руд только иттротрихиты перерабатывали с получением продуктов конечного спроса непосредственно у места добычи – на Киргизском горно-металлургическом комбинате, пос. Орловка, Киргизия.

Концентрат Мангышлака рассматривали, в первую очередь, как урановое сырье (содержание U – 0.046%). РЗЭ цериевой подгруппы (Σ РЗЭ ~ 0.15%) извлекали попутно на Приднепровском химическом заводе, г. Днепро-дзержинск. Концентраты тяжелых РЗЭ передавали на завод «Полиметалл», г. Москва, где производили индивидуальные оксиды высокой степени чистоты, металлы и другие продукты на основе тяжелых РЗЭ и иттрия.

Все РЗЭ ($_{57}La \dots _{71}Lu$) условно делят на две группы: «легкие» (цериевая подгруппа) от $_{57}La$ до $_{62}Sm$ и «тяжелые» (иттриевая подгруппа) от $_{63}Eu$ до $_{71}Lu$. С позиций электронного строения $_{39}Y$ редкоземельным элементом не является, однако в силу близости химических свойств иттрия и РЗЭ (ионные радиусы Y^{3+} и Ho^{3+} практически равны и составляют 0.104 нм для иттрия и 0.1041 – для гольмия [2]), химию и технологию иттрия рассматривают вместе с РЗЭ.

Таблица 1. Характеристики рудной базы редкоземельного производства в СССР

Наименование месторождения	Место расположения	Минеральный тип руд	Основной концентрат	Химическая формула или основной состав (в %)	Производительность Ln_2O_3^* , тыс. т/год
Кутес-Сай	Киргизская ССР, пос. Актюз	Фторкарбонаты	Итросинхизит	$(\text{Ce}, \text{Y})\text{FCeO}_3$	~0.5 – 1.0
Меловое	Казахская ССР, п-ов Мангышлак	Органогенные железокальциевые дедриты	Техногенное РЗ сырье	(FeO^*CaO) $(\text{S}-12; \text{PO}_4 - 5;$ $\text{CO}_3-4)$	~2.5
Лавозерское	РСФСР, Кольский п-ов, пос. Ревда	Титано-ниобаты	Лопарит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$	>5.0

В основе деления лежат следующие соображения:

1. Как правило, в рудах и минералах концентрируются металлы одной из подгрупп и это, в конечном счете, определяет технологические концепции получения индивидуальных металлов и их соединений; типичными минералами, составляющими сырьевую базу элементов цериевой группы, являются лопарит, монацит, бастнезит; элементы иттриевой группы значительно меньше распространены в природе, типичным минералом, содержащим иттрий и «тяжелые» РЗЭ, является ксенотим;

2. Основные области применения материалов на основе членов ряда «легких» и «тяжелых» РЗЭ различны.

Общий объем добытого лопарита составлял в отдельные годы до 24 тыс. т/год (~ 7.5 тыс. т $\Sigma\text{Ln}_2\text{O}_3$). Лопарит с 80-х гг. прошлого столетия перерабатывали приблизительно поровну в г. Силламяэ (Сланцехимический завод), Эстония, и в Соликамске, Северный Урал (Магнийевый завод – СМЗ). Лопаритовый концентрат в Эстонии перерабатывали сернокислотным методом [3]. К 1991 г. там было освоено производство индивидуальных Ln_2O_3 , действующее по настоящее время.

Соликамский магниевый завод (СМЗ) официально считают старейшим в мире магниевым предприятием. Запущено в эксплуатацию 14 марта 1936 г. С 1947 г. на нем действует первый в цветной металлургии опытный цех, в котором с 1962 г. велись работы по совершенствованию технологии хлорирования лопаритового концентрата. Эта технология была перенесена с Подольского химико-металлургического завода к постоянному источнику хлора.

В 1971 г. на Соликамском магниевом заводе (ныне ОАО «СМЗ») начата промышленная переработка лопаритового концентрата хлорированием в расплаве с получением технического тетраоксида титана, суммы хлорпроизводных ниобия и тантала и концентрата хло-

ридов РЗЭ. Согласно первоначальному плану развития редкометалльного производства на СМЗ, концентрат РЗЭ предполагали перерабатывать на концентраты церия для оптической промышленности, лантана – для нефтехимии, стронция – для металлургии. Такое положение дел казалось оптимальным, учитывая, что основные потребители РЗЭ продукции находились в Европейской части СССР. Однако до 90-х гг. хлориды цериевых РЗЭ, полученные на СМЗ, направляли в Казахстан для их экстракционного разделения. Общая схема производственных связей предприятий редкоземельного комплекса СССР представлена на рис. 1.

Объективно следует оценивать обеспеченность предприятий СССР в редкоземельной продукции (по ассортименту и удельному потреблению по базовым отраслям) достаточно высоко. Об уровне качества продукции свидетельствует и тот факт, что высокотехнологичные продукты на основе РЗЭ в количестве до 1.5 тыс. т/год активно экспортировали в США, Японию, Германию. В целом Советский Союз производил около четверти мировых объемов РЗЭ, занимая общее третье место, что вполне соответствовало месту и значению цветной металлургии СССР в мире.

Помимо крупных промышленных предприятий, в СССР имелись специализированные научно-производственные организации для разработки технологии и получения образцов перспективной редкоземельной продукции. Наибольшую известность получили опытные заводы ГИРЕДМЕТА в г. Подольск и В. Пышма.

В стране была создана система подготовки высококлассных специалистов по металлургии редких элементов, в том числе, редкоземельных металлов. Большинство специалистов еще во время обучения получали серьезную научно-практическую подготовку по профессии. Это происходило благодаря тому, что производственная и учебная практика учащихся ВУЗов проводилась на действующих предприятиях и

НИИ, где с их помощью решались конкретные научные и производственные вопросы. Инженерный корпус, занятый в производстве редкоземельной продукции, пополнялся выпускниками МИТХТ, МИСиС, УПИ и других вузов.

Технологическая основа работы ОАО «СМЗ» – электролиз расплава хлоридов, содержащих хлорид магния (рис. 2). В процессе электролиза хлорида магния на каждую тонну произведенного магния получают около трех тонн свободного хлора, из которых лишь

некоторую часть используют для производственных нужд. Поэтому 40 лет назад усилиями инженеров СМЗ, ученых и инженеров московских институтов и, прежде всего, ГИРЕДМЕТА, хлор начали широко использовать как реагент для переработки лопаритового концентрата, что включило Соликамск в редкоземельный клуб СССР. На заводе до сих пор с благодарностью вспоминают имена Г.Г. Уразова, И.С. Морозова, С.П. Солякова, Л.А. Нисельсона, В.А. Крохина.

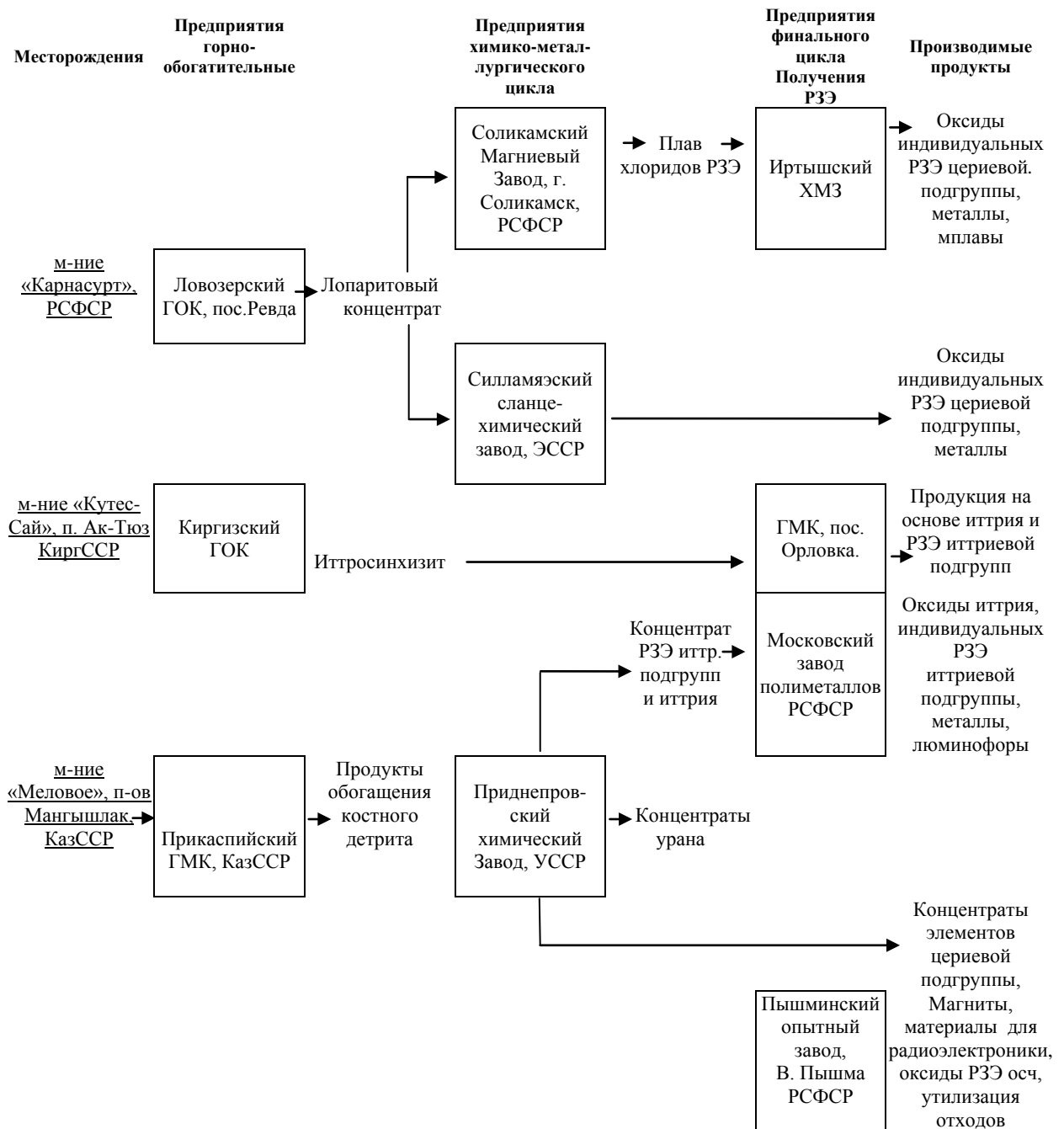


Рис.1. Схема производственных связей предприятий редкоземельного комплекса СССР.

Принципиальная схема переработки лопарита представлена на рис. 3. Хлорирование лопарита проводят в слое расплава, содержащего 1–3% кокса, который является реакционной средой и готовым продуктом. При тем-

пературах порядка 1000°C в течение 10-15 сек происходит полное взаимодействие лопарита с хлором, который непрерывно пропускают через расплав. Из 1 тонны лопарита образуется около 0.75 т расплава, содержащего LnCl₃, хлориды

натрия, кальция и стронция. Этот расплав практически не содержит ниобия, тантала, титана, минимум алюминия и железа, что особенно удобно для дальнейшей работы. Одновременно образуются летучие хлориды титана, ниобия, тантала и сопутствующих элементов. В табл. 2 приведен типичный состав лопарита и продукта его хлорирования – плава хлоридов РЗЭ. Хлоратор для хлорирования лопаритового концентрата и изложница с плавом хлоридов РЗЭ представлены на рис. 4.

Несмотря на ряд преимуществ хлорной технологии и ее высокую экономическую эффективность, в течение ряда лет ОАО «СМЗ»

отводили роль сырьевого звена и источника суммы хлоридов РЗЭ для последующего тонкого разделения на предприятиях Казахстана. Разрыв хозяйственных связей на пространстве бывшего СССР имел для редкоземельного производства ОАО «СМЗ» (впрочем, как и всей промышленности РФ) самые драматические последствия. Следствием структурных диспропорций (1986–1991 гг.) стала полная потеря мощностей по разделению РЗЭ и финальным стадиям технологии, которые исторически были сосредоточены на территориях Эстонии, Казахстана, Киргизии.

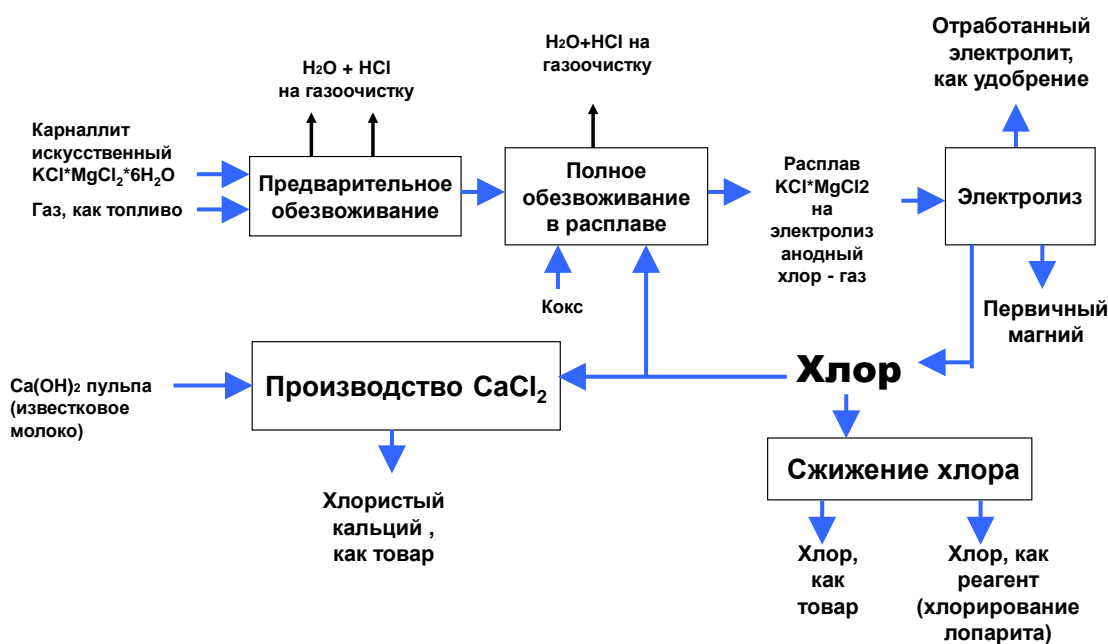
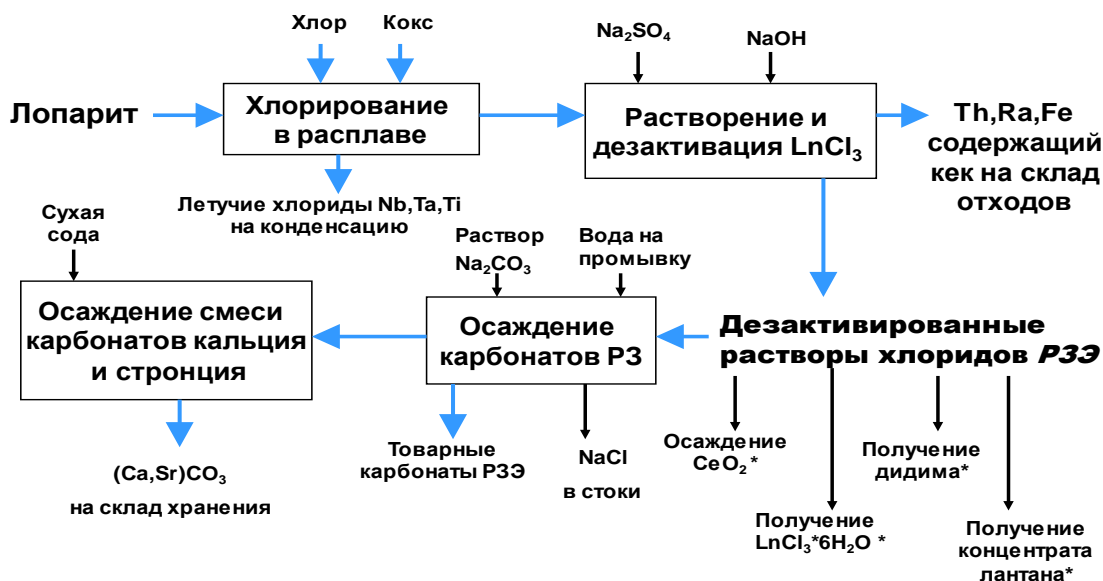


Рис. 2. Принципиальная схема производства магния на ОАО «СМЗ».



* - Отмечены технологии и продукты, которые могут быть получены по желанию заказчика

Рис. 3. Принципиальная схема переработки лопарита.

Таблица 2. Сравнительный состав лопаритового концентрата и плава хлоридов РЗЭ

Элемент	Содержание, % масс.	
	концентрат (в пересчете на оксиды)	плав хлоридов (в пересчете на хлориды)
Ti	38.4	следы
Nb, Ta	8.8	следы
Na	6.9	~19
Ca	4.4	~13
Sr	3,0	~5.7
Th	~0.7	0.8
РЗЭ	32.4	~60
P	0.2	следы
Si	2.0	1.0
Al	~0.6	0.1
Fe	0.9	0.1



Рис. 4. Хлоратор для хлорирования лопаритового концентрата в солевом расплаве (слева) и изложница с плавом хлоридов РЗЭ (справа).

Попытки предложить расплав «технических» хлоридов РЗЭ как товар были мало успешными из-за его радиоактивности. Это грозило полной остановкой всей технологической цепи, включая горную добычу, и на долгое время парализовало нормальное развитие. Для сохранения самой возможности переработки лопаритового концентрата на ОАО «СМЗ» необходимо было последовательно и в короткий срок обеспечить стабильный сбыт ниобий-, титан-, РЗЭ-содержащих продуктов. Задача осложнялась тем, что перечисленные материалы относятся к различным секторам рынка с разнонаправленными тенденциями изменения спроса.

Одной из нескольких действительно положительных сторон работы в новых экономических условиях была открывшаяся возможность непосредственного общения с зарубежными коллегами. Это позволило лучше понять действительные потребности участников рынка. В 1992-1993 гг. (и в последующие 5 – 7 лет) основу общемирового потребления РЗЭ состав-

ляли концентраты РЗЭ в естественном отношении, а также концентраты церия, лантана и неодима (95 – 99%). Некоторые типичные продукты, производимые и потребляемые на Западе в 90-х гг., приведены в табл. 3.

Анализ возможных вариантов получения перечисленных продуктов и их аналогов показал, что известные отличия химических свойств лантана и церия позволяют организовать в условиях СМЗ производство ликвидной продукции на их основе. Технологию можно было организовать на имеющемся свободном оборудовании сравнительно простыми средствами, даже в отсутствие экстракции. Это позволило сформировать техническую политику развития технологии производства редкоземельной продукции на ОАО «СМЗ».

Последовательность шагов по освоению производства новых видов редкоземельной продукции на СМЗ была такова:

- организация аналитического обеспечения работ по РЗЭ;

Таблица 3. Требования фирмы Treibacher к основным видам концентратов

Оксид	Содержание, % масс.			
	Карбонаты, обогащенные La (R-105)*	Карбонат церия 98% (R-209)*	Смесь карбонатов РЗЭ (R-602)*	Смесь хлоридов РЗЭ (E-601)*
Ln ₂ O ₃ *	60.0	60.0	60.0	45.0
La ₂ O ₃ / Ln ₂ O ₃	70	1.0	25.0	21.0
CeO ₂ / Ln ₂ O ₃	1.0	98.0	51.0	48.0
Pr ₆ O ₁₁ / Ln ₂ O ₃	6 – 8	1.0	6.0	4 – 7
Nd ₂ O ₃ /Ln ₂ O ₃	15 – 20		20.0	17 – 22
Другие Ln	1.0		1.0	1.0
MgO/CaO	1.0	0.1	1.0	1.0
Na ₂ O	0.5		0.5	0.5
Fe ₂ O ₃	1.0	0.01	0.1	

*Обозначение товарной продукции

- разработка технологии получения пилотных образцов продукции, востребованных рынком; освоение технологии производства дезактивированных концентратов РЗЭ;

- адаптация найденных решений к имеющимся производственным возможностям, свободному оборудованию и ресурсам реагентов с учетом возможностей метода хлорирования, при минимальных издержках. Были предприняты попытки также привлечь к решению проблем специалистов в области экстракции, прежде всего работников опытного завода в г. В. Пышма, на котором оставались нужное оборудование и имелся необходимый опыт работы.

Уже к началу 1993 г. удалось оптимизировать технологию дезактивации плава хлоридов РЗЭ и получить сумму карбонатов РЗЭ. В 1994 г. были реализованы технические

решения по организации крупнотоннажного производства. В последующем на основе собственных разработок в масштабах опытного производства ОАО «СМЗ»:

- получены концентраты диоксида церия с содержанием 90, 95, 98 и 99.8% основного вещества [4];

- найдены условия получения концентратов лантана с содержанием (в пересчете на La₂O₃) 90, 95 и 99% основного вещества методами избирательного осаждения из хлоридных растворов;

- выделены концентраты «дидима», не содержащего церий, как продукт для дальнейшего экстракционного разделения;

- показана возможность производства дезактивированного плава товарных хлоридов РЗЭ. Схема операций представлена на рис. 5.

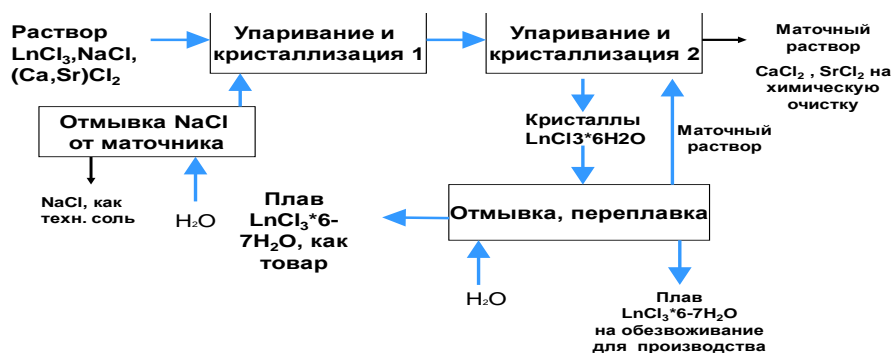
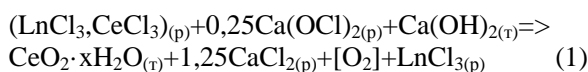


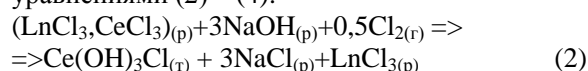
Рис. 5. Схема получения LaCl₃·6H₂O.

Анализ различных методов избирательного осаждения церия позволил установить, что растворы гипохлорита кальция и/или натрия позволяют получать концентрат гидратированного оксида Ce(IV) с относительным содержанием CeO₂/Ln₂O₃ порядка 90 – 97%. Процесс описывается уравнением:



Технологически более целесообразным и эффективным явилось хлорирование осажде-

ных гидроксидов и оксо- и гидроксохлоридов РЗЭ. В промышленных условиях получен концентрат диоксида церия с содержанием основного вещества 99.8%. Газообразный хлор действует как окислитель и источник соляной кислоты, которая растворяет сорбированные диоксидом церия соединения сопутствующих РЗЭ. Схемы реакций выделения концентратов церия хлорированием растворов описываются уравнениями (2) – (4):



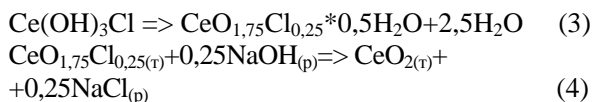


Табл. 4 иллюстрирует качество продуктов, полученных в описанных выше процессах.

Таблица 4. Концентраты Ce, La, «дидима» и суммы карбонатов РЗЭ и оксидов других элементов, полученных на СМЗ в 1993 – 1995 гг.

Характеристика продукта	Содержание основного вещества в концентратах, масс. %			Карбонаты суммы РЗЭ
	церия 98%	«дидима»	лантана 98%	
La ₂ O ₃ /Ln ₂ O ₃	0.20	9.6	98.3	27.20
CeO ₂ /Ln ₂ O ₃	98.4	н.о.	н.о.	53.20
Pr ₆ O ₁₁ /Ln ₂ O ₃	0.80	17.30	0.85	5.10
Nd ₂ O ₃ /Ln ₂ O ₃	0.50	63.90	0.70	12.70
Другие РЗЭ	0.03	9.30	0.10	1.50
Содержание Ln ₂ O ₃	~60	~50	~60	~50
MgO/CaO	0.10	0.10	0.02	0.01
Na ₂ O	0.04	0.30	0.02	0.02
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01

К 1996 г. в опытно-промышленных масштабах получены и другие продукты на основе церия и лантана:

- карбонаты церия (98% основного вещества) и прокаленные оксиды, предложенные в качестве полиритов для Суксунского оптико-механического завода;
- нитрат лантана(III) качества «А» для нефтеоргсинтеза;
- сплавы магний – РЗЭ, полученные методом прямого восстановления безводных хлоридов.

С целью повышения сырьевой независимости технологии ОАО «СМЗ» выполнены работы по вовлечению других видов редкоземельного сырья. Первым стал бастнезит из США (производство компании Moly-cop). Выбор в качестве вскрывающего реагента соляной кислоты определялся тем, что:

- на ОАО «СМЗ» имелись ресурсы соляной кислоты с концентрацией не менее 20% масс. – до 20 т/сут в пересчете на хлористый водород, а также необходимый производственный опыт обращения с ней;

- переработка бастнезита естественно вписывалась в существующую конфигурацию технологии. При обработке бастнезита HCl получают солянокислые растворы, состав которых близок к тем, которые получают при переработке лопарита.

На рис. 6 показана схема получения раствора хлоридов РЗЭ из концентрата стандартного непрокаленного бастнезита месторождения Маунтин Пасс. Схема, апробированная в опытно-промышленном масштабе, позволяла из бастнезита получать неактивные растворы хлоридов, соответствующие ТУ СМЗ.



«Белый шлам» - технологическое название по цвету продукта

Рис. 6. Принципиальная технологическая схема переработки бастнезита в условиях ОАО «СМЗ».

Вторым типом потенциального сырья стали фосфорсодержащие концентраты РЗЭ, такие, как монацит, концентрат месторождения Томтор и концентраты РЗЭ, полученные из технологических растворов апатитового производства различного происхождения.

Принципиальной проблемой переработки всех типов фосфорсодержащих концентратов хлорированием (совместно с лопаритом или в дополнение к нему) является присутствие фосфора. Как видно из табл. 5, фосфор является постоянной, но не

типичной для лопарита примесью.

Установлено, что превышение содержания фосфора (>0.2% масс. в пересчете на P_2O_5) приводит к загрязнению ниобия соединениями фосфора сверх необходимых норм и создает проблемы экологического характера. Чтобы использовать варианты совместного хлорирования, любые концентраты, содержащие фосфор, должны быть очищены до остаточного содержания фосфора 0.2 – максимум 0.3% масс.

Таблица 5. Содержание фосфора в концентратах РЗЭ различного происхождения

Элементы	Апатит	Искусств. концентрат РЗЭ из апатита	Монацит ОГУ «Уралмонацит»	Лопарит	Бастнезит (артикул 4000)
Nb_2O_5				8.2	
Ln_2O_3	0.94	25 – 30	57.4	32.9	60
P_2O_5	37.2	30	22.2	0.16	2.0
TiO_2			1.4	38	0.4
CaO	48.2	1.7 – 2.5	2.8	6.75	4.3
BaO + SrO	3.4	0.2	4.0	3.0	7.0
SiO_2		3.4	4.0	1.9	
Al_2O_3		~0.5	2.8	1.25	
ThO_2	0.0017		5.4	0.7	0.2

В течение последних 10 – 15 лет исследованы варианты процесса щелочной обработки монацита и ксенотима из Малайзии, а также образцов руды месторождения Томтор. Общая

концепция технологии переработки фосфорсодержащего редкоземельного сырья иллюстрируется рис. 7.

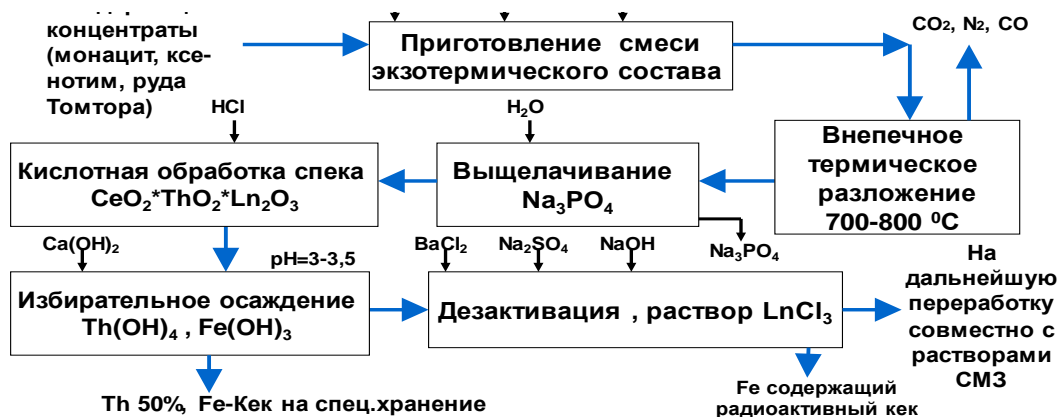


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема переработки фосфорсодержащего сырья в условиях ОАО «СМЗ».

В настоящее время редкоземельная цепочка России представлена тандемом Ловозерский горно-обогатительный комбинат (ЛГОК) – СМЗ, выпускающим сумму карбонатов РЗЭ «легкой» группы.

Следует обратить внимание на то, что поставки концентратов РЗЭ на внутренний рынок РФ остается критически низким, что говорит о его слабости.

Через 20 лет, прошедших после развала советской редкоземельной промышленности в России, сохранилось два предприятия – ЛГОК и СМЗ. При этом, несмотря на изношенность основных фондов, при наличии развитой

рудной базы предприятие может обеспечить переработку сырья в объемах, достаточных для обеспечения всех потребностей страны в РЗЭ «легкой» группы на ближайшие 7 – 10 лет (рис. 8). Кроме того, инвестиции в рудник Карнасурт и возможное восстановление комплекса Умбаозеро позволит не только удвоить выпуск лопарита, но и организовать добычу и обогащение эвдиалита с перспективой извлечения «средних» и «тяжелых» РЗЭ.

Следующим шагом по развитию Компании является реализация технологии разделения РЗЭ с получением соединений различной степени чистоты.

У специалистов завода есть необходимые знания и реальный опыт по освоению такого производства. О возможностях предприятия говорит хотя бы тот факт, что в 2006 – 2008 гг., то есть менее чем за 2 года, было построено и запущено в эксплуатацию производство губчатого титана в аппаратах производительностью 7 тонн за цикл.

ОАО «СМЗ» обладает опытом углубленной переработки РЗЭ, налаженной системой сбыта и деловых контактов, проверенных опытом

многолетней работы.

Предприятия (ЛГОК и ОАО «СМЗ») могут и должны стать основой в восстановлении и развитии редкоземельной отрасли в России. Несмотря на обилие новых месторождений и проектов, именно действующие производства должны стать базой для разработки технологий получения соединений индивидуальных РЗЭ, иных востребованных рынком продуктов и базой подготовки научно-технических кадров.

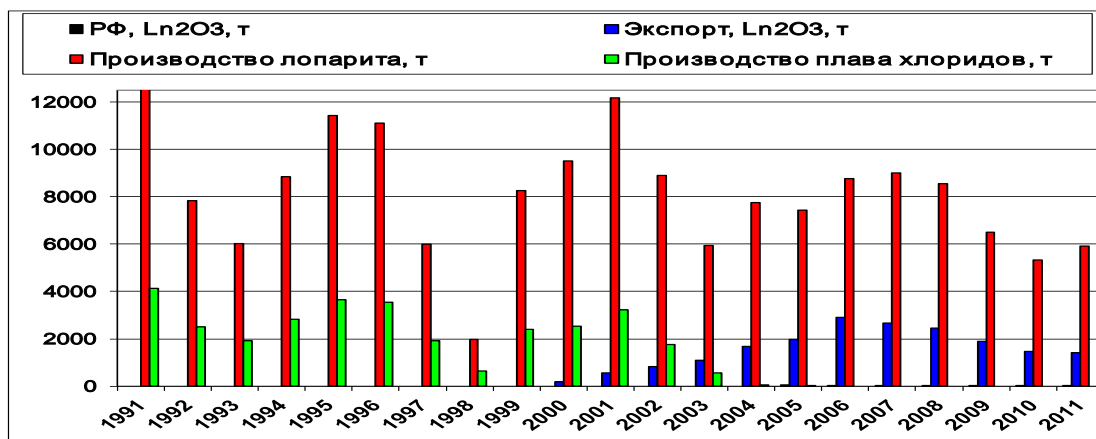


Рис. 8. Динамика переработки лопарита и производства редкоземельной продукции за истекшие 20 лет.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов - важнейшая задача отечественной экономики // *Материалы III Междунар. конф. «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»* г. Суздаль, Россия, 4-8 октября 2010 г.
2. Неорганическая химия: в 3 т. / под. ред. Ю.Д. Третьякова. Т.3. (в двух книгах) Химия переходных элементов. М.: Издательский центр «Академия», 2007. Книга вторая. 400 с.
3. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / под ред. С. Коровина. М.: Изд-во МИСиС, 1999. 464 с.
4. Чуб А.В., Киселев В.А., Ракитина Е.Г., Дробот Д.В. Методы выделения церия из растворов хлоридов РЗЭ, основанные на использовании хлора и гипохлоритов натрия и кальция // *Цветные металлы*. 1999. № 9. С. 96–101.

SOLIKAMSK MAGNESIUM WORKS — LAUNCH PAD OF INNOVATIONS IN RUSSIA

D.L. Melnikov, A.V. Chub, *D.V. Drobot[@]

JSC «Solikamsk magnesium works», Solikamsk, Perm region, 618441 Russia

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: dvdrobot@mail.ru

The article deals with the history of the production of rare earth elements (REE) in the Soviet Union, the changes that have occurred in connection with the collapse of the Union, the role of JSC "Solikamsk Magnesium Works" (JSC "SMW") in the rare metal industry today. It is shown that the introduction of chlorine processing method of loparite concentrate allowed to include in the work cycle about a quarter of the chlorine volume produced by the electrolysis of MgCl₂ and laid the foundation for the economic sustainability of the enterprise. The prospects of the development of REE production in our country are scheduled.

Key words: rare-metal industry, rare earth elements, loparite concentrate, apatite, bastnesite, chlorination, melting chlorides.

LINEAR RELATIONSHIP BETWEEN ^{13}C NMR CHEMICAL SHIFTS AND ELECTRONIC CHEMICAL POTENTIAL, CHEMICAL HARDNESS AND ELECTROPHILICITY INDEX OF ALLYLIC Pd(II) COMPLEXES

E.M. Evstigneeva, D.Sc., associate professor,

I.E. Sokolov, student, S. Yagubpur, student

Ya.K. Syrkin Physical Chemistry Department

Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

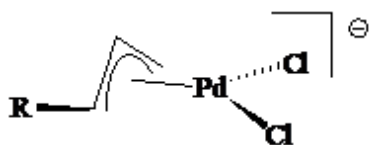
e-mail: eme2003@list.ru

In the frame of conceptual density functional theory the chemical shifts values (δ) of signals in ^{13}C NMR spectra of substituted allylic Pd(II) complexes were calculated considering equilibrium population of conformers in aqueous solution. On the basis that δ values of signals of unsubstituted terminal carbons C3 are in linear relationship with charge on C3, Pd-C3 bond length, electron chemical potential μ , hardness η and electrophilicity index ω as well, ^{13}C NMR chemical shifts for C3 can be used as descriptors of chemical reactivity of anionic allylic Pd(II) complexes.

Key words: allylic complexes of palladium(II), conceptual density functional theory, ^{13}C NMR, electronic chemical potential, chemical hardness, electrophilicity index.

Introduction

NMR ^{13}C chemical shifts are commonly used for assessment of both electronic and steric effects of substituents in η^3 -allylic palladium complexes. Variety of one-, two- and three-parameter correlation equations connecting ^{13}C and ^{31}P NMR chemical shifts of ligands with Hammett constants, Swain-Lupton parameters and polarization constants exists and are useful for prediction reactivity [1, 2]. Notably that both experimental and theoretical value of ^{13}C chemical shifts calculated in the frame of density functional theory (DFT) can be used in such relationships interchangeably [3].



In particular, chemical shifts in ^{13}C NMR spectra of $[\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{PdCl}_2]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{CO}_2\text{H}, \text{COMe}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CHO}$) calculated for single most stable conformer in PCM-B3LYP/LANL2DZ(Pd)+6-31+G*(H,C,O,Cl) approximation, are in good accordance with observed values (eq. 1) [4]:

$$\delta^{\text{calc.}} = 3.75 \pm 1.61 + (0.96 \pm 0.02)\delta^{\text{exp.}}, \quad (1)$$

$$r = 0.9956, s = 4.05, n = 33$$

Also the linear relationship between frontier molecular orbital (MO) energies and substituent constants was found [4, 5]:

$$\varepsilon_{\text{MO}} = \text{Const} + \rho_{\text{R}} R + \rho_{\text{F}} F + \rho_{\alpha} \sigma_{\alpha}, \quad (2)$$

where F and R are Swain-Lupton field and resonance parameters, σ_{α} is a polarization constant.

Assuming that frontier MOs energies are connected, according to Koopmans theorem, with ionization potential (PI) and with electron affinity (EA) by relationships $\text{PI} = -\varepsilon_{\text{HOMO}}$, $\text{EA} = -\varepsilon_{\text{LUMO}}$, one

can suggest that global indexes of reactivity in the frame of conceptual DFT [6] also can follow three-parameter equation similar to (2).

Electronic chemical potential μ that measures escaping tendency of an electronic cloud, chemical hardness η that measures the resistance to deformation or change and global electrophilicity index ω that measures the energy change of an electrophile when it becomes saturated with electrons, can be easily found by formulas (3 – 5) [7].

$$\mu = -\frac{(\text{IP} + \text{EA})}{2} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{(\text{IP} - \text{EA})}{2} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

The object of the study is the calculation of adjusted ^{13}C nuclear shielding constants in anions $[\text{R}-\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{PdCl}_2]^-$ based on all conformers content and the comparison of obtained values with descriptors of chemical reactivity of conceptual DFT – electron chemical potential μ , hardness η and global electrophilicity index ω .

Experimental

Calculations were made with GAUSSIAN-09 software [8] in the frame of DFT (approximation PCM-B3LYP [9, 10]). Equilibrium geometry and nuclear shielding constants by method of gauge including atomic orbitals (GIAO) were calculated with Gen1=LANL2DZ(Pd)+6-31+G*(H,C,O,Cl) basis set. No imaginary frequencies were found, all structures correspond to minima on potential energy surface. Atomic charges by method of natural population analysis (NPA) were calculated with Gen2=LANL2DZ(Pd)+6-31G*(H,C,O,Cl) basis set.

Results and Discussion

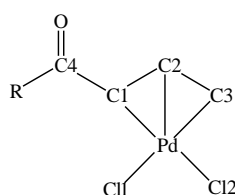
As mentioned above, values of δ used in (1) were obtained for equilibrium geometries of the

most stable conformers of *syn*-substituted anions $[R-\eta^3-C_3H_4]PdCl_2^-$ [4]. To reduce standard deviation s and to make the slope in (1) more close to unit, incorporation of each conformer into σ was taken into account by means of Boltzman formulas (6, 7):

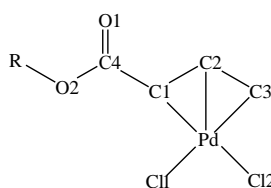
$$\frac{P_i}{P_j} = e^{-(G_i - G_j)/k_B T}, \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{\sum_i \sigma_i e^{-G_i/RT}}{\sum_j e^{-G_j/RT}}, \quad (7)$$

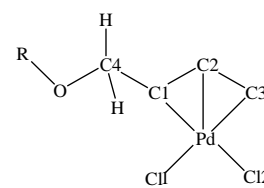
were P_i , P_j – content and G_i , G_j – Gibbs free energy of i -th and j -th conformers in equilibrium



1 (R = H), **2** (R = Me)



3 (R = H), **4** (R = Me)



5 (R = H), **6** (R = Me)

Most stable conformers of formyl- and acetyl-substituted complexes **1** and **2** differ in dihedral angle $\angle C_2C_1C_4O$ (Table 1).

Table 1. Relative free energies, equilibrium content and shielding constants of conformers of complexes **1** and **2** at 298 K

Conformer	$\angle C_2C_1C_4O, ^\circ$	$G_{298},$ kcal/mole	Content, %	σ_i, ppm				
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1.1	169.1	0	89.0	101.8	62.1	108.0	-25.5	–
1.2	1.5	1.2	11.0	108.6	69.9	107.2	-27.0	–
σ according to eq. 4:				102.6	63.0	107.9	-25.7	–
2.1	-2.6	0	82.0	107.1	67.2	109.0	-33.5	148.7
2.2	167.4	0.9	18.0	102.0	64.3	108.5	-34.4	154.3
σ according to eq. 4:				106.2	66.7	108.9	-33.7	149.6

Table 2. Relative free energies, equilibrium content and shielding constants of conformers of anions **3** – **5** at 298 K

Conformer	Dihedral angle, $^\circ$		$G_{298},$ kcal/mole	Content, %	σ_i, ppm			
	$\angle C_2C_1C_4O_1$	$\angle C_1C_4O_2H(C_5)$			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
3.1.1	167.9	-179.5	0.5	24.5	112.9	63.6	108.9	3.1
3.1.2	148.9	-10.3	4.1	< 0.1	–	–	–	–
3.2.1	-9.3	178.8	0	61.2	114.6	63.4	109.0	2.5
3.2.2	39.2	19.2	0.8	14.3	104.5	64.2	109.7	2.3
σ according to eq. 4:					112.7	63.6	109.1	2.6
4.1.1	167.3	179.7	0.5	29.6	109.9	64.0	110.1	2.4
4.1.2	145.2	-8.4	9.8	< 0.1	–	–	–	–
4.2.1	-10.1	179.5	0	70.4	110.6	63.9	111.0	1.4
4.2.2	-3.5	2.3	5.2	< 0.1	–	–	–	–
σ according to eq. 4:					110.4	63.9	110.7	1.7
5.1.1	101.7	-64.9	2.0	2.4	92.2	65.0	114.5	113.3
5.1.2	90.5	70.1	2.1	2.0	92.9	63.7	113.6	113.8
5.1.3	97.3	170.4	1.6	5.0	94.0	63.5	114.0	114.0
5.2.1	-45.3	-65.2	0.8	18.3	82.3	69.1	116.3	119.4
5.2.2	-21.5	80.3	3.1	0.4	85.9	72.4	116.8	116.5
5.2.3	-22.5	179.7	2.7	0.7	89.2	71.5	116.3	117.3
5.3.1	178.4	-70.6	4.1	< 0.1	–	–	–	–
5.3.2	-153.1	56.5	0	71.0	84.1	67.8	115.7	114.2
5.3.3	176.8	180.0	4.1	< 0.1	–	–	–	–
σ according to eq. 4:					87.5	68.6	115.6	115.1

* Since equilibrium content of the conformer was less than 0.1%, σ values were not calculated.

Table 3. Relative free energies, equilibrium content and shielding constants of conformers of anions **6** at 298 K

Conformer	Dihedral angle, °		G_{298} , kcal/mole	Content, %	σ_i , ppm				
	$\angle C_2C_1C_4O$, °	$\angle C_1C_4OC_5$, °			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
6.1.1	103.8	-73.3	0.7	14.5	96.1	63.7	114.7	106.1	125.1
6.1.2	92.9	79.8	1.2	6.7	96.9	63.2	113.5	106.4	124.0
6.1.3	97.2	75.8	0	47.7	95.0	63.4	114.1	105.7	121.4
6.2.1	13.1	-88.3	2.1	1.3	90.0	71.0	116.4	109.1	121.3
6.2.2	-10.0	92.1	2.1	1.5	87.0	71.6	118.8	109	121.5
6.2.3	-23.1	179.5	0.4	24.4	89.0	71.1	117.2	109.2	122.1
6.3.3	178.8	-179.0	1.5	3.8	86.1	70.3	116.8	107.1	122.1
σ according to eq. 4:					93.3	65.8	115.1	106.8	122.3

As expected, the change in shielding constants is more pronounced (from 5 to 10 ppm) for C1 atoms directly connected with terminal substituent R. Inclusion of σ values for all stable conformers improves regression parameters r and s comparing

$$\sigma^{calc.} = 178.91 \pm 0.88 + (1.02 \pm 0.01)\delta^{exp.}, r = 0.9990, s = 2.19, n = 31$$

(CCfor Me, Ph, CH₂OH are not included)

to parameters of equation (1) and leads to excellent linear correlation with experimental data (Fig. 1). The biggest deviations were observed for $\sigma(C1)$ in Ph, Me and CH₂OH-substituted complexes. Exclusion of these values improves both s and r (eq. 8).

(8)

Shielding constants for C3 atoms of 13 most stable conformers of complexes investigated correlate with Swain-Lupton field and resonance parameters (eq. 10) [11]:

$$\sigma^{calc.}(C3) = 116.8 \pm 0.3 - (8.0 \pm 0.8)R - (11.7 \pm 1.7)F; r = 0.9948, s = 0.14, n = 13$$

(9)

Shielding constants for C3 atoms are also in good linear relationship with Pd-C3 bond length (Fig. 2) and NPA charge on C3 atoms (eq. 10).

Such correlations are common for organometallic compounds and some of them were observed recently for Rh and Ir complexes [12].

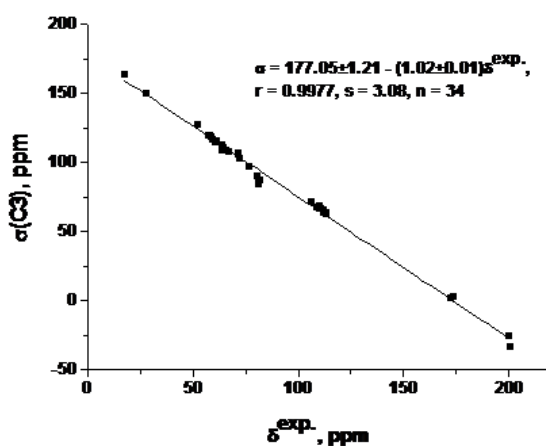


Fig. 1. Linear correlation between calculated $\sigma(C3)$ and experimental $\delta(C3)$ values.

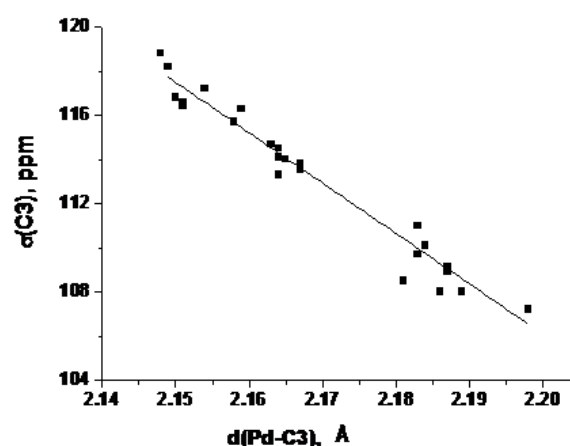
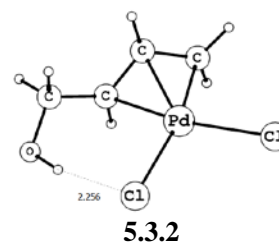
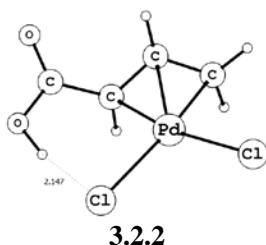


Fig. 2. Linear correlation between calculated $\sigma(C3)$ and Pd-C3 bond length.



We note that stable conformers **3.2.2** and **5.3.2** of carboxy- and hydroxymethyl-substituted complexes are characterized by intramolecular hydrogen bond formation. Bond length $d(H-Cl)$ in six-membered cycle stabilized by intramolecular hyd-

rogen bond is equal to 2.147 Å in **3.2.2** and 2.256 Å in **5.3.2**. It is reasonable that these conformers are not participate in linear correlation between $\sigma(C3)$ and charges on C3 atom (eq. 10)

$$\sigma^{calc.}(C3) = -124.7 \pm 11.5 - (714.7 \pm 34.8)q; r = 0.9884, s = 0.7, n = 12$$

(10)

Shielding of unsubstituted carbon C3 were found to increase linearly with increase of electronic chemical potential μ (Fig. 3) and chemical hardness η (Fig. 4), but decrease with increase of electrophilicity index ω (Fig. 5). For Ph-substituted complex significant deviations from linearity were observed (Figs. 3 – 5), especially for correlation of $\sigma(\text{C3})$ with chemical hardness (Fig. 4). This is obviously caused by substantially higher HOMO energy of this complex than calculated by eq. (2) and consequently by smaller LUMO-HOMO energy gap [4]. Explanation of the observed phenomena is strong destabilizing polarization effect of the aromatic substituent which can not be compensated by small stabilizing effect of field [4]. It may be concluded that care should be taken when using σ value of unsubstituted carbon C(3) in unsaturated derivatives of allylic palladium complexes for spectral or computer-based reactivity prediction.

Conclusions

For the first time for η^3 -allylic Pd(II) complexes, having flexible side-chain as a terminal substituent, the nuclear shielding constants σ were calculated based on fraction of all conformers. Each conformer contribution into observed σ values was assessed. This approach was shown to improve correspondence between calculated and experimental σ values. Further, linear correlations of σ for unsubstituted C3 carbon with Pd-C3 bond

length, C3 charge, Swain-Lupton parameters and chemical reactivity descriptors of conceptual DFT were found. Therefore NMR ^{13}C chemical shifts for C3 can be used for prediction of chemical reactivity of anionic allylic Pd(II) complexes. As for C3 of Ph-substituted complex, its' σ value substantially deviates from the linearity observed in relationships with chemical reactivity descriptors testifying the importance of polarization effects.

Authors appreciate Russian Foundation for Basic Research for financial support (project № 11-03-00662-a).

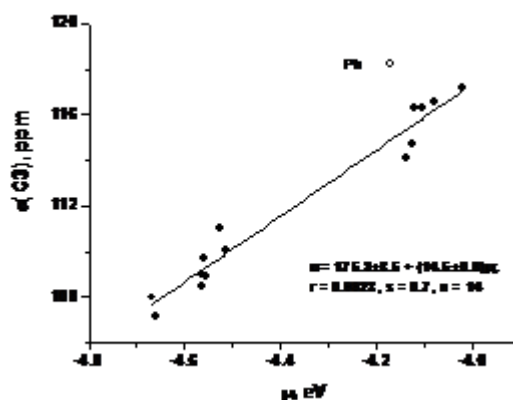


Fig. 3. Linear correlation between calculated $\sigma(\text{C3})$ and electronic chemical potential μ .

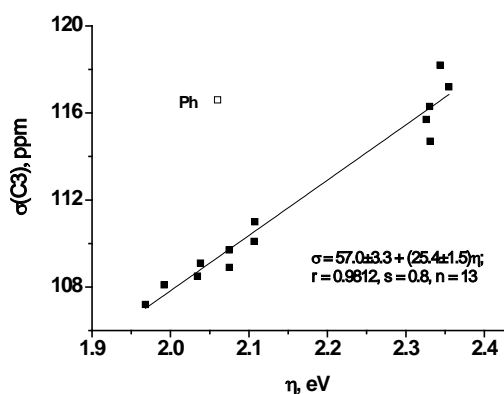


Fig. 4. Linear correlation between calculated $\sigma(\text{C3})$ and chemical hardness.

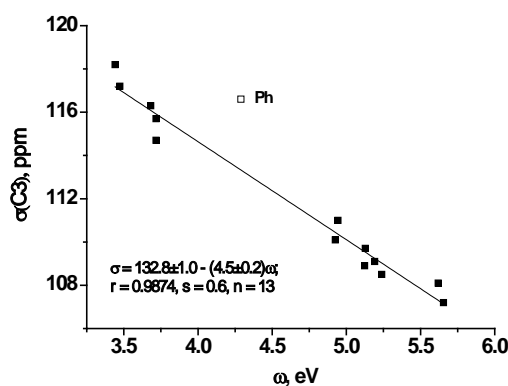


Fig. 5. Linear correlation between calculated $\sigma(\text{C3})$ and electrophilicity index ω .

REFERENCES:

1. Verma R.P., Hansch C. Use of ^{13}C Chemical Shift as QSAR/QSPR Descriptor // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 2865–2899.
2. Armstrong P.B., Dembicer E.A., DesBois A.J., Fitzgerald J.T., Gehrman J.K., Nelson N.C., Noble A.L., Bunt R.C. Investigation of the Electronic Origin of Asymmetric Induction in Palladium-Catalyzed Allylic Substitutions with Phosphinooxazoline (PHOX) Ligands by Hammett and Swain-Lupton Analysis of the ^{13}C NMR Chemical Shifts of the (p-Allyl)palladium Intermediates // Organometallics. 2012. V. 31. № 19. P. 6933–6946.
3. Lodewyk M.W., Siebert M.R., Tantillo D.J. Computational Prediction of ^1H and ^{13}C Chemical Shifts: A Useful Tool for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 3. P. 1839–1862.

4. Evstigneeva E.M., Elhussien M.E.-H., Flid V.R. Electronic effects of substituent in *syn* and *anti* isomers of [(1-R- η^3 -C₃H₄)PdCl₂] anions: comparative DFT study // *Butlerov Communications*. 2011. V. 25. № 5. P. 23–37.
5. Evstigneeva E.M., Flid V.R., Bobkova E.N. Effects of substituents in the cationic and anionic η^3 -allyl palladium complexes according to data of ¹³C NMR spectroscopy and quantum chemical calculations // *Russ. Chem. Bull.* 2009. № 3. P. 551–558.
6. Parr R.G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford: Oxford University Press, 1989. 352 p.
7. *Chemical reactivity theory: a density functional view* / Ed. P.K. Chattaraj. N.Y.: CRC Press, 2009. 610 p.
8. Frish M. etc. *GAUSSIAN 03, Revision B.03*, Gaussian, Pittsburg, PA, 2003.
9. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 7. P. 5648–5653.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 1. P. 785–789.
11. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. № 2. P. 165–195.
12. Sieh D., Schlimm M., Andernach L., Angersbach F., Nüchel S., Schöffel J., Šušnjar N., Burger P. Metal–Ligand Electron Transfer in 4d and 5d Group 9 Transition Metal Complexes with Pyridine, Diimine Ligands // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. № 3. P. 444–462.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕПЛОСТОЙКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

* А.Ю. Зарубина, аспирант, * В.С. Кожевников, ведущий научный сотрудник, ** А.Н. Трофимов, генеральный директор, *** Т.М. Павлова, научный сотрудник, * И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой * кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия; ** ОАО «НПО Стеклопластик», Московская область, 141551 Россия; *** ОАО «Институт Пластмасс», Москва, 111024 Россия
e-mail: zaroubina@yandex.ru

Исследовано влияние низковязкого активного разбавителя, содержащего глицидиловый эфир, на реологические свойства полифункционального эпоксидного олигомера (ЭО) при различных температурах, определена энергия активации вязкого течения. Разработаны теплостойкие полимерные связующие на основе ЭО и активного разбавителя с вязкостью от 0.08 до 0.6 Па·с для пропитки армирующих волоконистых наполнителей.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, отвердитель, вязкость, энергия активации вязкого течения.

Для получения теплостойких армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) используются полифункциональные эпоксидные олигомеры, которые, как правило, имеют достаточно высокую вязкость, что снижает качество пропитки наполнителей волокнистой структуры и, как следствие, эксплуатационные характеристики материалов.

Регулирование вязкости эпоксидных связующих без существенного снижения теплостойкости является одной из важных задач технологии переработки ПКМ.

В данной работе исследовали влияние низковязкого активного разбавителя на реологические свойства высоковязкого полифункционального ЭО при различных температурах.

В качестве объекта был выбран полифункциональный ЭО (ПЭО) на основе гли-

цидиловых производных многоатомных спиртов, в который вводили низковязкий активный разбавитель (АР) на основе глицидилового эфира и твердый отвердитель – ароматический диамин (АРД) для достижения высокой температуры стеклования эпоксидной матрицы. Количество вводимого отвердителя рассчитывали, исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов. Для снижения вязкости (η) связующего на основе полифункционального ЭО вводили активный разбавитель в количестве 10, 20, 30 и 40 масс. %. При увеличении содержания АР, как правило, снижаются температура стеклования, теплостойкость, прочность, модуль упругости и другие характеристики ПКМ [1-7], что требует оптимизации состава полимерного связующего. Основные характеристики ПЭО и АР приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики ПЭО и АР

Компонент	Вязкость Па·с	Содержание, % масс.			
		Эпоксидных групп, не менее	Летучих веществ, не более	Иона хлора, не более	Омыляемого хлора, не более
ПЭО	0.48*	19.5	1.0	0.018	1.0
АР	0.03**	24.5	-	0.016	0.7

*значение вязкости при 100 °С; ** значение вязкости при 25°С.

Для изучения влияния АР и температуры на реологические свойства высоковязкого полифункционального ЭО был выбран метод ротационной вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [8,9] при постоянных скоростях сдвига в температурном интервале 100-140°С. Выбор температуры обусловлен тем, что эпоксидный олигомер и отвердитель при 20°С представляют собой твердые вещества, которые переходят в жидкое состояние при 100-120°С. На рис. 1

приведены зависимости вязкости ПЭО от содержания активного разбавителя при разных температурах. Видно, что значения вязкости ПЭО с повышением температуры от 100 до 140°С различаются в несколько раз (в 2.5 раза).

Наибольшее снижение вязкости наблюдается при 100-120°С (в 8-9 раз). При содержании 40 масс. % АР в композиции при температуре 140°С вязкость уменьшается в 6 раз по сравнению с чистым ЭО, а минимальное значение вязкости для смеси ПЭО+АР составляет

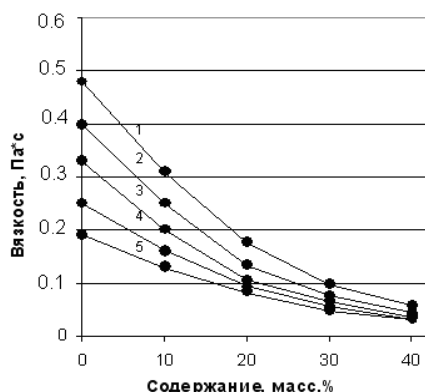


Рис. 1. Зависимость вязкости ПЭО + АР при разных температурах от содержания активного разбавителя.

Температура: 1 – 100°C, 2 – 110°C, 3 – 120°C, 4 – 130°C и 5 – 140°C.

0.032 Па·с. Однако при повышении температуры до 130-140°C влияние АР на вязкость ПЭО снижается и при содержании АР, равном 40 масс.%, вязкость составляет 0.03-0.06 Па·с. При содержании активного разбавителя до 30 масс. % в основном происходит увеличение свободного объема в смеси ПЭО + АР в результате повышения температуры, а при большем содержании АР более важную роль играет количество низковязкого компонента и полученные значения вязкости находятся в довольно узком диапазоне (рис. 1). Зависимость вязкости ПЭО от содержания низковязкого АР в исследуемом интервале температур в полулогарифмических координатах

(рис. 2) хорошо описывается формулой [10]: $\lg \eta_{см} = \varphi_1 \lg \eta_1 + \varphi_2 \lg \eta_2$, где $\eta_{см}$, η_1 , и η_2 – вязкость смеси ПЭО + АР, ПЭО и АР соответственно; φ_1 , φ_2 – содержание исходных компонентов в смеси.

Ранее аналогичные результаты были получены для смесей диановых ЭО с различными молекулярными массами [10,11] и смесей эпоксидного олигомера марки ЭХД и активного разбавителя ДЭГ-1 [12].

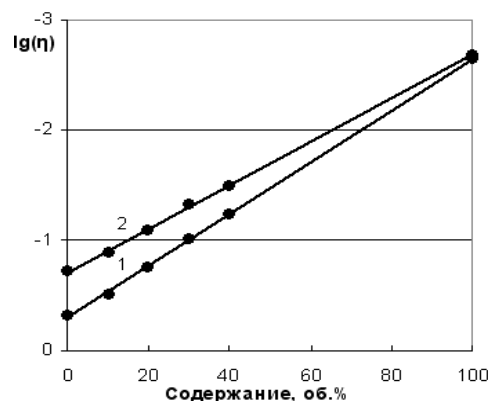


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости ПЭО + АР от содержания активного разбавителя при температуре 100°C (1) и 140°C (2).

Для различных систем на основе ПЭО, используя уравнение Аррениуса, были определены значения вязкости и энергии активации ($E_{ак}$) вязкого течения (табл. 2).

Таблица 2. Вязкость и энергия активации системы ПЭО + АР при разных температурах

Температура, °С	Вязкость ПЭО + АР (Па·с) при содержании активного разбавителя, % масс.				
	0	10	20	30	40
100	0.48	0.31	0.177	0.097	0.058
110	0.4	0.25	0.133	0.075	0.043
120	0.33	0.2	0.106	0.064	0.036
130	0.25	0.16	0.093	0.054	0.033
140	0.19	0.13	0.083	0.048	0.032
E_a , кДж/моль	38	35	24	22	19

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением содержания АР энергия активации снижается. Таким образом, на систему ПЭО + АР с содержанием более 30 масс. % АР в меньшей степени влияет повышение температуры. Введение низковязкого АР позволяет снизить вязкость ПЭО с 0.5 до 0.06 Па·с, что будет способствовать улучшению пропитки волокнистых наполнителей.

Для формирования из полимерного связующего эпоксидной матрицы в ПКМ необходимо за счет химической реакции с отвердителем обеспечить получение трехмерной структуры эпоксидного полимера (процесс отверждения).

Представляло интерес изучить также влияние отвердителя АрД на реологические свойства системы ПЭО+АР при 140°C (рис.3). Введение отвердителя приводит к увеличению вязкости системы ПЭО + АрД в 2-3 раза (табл. 3), однако при содержании АР более 20 масс. % вязкости систем без и с отвердителем практически не различаются.

Таким образом, введение активного разбавителя в систему ПЭО + АрД позволяет направленно регулировать ее вязкость и температурные параметры процесса пропитки при создании изделий из армированных ПКМ.

Таблица 3. Вязкость эпоксидных связующих на основе ПЭО с активным разбавителем ЭО при 140°C

Состав связующего, % масс.		Вязкость ПЭО+АР, Па·с	Вязкость ПЭО+АР+АрД, Па·с
ПЭО	АР		
100	0	0.19	0.60
90	10	0.13	0.30
80	20	0.08	0.14
70	30	0.05	0.10
60	40	0.03	0.08

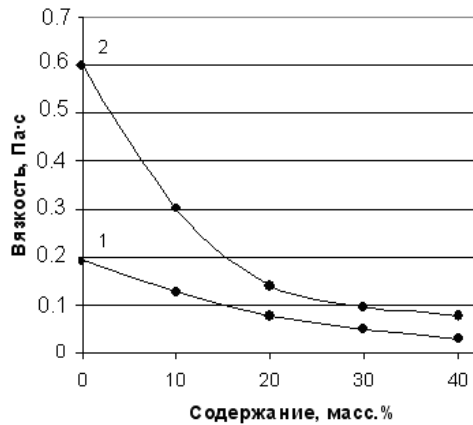


Рис. 3. Зависимость вязкости при 140°C для систем ПЭО + АР (1) и ПЭО + АР + АрД (2) от содержания активного разбавителя.

Известно, что для создания армированных ПКМ вязкость эпоксидного связующего не должна превышать ~ 0.25 Па·с, при более высоких значениях ухудшаются условия пропитки, происходит увеличение количества пор в матрице материала.

На основе полученных данных установлено, что полифункциональный эпоксидный олигомер достигает вязкости 0.25 Па·с при температурах

130-140°C. Для снижения вязкости в ПЭО вводили активный разбавитель и при содержании 10 масс. % значение вязкости достигает 0.25 и 0.13 Па·с при 110 и 140°C соответственно. Дальнейшее увеличение АР до 20-40 масс. % снижает вязкость ПЭО до требуемых значений во всем исследованном температурном интервале. Однако введение АР более 20 масс. % приводит к снижению температуры стеклования полимерной матрице на основе ПЭО, что нежелательно.

Для системы ПЭО + 10-20 масс. % АР с отвердителем вязкость при 140°C равна 0.3 – 0.14 Па·с, что позволяет получать армированные ПКМ с низким значением пористости.

Таким образом, изучены реологические свойства и предложены оптимальные составы полимерных связующих с низкой вязкостью (не более 0.25 Па·с) на основе высоковязкого полифункционального эпоксидного олигомера с активным разбавителем и отвердителем ароматическим диамином: ПЭО + (10 – 20) масс. % АР + АрД, которые могут использоваться при получении армированных изделий методом мокрой намотки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
2. Кардашов Д.А., Петров А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М.: Химия, 1983. 256 с.
3. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
4. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификатора эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник. 2007. № 4. С.186–190.
5. Morell M., Erber M., Ramis X., Ferrando F., Voit B., Serra A. New epoxy thermosets modified hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight // European Polymer Journal. 2010. № 46. С.1498–1509.
6. Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н. Разработка новых эпоксиполимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Институт химии 50 Коми НЦ УрО РАН. Ежегодник. 2009. С. 47–50.
7. Смирнов Ю.Н., Главина Т.А., Ефремова А.И. Влияние молекулярной подвижности эпоксиаминных сетчатых полимеров на релаксационные и физико-механические свойства // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53. С. 32–38.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
9. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.

10. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К., Кандырин Л.Б. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы 2009. № 9. С. 3–7.
11. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87–90.
12. Зарубина А.Ю., Пахомов К. С., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реологические свойства хлорсодержащего эпоксидного олигомера // Вестник МИТХТ. 2012. Т.7. № 4. С. 96–99.

THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT BINDERS BASED ON A POLYFUNCTIONAL EPOXY RESIN

***A.Yu Zarubina[@], *V.S. Kozhevnikov, **A.N. Trofimov,
***T.N. Pavlova, *I.D. Simonov-Emelyanov**

** Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*** «NPO Stekloplastic», Moscow region, 141551 Russia*

**** «Institut plastmass», Moscow, 111024 Russia*

[@] *Corresponding author e-mail: zaroubina@yandex.ru*

The influence of a low-viscosity reactive solvent containing glycidyl ether on the rheological properties of a polyfunctional epoxy resin at different temperatures was studied. The energy of activation of viscous flow was determined. Heat-resistant polymer binders based on the epoxy resin and a reactive solvent with a viscosity from 0.08 to 0.6 Pa·s to impregnate the reinforcing fiber fillers were developed.

Key words: epoxy resin, reactive solvent, hardener, viscosity, energy of activation of viscous flow.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

С.В. Иванов, аспирант, *С.И. Воробьев, профессор,

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник,

**И.М. Герзелиев, ведущий научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,

Москва, 119991 Россия

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Показана принципиальная возможность повышения эффективности процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля его активацией под действием гидродинамической кавитации. Достигнутый эффект заключается в повышении выхода бензина и снижении выхода кокса.

Ключевые слова: вакуумный газойль, активация, кавитация, каталитический крекинг, бензин, кокс.

Увеличение глубины переработки нефти – актуальная задача отечественной нефтеперерабатывающей промышленности. На стадии первичной переработки для решения этой задачи стремятся увеличить выход дистиллятных фракций при перегонке нефтяного сырья. В исследованиях на эту тему установлено, что предварительная активация сырья под действием гидродинамической кавитации позволяет изменить его фракционный состав. При этом достигаемый эффект зависит от природы сырья. В случае использования прямогонного мазута, выработанного из высокопарафинистой нефти, повышается выход дистиллятных фракций, выкипающих до 480°C, и снижается доля тяжелого остатка [1]. У нефти, обогащенной смолами и асфальтенами, выход низкокипящих (НК – 360°C) дистиллятов снижается при одновременном увеличении содержания разделяемых под вакуумом более высококипящих продуктов [2]. Понижение выхода низкокипящих дистиллятов полностью компенсируется увеличением в составе упомянутых высококипящих продуктов доли вакуумного газойля. Особенно важно отметить, что этот процесс, связанный с одновременным снижением выхода гудрона, не сопровождается деструктивными превращениями [3].

Для увеличения глубины переработки нефти и повышения качества товарных нефтепродуктов используют вторичные термокаталитические процессы [4]. Одним из них является каталитический крекинг, в частности, вакуумного газойля. Роль каталитического крекинга в комплексе деструктивных процессов возрастает при стремлении довести глубину переработки нефти до 85–95%. Основные продукты, получаемые при каталитическом крекинге – высокооктановая бензиновая фракция и газообразные продукты с высоким содержанием изобутана и

олефинов C₃–C₄. Последние служат, в свою очередь, сырьем для процессов нефтехимии и получения алкилатов – высокооктанового компонента товарных автобензинов.

Современные тенденции развития каталитического крекинга связаны с использованием сырья утяжеленного состава за счет повышения температуры конца кипения газойля, отбираемого при перегонке нефти в вакуумной колонне, с 500 до 540–580°C [4]. Результаты, полученные в работе [3], находятся в русле этих тенденций.

Активация углеводородов нефти заключается в образовании свободных радикалов за счет энергии, выделившейся при гидродинамической кавитации. Реакции с участием этих радикалов в зоне действия кавитации, затем вне ее и особенно при последующем термическом воздействии в ходе фракционирования активированных продуктов определяют количественные и качественные характеристики выделенных фракций [1–3].

Цель настоящей работы – установить возможность повышения эффективности термокаталитического превращения нефтяного сырья за счет предварительной активации. Для этого в тестовых экспериментах в процессе каталитического крекинга в качестве сырья использовали активированный образец и образец, не подвергавшийся кавитационной обработке.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный дистиллят, выработанный на ОАО «Московский НПЗ» из смеси нефтей Поволжья, Западной Сибири и Республики Коми.

Активацию сырья за счет действия единичного импульса кавитации, как и в [1–3], осуществляли в дезинтеграторе ДА-1.

На образец гидроочищенного газойля воздействовали единичным импульсом гидродинамической

кавитации, для чего использовали давление сжатия 40 МПа. В качестве катализатора при крекинге использовали микросферический цеолитсодержащий коммерческий катализатор марки REDUXION DMS PNO компании BASF (насыпная плотность 970 кг/м³, удельная поверхность 91 м²/г, средний диаметр пор 10.1 нм). Эксперименты проводили на лабораторной проточной установке с интегральным реактором, предназначенной для проведения научно-практических исследований в области каталитического крекинга, а также для испытаний активности катализаторов крекинга. Процесс вели при атмосферном давлении, температуре 500°C и массовой скорости сырья 7 ч⁻¹. Анализ полученных продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии. Газообразные компоненты анализировали на колонке HP-PLOT/Q

фирмы Varian. Определение состава жидких продуктов проводили по стандарту ASTM D2887.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики газойля до и после кавитационного воздействия.

Все показатели, представленные в табл. 1, указывают на преобладание в ходе кавитационного воздействия процессов, основанных на реакциях присоединения, полимеризации и поликонденсации образовавшихся свободных радикалов. Об этом свидетельствуют увеличение плотности и температуры начала кипения вакуумного газойля, возрастание доли соединений, выкипающих выше 350°C, и повышение температуры их плавления (каплепадения).

Таблица 1. Характеристика гидроочищенного вакуумного газойля

Показатели	Вакуумный газойль	
	Исходный	После воздействия кавитации (P _{сж} = 40 МПа)
Плотность (20°C), кг/м ³	889.0	896.6
Начало кипения (нк), °C	245	252
Выкипает, % мас.:		
до 350°C	7.7	3.4
350–420°C	34.3	25.2
выше 420°C	57.4	70.4
Потери	0.6	1.0
Итого:	100.0	100.0
Температура каплепадения, °C:		
газойля	26.3	29.0
фракции выше 420°C	31.5	35.0

Известно, что нефтяные фракции, выкипающие выше 350°C, состоят из высокомолекулярных (мол. масса выше 400) соединений парафинового ряда и соединений гибридного (смешанного) строения, а также ароматических углеводородов [5]. Видно, что в результате кавитационной обработки увеличивается доля именно этих фракций, что согласуется с данными работы [2].

В табл. 2 приведены показатели процесса каталитического крекинга вакуумного газойля до и после кавитационной обработки. Видно, что в результате активации выход продуктов каталитического крекинга, выкипающих до 350°C (углеводороды C₃–C₄, бензин, легкий газойль), увеличился суммарно на 7% мас. (10% отн.). Важно отметить, что при этом снизился выход кокса и сухого газа (см. табл. 3). Указанные изменения выходов сухого газа, бензина и кокса при каталитическом крекинге активированного вакуумного газойля позволяют считать, что в сырье за счет кавитационного воздействия снизилось содержание ароматических углеводородов и ароматических колец в соединениях смешанного строения. Это соображение находится в согласии с ранее установленными данными (см. [4, табл. 3.2]), характере

ризующими изменение показателей крекинга на цеолитсодержащем катализаторе в зависимости от химического состава сырья. Косвенным подтверждением понижения степени ароматичности сырья в результате его кавитационной обработки может служить также и увеличение при крекинге выхода *n*-бутана.

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что увеличение общего выхода газообразных продуктов каталитического крекинга активированного вакуумного газойля связано с повышением выхода углеводородов C₃–C₄. Особенно важно отметить, что при повышении выхода бензина количество других целевых продуктов (пропилена и изобутана) не уменьшилось.

Таким образом, тестовые эксперименты показали принципиальную возможность повышения эффективности процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля его активацией под действием гидродинамической кавитации. Достигнутый эффект связан с изменением фракционного и углеводородного состава сырья при его активации и заключается в повышении выхода бензина и снижении выхода кокса при крекинге.

Таблица 2. Выход продуктов каталитического крекинга, % мас.

Продукты каталитического крекинга	Вакуумный газойль	
	Исходный	Активированный
Газообразные продукты ($C_1-C_4 + H_2$)	15.1	16.4
Бензин ($C_5 - 200^\circ C$)	33.8	38.3
Легкий газойль ($200-350^\circ C$)	21.9	23.2
Тяжелый газойль ($>350^\circ C$), в т.ч.:	23.3	17.0
$350-420^\circ C$	11.6	9.1
выше $420^\circ C$	11.7	7.9
Кокс	5.9	5.1
Итого:	100.0	100.0

Таблица 3. Выход компонентов газообразных продуктов каталитического крекинга, % мас.

Компоненты газообразных продуктов	Вакуумный газойль	
	Исходный	Активированный
Общий выход газа, в т.ч.:	15.1	16.4
Сухой газ ($C_1-C_2 + H_2$), в т.ч.:		
– водород	2.7	2.5
– метан	0.2	0.2
– этан	1.0	0.9
– этан	0.7	0.7
– этилен	0.8	0.7
Фракция C_3 , в т.ч.:	4.8	5.4
– пропан	1.2	1.3
– пропилен	3.6	4.1
Фракция C_4 , в т.ч.:	7.6	8.5
– изобутан	2.6	2.6
– изобутен	1.0	1.2
– бутен-1	1.4	1.6
– <i>n</i> -бутан	0.4	1.6
– бутен-2 (<i>цис</i> + <i>транс</i>)	2.2	1.1
– бутадиен-1, 3	–	0.4
Сумма углеводородов C_nH_{2n+2}	5.9	7.1
Сумма углеводородов C_nH_{2n}	9.0	9.1

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воробьев С.И., Торховский В.Н., Тугорский И.А., Казмалы И.К. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 77–84.
2. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Воробьев С.И., Торховский В.Н. Влияние механоактивации на состав нефти и характеристики ее фракции, выкипающей выше $500^\circ C$ // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 40–43.
3. Иванов С.В., Антонюк П.С., Луцковская В.А., Кравченко В.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. О возможности увеличения глубины отбора вакуумных дистиллатов при перегонке нефти за счет предварительной механоактивации // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 48–50.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2-х ч. Ч. 2. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 337 с.
5. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1959. 412 с.

THE APPLICATION OF HYDRODYNAMIC CAVITATION TO INCREASE THE EFFICIENCY OF THE CATALYTIC CRACKING OF VACUUM GAS OIL

S.V. Ivanov[@], *S.I. Vorobyev, V.N. Torhovsky, **I.M. Gerzeliev

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

* I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, 119991 Russia

** A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia

[@] Corresponding author e-mail: ivanovmitht@gmail.com

The principal possibility of increasing the efficiency of the catalytic cracking of hydrotreated vacuum gas oil by its activation by the action of hydrodynamic cavitation is shown. The achieved effect is to increase the yield of gasoline and to reduce the yield of coke.

Key words: vacuum gas oil, activation, cavitation, catalytic cracking, gasoline, coke.

ПОВЕРОЧНЫЙ И ПРОЕКТНЫЙ ВАРИАНТЫ РАСЧЕТА РЕЦИРКУЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

С.Л. Назанский, доцент, А.В. Солохин, профессор,

А.В. Кийко, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе рассмотрена математическая модель рециркуляционной системы, определено количество ее степеней свободы, рассмотрены различные постановки задачи моделирования. Проведен аналитический и численный расчет возможных стационарных состояний.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, математическое моделирование, степени свободы.

В настоящее время одним из универсальных методов исследования, проектирования и оптимизации химико-технологических систем (ХТС) является математическое моделирование, использующее достаточно сложные математические модели как отдельных аппаратов технологической схемы, так и элементарных физико-химических процессов, протекающих в них. В связи с этим при расчете и оптимизации ХТС возникает нетривиальная задача решения систем нелинейных уравнений с большим числом параметров. Именно многомерность решаемой задачи и существенная нелинейность используемых моделей являются основными причинами, не позволяющими применять точные аналитические методы исследования моделей ХТС, а также приводящими в ряде случаев к различным проблемам, связанным с использованием численных методов расчета.

В связи с этим на начальных этапах проектирования целесообразно использование простейших математических моделей, позволяющих прогнозировать теоретически возможные предельные стационарные состояния ХТС, т.е. рассматривать так называемые предельные технологические схемы, состоящие из некоторых абстрактных идеализированных аппаратов, работающих в режимах, максимально эффективных по отношению к протекающим в них процессам. При такой постановке задачи можно считать, например, что все ректификационные колонны обладают бесконечной разделительной способностью (имеют бесконечную высоту и работают в режиме бесконечного орошения) [1], а химические реакторы имеют бесконечный объем. Тогда можно предположить, что если даже при этих допущениях рассматриваемая ХТС окажется неработоспособной (не будет обеспечивать желаемые показатели процесса), то эта ХТС останется неработоспособной и при любых конечных значениях высот колонн и объемов реакторов.

Введение подобных ограничений позволяет существенно упростить математическое описа-

ние как отдельных аппаратов, так и схемы в целом и свести задачу поиска предельных стационарных состояний ХТС к анализу структурных особенностей диаграмм состояния реакционной смеси, таких как диаграммы химического и фазового равновесия [2]. Полученные при этом решения позволяют оценить предельные возможности ХТС, а также являются необходимыми начальными приближениями для численного моделирования с использованием сложных математических моделей, достаточно полно отражающих реальные процессы, протекающие в аппаратах.

Варианты постановки задачи расчета ХТС

При математическом моделировании ХТС, в частности, включающих реакционные и массообменные аппараты, различают два варианта постановки задачи расчета: поверочный и проектный [3]. В поверочном варианте расчета в качестве заданных рассматриваются параметры состояния входных потоков (расходы, составы, температуры и давления), конструктивные параметры аппаратов (например, длина/объем реакторов, общая высота и местоположение питаний и отборов ректификационных колонн и т.д.), а также значения управляющих режимных параметров (флегмовые или паровые числа, соотношения или абсолютные значения расходов выходных потоков, коэффициенты рециркуляции или величины потоков рецикла) рассматриваемого химико-технологического процесса. В результате проведения расчетов определяются значения параметров выходных потоков, а также распределенные и нераспределенные внутренние переменные ХТС, такие, например, как профили изменения температуры и составов фаз по высоте ректификационной колонны, температуры или давления в аппарате и т.д.

В случае проектной постановки задачи расчета ХТС заданными считаются параметры состояния (расходы, составы, температуры и давления) входных и выходных потоков. Кроме

этих параметров в качестве задаваемых, свободных параметров рассматривается ряд конструктивных и/или режимных параметров процесса, причем число таких переменных определяется числом степеней свободы (вариантностью) рассматриваемой ХТС. Остальные конструктивные и режимные параметры, также как и внутренние переменные, рассматриваются как решение задачи.

С формальной точки зрения обе постановки задачи расчета ХТС равноправны, поскольку в обоих случаях из полного множества параметров/переменных процесса в качестве свободных выделяется некоторый набор в соответствии с вариантностью процесса. Однако свободные параметры математической модели ХТС при поворочном варианте расчета находятся в прямом соответствии с конструктивными и режимными параметрами реального процесса. Это означает, что для каждого из таких параметров известен диапазон значений, который определяется физическим смыслом параметра. В пределах своей области определения значение параметра может выбираться независимым образом. Так как при поворочном варианте расчета существует взаимосвязь между свободными параметрами модели и управляющими параметрами реального процесса, то можно ожидать, что для каждого физически осмысленного набора значений свободных параметров существует решение математической модели ХТС, соответствующее некоторому состоянию реального процесса.

В проектном варианте расчета между выбранными свободными параметрами модели и управляющими параметрами процесса прямой взаимосвязи нет. Наоборот, в этом случае задача расчета заключается в поиске такого набора управляющих параметров, который обеспечивал бы достижение заданных показателей процесса. Так как в этом случае область определения всех или некоторых свободных параметров неизвестна, то, в общем случае, без специального анализа нельзя ответить на вопрос, существует ли какое-либо физически осмысленное решение (стационарное состояние), соответствующее заданному набору значений выбранных свободных параметров.

При разработке и проектировании ХТС важность проектного расчета очевидна, так как в этом случае результаты расчетов позволяли бы дать прямой ответ не только на вопрос о том, возможно ли достижение заданных показателей процесса или нет, но и определить необходимые значения управляющих параметров.

Математическая модель рециркуляционной системы реактор–ректификационная колонна

Известно, что наличие химического равновесия является основным термодинамическим

ограничением, препятствующим полному превращению исходного сырья в продукты за его однократный пропуск через химический реактор. При этом максимально возможное значение конверсии соответствует состоянию химического равновесия в реакционной смеси. Для достижения конверсии реагентов выше химически равновесной используется рециркуляция непрореагировавшего сырья, которая способствует возрастанию производительности реактора за счет увеличения скорости реакции по реагенту [4, 5]. В связи с этим на начальных этапах проектирования рециркуляционных систем возникает необходимость в разработке простых математических моделей, позволяющих определять их предельные стационарные состояния.

Рассмотрим простейшую обратимую химическую реакцию типа $A \rightleftharpoons B$ (например, реакцию изомеризации). Допустим, что реакционная смесь зеотропна и может быть теоретически разделена на чистые компоненты с помощью простой ректификационной колонны.

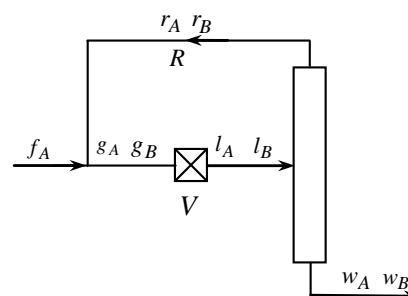


Рис. 1. Рециркуляционная система.

Тогда, считая, что реагент А является легкокипящим компонентом ($t_A < t_B$), для обеспечения теоретической возможности получения его 100%-ой конверсии может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 1), состоящая из реактора и простой ректификационной колонны [6]. При составлении математической модели стационарных состояний рециркуляционной системы (рис. 1) примем следующие допущения: скорость реакции подчиняется закону действующих масс; реакция протекает в реакторе идеального смешения, работающего в изотермических условиях при заданной температуре; ректификационная колонна обладает бесконечной разделительной способностью (имеет бесконечную высоту и работает при бесконечной величине орошения (∞/∞)); на вход в рециркуляционную систему подается только реагент А. С учетом принятых допущений запишем математическую модель рециркуляционной схемы (рис. 1), определим для неё число степеней свободы и рассмотрим различные варианты постановки задачи ее расчета.

С учетом обозначений на рис. 1 запишем систему материальных балансов для смесителя, реактора и ректификационной колонны:

смеситель

$$f_A + r_A - g_A = 0,$$

$$r_B - g_B = 0,$$

реактор

$$g_A - l_A - V(k^+ x_A - k^- x_B) = 0,$$

$$g_B - l_B + V(k^+ x_A - k^- x_B) = 0,$$

ректификационная колонна

$$l_A - r_A - w_A = 0,$$

$$l_B - r_B - w_B = 0,$$

где $f_i, r_i, g_i, l_i, w_i, i = \overline{A, B}$ - мольный поток i -го компонента на входе в систему, в потоке рецикла, на входе в реактор, на выходе из реактора, в кубовом потоке соответственно, кмоль/ч; V - объем реактора, м³; k^+, k^- - константы скорости прямой и обратной реакции соответственно, кмоль/(м³ ч); x_i - мольная доля i -го компонента в реакторе и на выходе из него.

Учитывая связь между мольными потоками на выходе из реактора и мольными долями компонентов

$$x_A = l_A / L, \quad x_B = l_B / L, \quad (4)$$

из (2) получим уравнения материального баланса реактора, записанные относительно мольных потоков:

$$g_A(l_A + l_B) - l_A(l_A + l_B) - V k^+ l_A + V k^- l_B = 0,$$

$$g_B(l_A + l_B) - l_B(l_A + l_B) + V k^+ l_A - V k^- l_B = 0. \quad (5)$$

Уравнения материальных балансов (1), (3), (5) могут быть дополнены условием нормировки по мольным потокам в рецикле:

$$r_A + r_B - R = 0, \quad (6)$$

где R - суммарный мольный поток рецикла, кмоль/ч.

Принятое допущение о бесконечной разделительной способности ректификационной колонны позволяет использовать понятия четких и получетких разделений [2]. В рассматриваемом случае бинарной зеотропной смеси возможно два варианта разделений: первое получеткое

$$r_B = 0. \quad (7)$$

и второе получеткое

$$w_A = 0. \quad (8)$$

Таким образом, стационарные состояния рециркуляционной системы описываются двумя математическими моделями, содержащими уравнения (1), (3), (5), (6), и отличающиеся друг от друга (в зависимости от рассматриваемого типа разделения) использованием уравнения (7) (модель №1) или (8) (модель №2). Каждая из этих моделей содержит 8 уравнений,

включающих 11 переменных: $f_A, V, r_A, r_B, R, g_A, g_B, l_A, l_B, w_A, w_B$. Следовательно, число степеней свободы рециркуляционной системы (разность между числом переменных и числом уравнений) равно 3. В связи с этим, все переменные, входящие в математическую модель, разбиваются на две группы: на свободные переменные, число которых равно числу степеней свободы, и на оставшиеся зависимые переменные. В общем случае для проведения расчета ХТС свободным переменным необходимо присвоить некоторые численные значения. Величины остальных зависимых переменных определяются из решения уравнений математической модели, число которых в данном случае уже равно числу неизвестных (числу зависимых переменных). С точки зрения математики, вопрос о том, какие переменные принять за свободные, а какие за зависимые не имеет принципиального значения. Однако при математическом моделировании конкретных ХТС выбор свободных переменных является существенным, так как он определяет тип постановки задачи расчета [7, 8, 9].

Поверочный вариант расчета рециркуляционной системы

При поверочном варианте расчета в качестве трех свободных переменных задаются конструктивные и режимные параметры системы: объем реактора V , величина потока питания в систему f_A и величина потока рецикла R . В случае реализации в ректификационной колонне первого получеткового разделения (модель №1), с использованием уравнений (1), (3), (5), (6) и (7), могут быть получены выражения для всех зависимых переменных:

$$r_A = R \quad r_B = 0, \quad (9)$$

$$g_A = f_A + R \quad g_B = 0, \quad (10)$$

$$l_A = \frac{(R + f_A)^2 + V k^- (R + f_A)}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}, \quad (11)$$

$$l_B = \frac{V k^+ (R + f_A)}{R + f_A + V(k^+ + k^-)},$$

$$w_A = \frac{f_A^2 + V k^- f_A + (f_A - V k^+) R}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}. \quad (12)$$

$$w_B = \frac{V k^+ (R + f_A)}{R + f_A + V(k^+ + k^-)}.$$

Для случая второго получеткового разделения (модель №2) выражения для зависимых переменных, полученные из системы уравнений (1), (3), (5), (6) и (8) имеют вид:

$$r_A = \frac{(R + f_A)(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)},$$

$$r_B = \frac{R(V k^+ - f_A) - f_A(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)} \quad (13)$$

$$g_A = \frac{f_A V(k^+ + k^-) + (R + f_A)(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)}, \quad (14)$$

$$g_B = \frac{R(V k^+ - f_A) - f_A(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)}$$

$$l_A = \frac{(R + f_A)(f_A + V k^-)}{V(k^+ + k^-)}, \quad (15)$$

$$l_B = \frac{(R + f_A)(V k^+ - f_A)}{V(k^+ + k^-)}$$

$$w_A = 0 \quad w_B = f_A. \quad (16)$$

Очевидно, зная величины мольных потоков компонентов, из (4) могут быть найдены мольные концентрации реагента А и продукта В во всех потоках рециркуляционной системы.

На рис. 2 представлены результаты поверочного расчета рециркуляционной системы (мольные концентрации реагента А в потоках

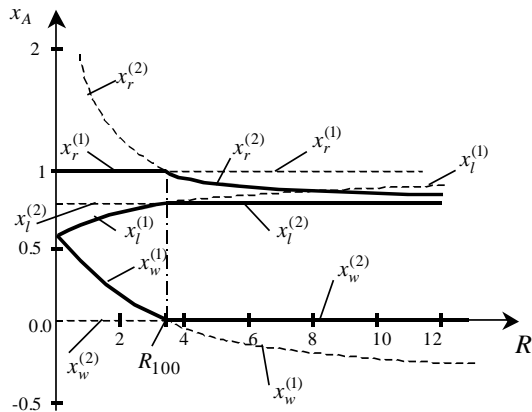


Рис. 2. Зависимости концентраций реагента А в реакторе x_r , кубе x_w и рецикле x_l от величины потока рецикла, полученные с использованием различных моделей. (жирные линии соответствуют стационарным состояниям, имеющим физический смысл)

рецикла, кубового продукта и на выходе из реактора) для различных значений потока рецикла с использованием первой и второй моделей (уравнения (9) – (12) и (13) – (16) соответственно). Расчет проводился при зафиксированных значениях объема реактора, потока питания и констант скоростей реакций: $V = 0.075 \text{ м}^3$; $f_A = 1 \text{ кмоль/ч}$; $k^+ = k^- = 23.8 \text{ кмоль/м}^3 \text{ ч}$. На рис. 2 верхний индекс у значений концентраций означает номер модели, по которой проводились вычисления. Например, при $0 \leq R \leq R_{100}$ решения, полученные по первой модели, не противоречат физическому смыслу (значения всех концентраций $0 \leq x_i^{(1)} \leq 1$). С другой стороны, среди решений, полученных по второй модели, есть решения, противоречащие физическому смыслу ($x_r^{(2)} > 1$). При $R > R_{100}$ все решения, полученные по второй модели, не противоречат физическому смыслу,

тогда как одно из решений, найденное по первой модели не соответствует физическому смыслу ($x_w^{(1)} < 0$). Таким образом, если $0 \leq R \leq R_{100}$ то для расчета концентраций следует использовать первую модель. В противном случае, при $R > R_{100}$ следует пользоваться второй моделью. Если значение R_{100} априори не известно, то расчет для заданного значения R проводится по обеим моделям и в качестве истинного выбирается то решение, которое не противоречит физическому смыслу переменных. Следует отметить, что значение R_{100} соответствует тому значению потока рецикла, при котором в системе достигается 100% конверсия (на выходе из системы реагент А отсутствует $w_A = 0$, $x_w = 0$). При дальнейшем увеличении потока рецикла от R_{100} до ∞ все стационарные состояния системы соответствуют 100% -ой конверсии реагента.

Аналогичным образом, если закрепить значения входного потока f_A и потока рецикла R , то из уравнений (9) – (12) и (13) – (16) можно получить зависимость концентраций реагента А от величины объема реактора. На рис. 3 представлены результаты расчета стационарных состояний рециркуляционной системы (мольные концентрации реагента А в потоках рецикла, кубового продукта и на выходе из реактора) для различных значений объема реактора с использованием первой и второй моделей. Расчет проводился при следующих условиях: $R = 3.5 \text{ кмоль/ч}$; $f_A = 1$

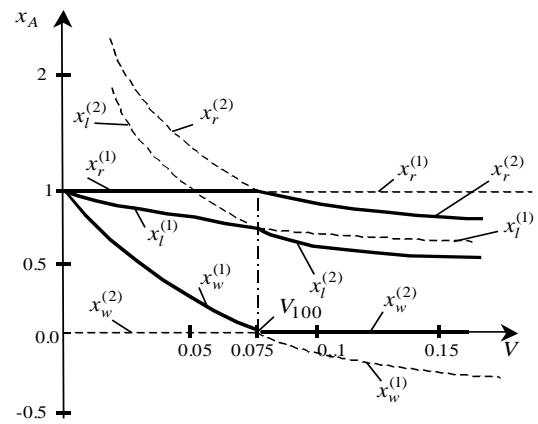


Рис. 3. Зависимости концентраций реагента А в реакторе x_r , кубе x_w и рецикле x_l от величины объема реактора, полученные с использованием различных моделей. (жирные линии соответствуют стационарным состояниям, имеющим физический смысл)

кмоль/ч ; $k^+ = k^- = 23.8 \text{ кмоль/м}^3 \text{ ч}$. Как и ранее, верхний индекс у значений концентраций означает номер модели, по которой проводились вычисления. Пунктирные линии соответствуют наборам решений, для которых не

выполняется условие $0 \leq x_i^{(j)} \leq 1$. Из представленных зависимостей видно, что при $V \geq V_{100}$ в системе реализуются стационарные состояния, соответствующие полной конверсии реагента А. На рис. 4 представлены результаты расчета, полученные для случаев использования в рециркуляционной системе ректификационной колонны с бесконечной и конечной разделительной способностью. Сплошные линии на рисунке – результат аналитического расчета по первой и второй моделям, точки – результат расчета с использованием ректификационной колонны конечной высоты при конечном орошении. Расчеты проводились при следующих условиях: $V = 0.075 \text{ м}^3$; $f_A = 1 \text{ кмоль/ч}$; $k^+ = k^- = 23.8 \text{ кмоль/м}^3 \text{ ч}$; относительная летучесть компонентов $\alpha_{AB} = 1.26$; число теоретических тарелок в колонне 45; подача питания на 23-ю тарелку; флегмовое число равно 4. Из сравнения результатов, представленных на рис. 4, следует, что использование допущения о бесконечной эффективности ректификационной колонны по разделению (режим ∞/∞) позволяет достаточно хорошо описывать поведение рециркуляционной системы, включающей ректификационную колонну конечной высоты, работающую при конечной величине потока флегмы. Очевидно, что чем больше будет высота ректификационной колонны и величина флегмового потока, тем ближе друг к другу будут результаты аналитического и численного расчетов.

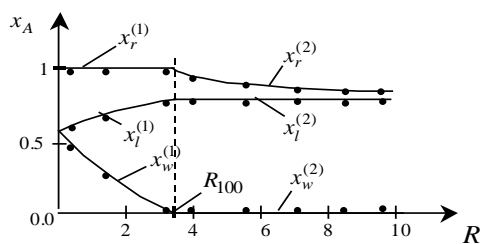


Рис. 4. Зависимости концентраций реагента А в реакторе x_l , кубе x_w и рецикле x_r от величины потока рецикла.

Проектный вариант расчета рециркуляционной системы

При проектном варианте расчета в качестве свободных переменных могут быть заданы, например, поток питания в систему f_A , объем реактора V и величина конверсии реагента. Значение конверсии может быть задано через величину потока А на выходе из системы. Например, 100%-ой конверсии будет соответствовать стационарное состояние, при котором мольный поток реагента А в кубе колонны равен нулю ($w_A = 0$). В данном случае в число

зависимых переменных, помимо мольных потоков компонентов, будет входить режимный параметр – величина рецикла R . Тогда при использовании первой модели, из уравнений материального баланса могут быть получены выражения для всех зависимых переменных:

$$r_A = \frac{f_A(f_A + Vk^-)}{Vk^+ - f_A} \quad r_B = 0, \quad (17)$$

$$g_A = \frac{f_A V(k^+ + k^-)}{Vk^+ - f_A} \quad g_B = 0, \quad (18)$$

$$l_A = \frac{f_A(f_A + Vk^-)}{Vk^+ - f_A} \quad l_B = f_A, \quad (19)$$

$$w_A = 0 \quad w_B = f_A. \quad (20)$$

На рис. 5 представлены результаты проектного варианта расчета рециркуляционной системы. Вертикальная асимптота соответствует минимальному объему реактора, необходимому для достижения 100% конверсии. Горизонтальная асимптота соответствует минимальной величине рецикла, при которой достигается 100% конверсия. Пространство величин R и V выше кривой соответствует стационарным состояниям 100% конверсии, которые описываются моделью №2 (второе получетное разделение). Пространство величин R и V , расположенное между осями координат и гиперболой соответствует стационарным состояниям с конверсией менее 100%. Данные стационарные состояния описываются моделью №1 (первое получетное разделение).

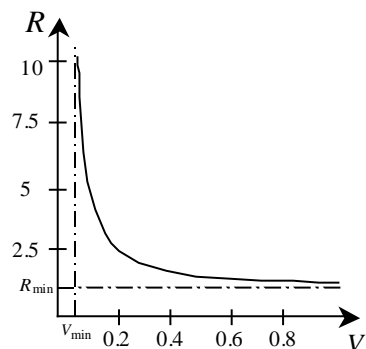


Рис. 5. Зависимость потока рецикла от объема реактора

Следует отметить, что при заданных значениях f_A , V и условиях 100%-ой конверсии при проектном варианте расчета по модели №2 возникает неопределенность. Это связано с тем, что полная конверсия реагента (рис. 2) наблюдается при любом значении потока рецикла в диапазоне от R_{100} до ∞ . В связи с этим, для получения однозначного значения R необходимо задать мольный поток одного из компонентов в рецикле (например, $r_B > 0$).

Тогда из системы материальных балансов (1), (3), (5), (6) и (8) могут быть получены следующие выражения для зависимых переменных:

$$r_A = \frac{(f_A + r_B)(f_A + Vk^-)}{Vk^+ - f_A} \quad (21)$$

$$R_{100} = \frac{f_A(f_A + Vk^-) + V(k^+ + k^-)r_B}{Vk^+ - f_A}$$

$$g_A = \frac{V(k^+ + k^-)f_A + (f_A + Vk^-)r_B}{Vk^+ - f_A}, \quad g_B = r_B \quad (22)$$

$$l_A = \frac{(f_A + r_B)(f_A + Vk^-)}{Vk^+ - f_A} \quad l_B = f_A + r_B, \quad (23)$$

$$w_A = 0. \quad w_B = f_A. \quad (24)$$

Таким образом, при использовании рассмотренных простейших математических моделей химического реактора и ректификационной колонны получены аналитические выражения, позволяющие проводить расчет возможных стационарных состояний рециркуляционной системы в поверочном и проектном вариантах. Полученные результаты могут быть использованы в качестве начальных приближений для численного моделирования с использованием сложных математических моделей, достаточно полно отражающих реальные процессы, протекающие в аппаратах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Благов С.А. Разработка метода анализа стационарных состояний рециркуляционных реакционно-ректификационных процессов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1999. 190 с.
4. Солохин А.В., Благов С.А., Тимофеев В.С. Влияние рецикла на производительность реактора // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 5. С. 528–534.
5. Назанский С.Л., Солохин А.В., Благов С.А., Тимофеев В.С. Анализ возможных стационарных состояний системы реактор-ректификационная колонна с рециклом для реакции типа $A+B=C$ // Теор. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 3. С. 292–298.
6. Солохин А.В., Благов С.А., Клемешова С.А., Тимофеев В.С. Сравнительный анализ системы реактор-колонна и совмещенного реакционно-ректификационного процесса на основе энергетических затрат // Теор. основы хим. технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 15–21.
7. Gilliland E.R., Reed C.T. Degrees of Freedom in Multicomponent Absorption and Rectification Column // Ind. Eng. Chem. 1942. V. 34. P. 551–559.
8. Henley E.J., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation Operation in Chemical Engineering. – NY: John Wiley & Sons, 1981. 742 p.
9. Лощев А.Г. Оптимизация технологических комплексов на основе методов планирования эксперимента: дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 201 с.

RATING AND DESIGN SIMULATION OF THE RECYCLED FLOW SHEET

S.L. Nazanskiy[®], A.V. Solokhin, A.V. Kiyko

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®] *Corresponding author e-mail: nazanski@yandex.ru*

The mathematical model of a recycled flow sheet is studied. The number of degrees of freedom is determined, and different sets of the simulation task are considered. Analytical and numerical calculation of the recycled flow sheet steady states is performed.

Key words: *recycled systems, mathematical simulation, degrees of freedom.*

СИНЕРГИЗМ И СИНЕРГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Ю.А. Наумова, доцент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: naumova_yulia@mail.ru

В работе отражена эволюция терминов синергизм, синергический эффект, синергическая система. Проведен анализ литературных источников, в которых представлены результаты изучения эффектов синергизма в технологии переработки полимеров. Рассмотрены современные подходы к оценке эффектов синергизма, идентификации, анализу и формированию синергических систем, что позволяет научно обоснованно решать практические задачи рецептуростроения полимерных материалов и выбора параметров технологических процессов их переработки.

Ключевые слова: синергизм, синергический эффект, синергические системы, полимер, смеси полимеров, комбинация ускорителей, комбинация наполнителей, планирование эксперимента, граф.

Введение

Согласно терминологии, представленной в словарях иностранных слов *синергизм* встречается в контексте слова синергия (synergy, synergie). В переводе с греческого синергия (συνεργία) происходит от двух слов σύν – вместе, ἔργον – дело, труд, работа, (воз)действие и обозначает сотрудничество, содействие, помощь, соучастие, сообщничество [1–3].

В настоящее время существует многообразие понятий [4–7], форм синергизма [6, 8], ситуаций, когда возникает этот эффект [9–14], что, в свою очередь, открывает широкое поле исследований в данном вопросе, в том числе в прикладных науках. Целью настоящего обзора является анализ, уточнение понятия и установление видов синергизма в области химии и технологии переработки полимеров.

1. Основные понятия и определения

Так что же понимается под синергизмом? Рассмотрим основные этапы эволюции данного термина. Еще Аристотель, говоря о принципах структурного и иерархического строения вещей писал: ...Целое больше, чем сумма своих частей... [15].

Впервые термин синергизм вошел в богословие в XVI веке в период дискуссии между протестантами и католиками по вопросу о спасении [16]. Подобная же дискуссия о благодати и свободе воли происходила еще раньше, в начале V века между блаженным Августином и британским монахом Пелагием, причем их спор был решен аскетом и богословом Св. Иоанном Кассианом с позиции восточной патристики. Св. Иоанном Кассианом было дано первое отчетливое выражение синергии: «В деле спасения нашего участвует и благодать Божия и свободное произволение наше ... оба согласно действуют и в деле спасения нашего равно необходимы» [17]. Позднее идея синергии была детально обоснована в Православии, получив базу в Святом

Писании и догматике [16, 18].

В 1896 г. понятие, аналогичное синергии, ввел Шеррингтон в области нейрофизиологии. Подобная категория встречается в теории локомоторных реакций [5].

В 20-х годах прошлого века начал зарождаться стратегический синергизм в бизнесе и менеджменте, который получил свое мощное развитие в 60-70-х годах прошлого века. Авторами [4, 5] отмечается, что О.А. Ерманский в работе «Теория и практика рационализации», изданной в 1925 г., обосновал принцип организации труда, который гласит: организационная сумма больше арифметической суммы сил ее составляющих, и написал математическое выражение [5]:

$$\sum (a,b,c,\dots,n) > a + b + c + \dots + n. \quad (1)$$

Термин синергизм в то время не встречался в деловой литературе, и все же подразумевалась какая-то сила, дающая дополнительный эффект от соединения некоторых организационных составляющих.

В работах [4, 5] отмечается концепция И. Ансоффа о синергизме, которая зарекомендовала себя как наиболее стойкая (1960 г.) – с этим автором, в основном, связывают обоснование понятия синергетического эффекта («Синергизм и ресурсы», работа «Корпоративная стратегия», 1965 г.). И. Ансофф рассматривает данный эффект, «способный продуцировать уровень выручки интегрированной компании, превышающий сумму аналогичных показателей ее функционирующих по отдельности дивизионов», с помощью уравнения «2+2=5». Он предлагает называть его синергизмом. Синергизм рассматривается как процесс повышения эффективности использования ресурсов.

В этом ключе стоит отметить работы авторов (А.П. Богданов, Р.М. Кантер, К. Барлетт и Х. Итами), предложивших свои концепции синергизма в организации и управлении компаниями [5, 14].

Приблизительно в этот же период благодаря трудам И.Р. Пригожина и его единомышленников оформилась теория диссипативных структур [19, 20]. Наблюдая за химическими процессами, они обнаружили закономерности поведения систем сложных структур при определенных параметрах хаотичности или упорядоченности внутренней и внешней среды в стремлении к усложнению структуры и переходу на следующий уровень развития или эволюции.

В продолжение этих работ в первой половине 70-х гг. прошлого века однокоренной термин «синергетика», как название нового междисциплинарного направления исследований и для обозначения некоторого комплекса естественно-математических наук о процессах самоорганизации в неравновесных условиях в различных средах и системах был впервые введен Германом Хакеном в курсе его лекций, прочитанных в 1969 г. в университете Штутгарта [5, 21]. Синергетика – не единственное научное направление, которое занимается изучением сложных систем. Проблемное поле синергетики центрируется вокруг понятия «сложность», ориентируясь на постижение природы, принципов организации и эволюции последнего [22]. Вместе с тем, используемые в синергетике понятия делают синергетический подход уникальным, причем не только в концептуальном, но и в операциональном плане. В отличие от других научных направлений, обычно возникавших на стыке двух наук, когда одна наука давала новому направлению предмет, а другая – метод исследования, синергетика опирается на сходство математических моделей, изучает сложные («многокомпонентные») системы игнорируя различную природу описываемых ими систем.

Синергетика Хакена – это язык, на котором удобно и естественно описывать жизнь сложных систем и, в частности, явление самоорганизации – спонтанное возникновение структур, а ее понятийный аппарат позволяет рассматривать все происходящее «сверху вниз» – от целого к деталям, а не «снизу вверх» – от деталей к целому, как это принято при редуционистском подходе [23].

При обосновании использования термина синергетика Г. Хакен говорил: «Я назвал новую дисциплину «синергетикой». В ней исследуется совместное действие многих подсистем, в результате которого на макроскопическом уровне возникает структура и соответствующее функционирование» [21, 24, 25].

Возвращаясь к этимологии слова синергизм (синергия), представленной во введении, и интерпретации этого термина рядом авторов [25–32] можно отметить, что большинство существующих ныне учебников, справочников и

словарей обходят неологизм Хакена молчанием. Как отмечают авторы [33], заглянув в энциклопедии последних изданий, мы с вероятностью, близкой к единице, обнаружим в них не синергетику, а «синергизм», определения которого будут представлены в табл. 1. Отсутствие комментариев объясняется, с одной стороны, новизной термина «синергетика», и тем фактом, что это научное направление, занимающееся изучением процессов самоорганизации и возникновения, поддержания, устойчивости и распада структур самой различной природы, еще далеко от завершения, и единой общепринятой терминологии (в том числе и единого названия всей теории) пока не существует. С другой стороны, исследования в новой области ввиду ее специфики ведутся силами и средствами многих современных наук, каждая из которых обладает свойственными ей методами и сложившейся терминологией. Параллелизм и разноречивость в терминологии и системах основных понятий в значительной мере обусловлены также различием в подходе и взглядах отдельных научных школ и направлений и в акцентировании ими различных аспектов сложного и многообразного процесса самоорганизации [33].

Обсуждая общее использование термина синергетика, следует сказать, что этим термином, независимо от учения Г. Хакена, широко пользовался американский архитектор, изобретатель и философ Р.Б. Фуллер [25, 34], определивший синергетику как такое поведение целого, которое не предсказуемо на основе изучения его частей. При этом в качестве примера Р.Б. Фуллер приводил тот факт, что хром-никелевый сплав при своем растяжении демонстрирует прочность, в несколько раз превышающую прочность, которую демонстрирует каждый из его компонентов.

Таким образом, для публикаций [4–14, 16, 17, 22, 25–34] на тему синергетики характерно то, что в них нередко приводятся авторские трактовки принципов синергетики, причем трактовки довольно разнородные. Причиной этого является отсутствие достаточной определенности относительно основоположений синергетики и возникающей отсюда необходимости уточнения статуса излагаемого материала [33].

Сказанное выше в полной мере относится и к определениям синергизма и эффектов синергизма, встречающимся в публикациях [35–88] за последние 40 лет. Повторимся, современная интерпретация термина «синергизм» до настоящего времени носит авторский характер. В табл. 1 приводятся обобщенные данные по результатам анализа определений синергизма, которые представлены в словарях, научных статьях, учебной литературе, Интернет-ресурсах.

Таблица 1. Формулировки и определения синергизма (пункты 1-5 [7]).

Пункт	Автор	Определения
1	[27]	«Для любой системы (технической, биологической или социальной) существует такой набор ресурсов, при котором ее потенциал всегда будет либо существенно больше простой суммы потенциалов, входящих в нее ресурсов (технологий, персонала, компьютеров и т. д.), либо существенно меньше». «Объединяемые части сильно зависят друг от друга и при объединении могут существенно (положительно или отрицательно) повлиять друг на друга в рамках целого. Это называется синергетическим эффектом».
2	[28]	«Любая сложная динамическая система стремится получить максимальный эффект за счет своей целостности; стремится максимально использовать возможности кооперирования для достижения эффектов».
3	[29]	«Свойства организации больше суммы качеств ее составляющих».
4	[30]	«Сумма свойств организованного целого не равна арифметической сумме свойств каждого из его элементов в отдельности; или сумма свойств организационного целого превышает арифметическую сумму свойств каждого из его элементов в отдельности».
5	[31]	«Для любой организации существует такой набор элементов, при котором ее потенциал всегда будет либо существенно больше простой суммы потенциалов, входящих в нее элементов, либо существенно меньше».
6	[4]	Эффект синергизма « $2+2=5$ ». Экономическим базисом синергизма является возможность того, что по результатам совместных усилий нескольких бизнес-единиц итоговый показатель превысит результат их самостоятельной деятельности.
7	[3]	1) совместное и однородное функционирование органов (например, мышц) и систем. 2) комбинированное действие лекарственных веществ на организм, при котором суммированный эффект превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности.
8	[88]	Взаимодействие различных биохимических и (или) физиологических процессов (факторов), обуславливающее оптимальный конечный эффект.
9	[32]	Применительно к группам синергизм означает стремление достичь таких результатов, которые не являются «нулевой суммой слагаемых».

В естественнонаучных и технических науках чаще синергизм и эффекты синергизма трактуются согласно рис. 1, представленному ниже:



Рис. 1. Схематичное изображение синергизма, антагонизма и аддитивности свойств [35, 36].

При рассмотрении влияния состава композиции, отличающейся природой и соотношением компонентов, чаще одного целевого назначения (например, смеси полимеров, металлов или поверхностно-активных веществ),

выявление синергизма осуществляется путем сопоставления достигнутых показателей тех или иных свойств композиции относительно аддитивного значения [34–86]. Что касается терминологии, используемой в дальнейшем, то в контексте описания синергизма, его видов и эффектов в литературе встречаются определения: синергический или синергетический эффект, синергическая или синергетическая система [10, 11, 36, 39, 40, 47–54, 66, 68–70, 83, 84–88]. В данном обзоре мы ограничимся анализом синергических систем, для которых численные значения свойств в смесевой композиции находятся выше или ниже аддитивного значения. Анализ таких систем с точки зрения неравновесной термодинамики не входят в задачу нашего исследования.

Эффект синергизма будем рассматривать как системный эффект, связанный с тем, что система как целостное образование всегда характеризуется набором свойств, превышающих значения, рассчитанные по правилу аддитивности.

2. Эффекты синергизма в технологии переработки полимеров

Одно из направлений поиска литературных данных, отражающих результаты исследований, проводимых в технологии переработки полимеров, было связано с использованием eLIBRARY.ru – российского информационного портала в области науки, технологии и образования. На данной платформе аккумулируются полные тексты и рефераты научных статей и публикаций. При введении ключевых слов поискового запроса «synergetic», «polymer» по позициям – «все типы публикаций» из полученного массива публикаций (451 публикация), были выбраны те, которые непосредственно относятся к вопросам технологии переработки полимеров [55–86].

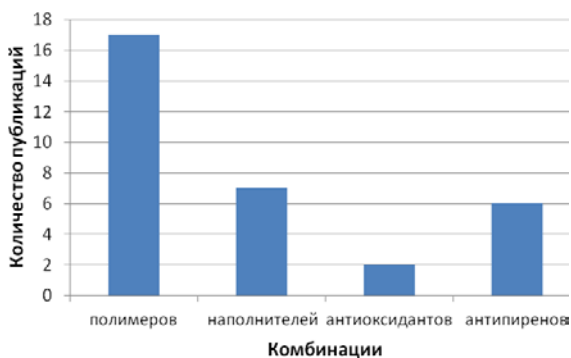


Рис. 2. Виды публикаций по теме поискового запроса «synergetic», «polymer» в технологии переработки полимеров (eLIBRARY.ru).

Рис. 2 отражает общие тенденции в соотношении публикаций, посвященных изучению эффектов синергизма в технологии переработки полимеров, характерные и для всего списка литературных ссылок, приведенных в обзоре. В целом 50% от общего объема публикаций занимают статьи, посвященные изучению влияния соотношений бинарных и тройных систем полимеров на комплекс технологических и эксплуатационных свойств материалов. Остальные 50% относятся к исследованиям влияния комбинаций ингредиентов целевого назначения на показатели полимерных материалов.

3. Количественные методы оценки синергических эффектов

Как показал анализ литературы, количественная оценка синергических эффектов осуществляется по двум направлениям. Первое – это определение и сопоставление показателей свойств композиций, содержащих изучаемые компоненты индивидуально и в смеси как при отдельно рассматриваемых соотношениях, так и во всем их диапазоне [10, 11, 36, 49, 51, 54, 58, 65, 79]. Второе – поиск адекватных математических моделей, содержащих параметры, характеризующих эффект синергизма, и построение поверхностей отклика изучаемых

свойств при варьировании состава компонентов смесей и их анализ на предмет выявления особенностей геометрии [36, 39, 40, 46, 52, 53, 69, 70, 72, 73, 83, 84, 87].

При изучении природы возникновения эффекта синергизма и сущности физико-химических процессов, сопровождающих взаимодействие компонентов в комбинации, решении задач оптимизации, несомненно, является целесообразным придерживаться второго направления.

Выражения зависимостей свойств химических систем от состава, выведенные из термодинамических положений или молекулярно-кинетических представлений, приводят к громоздким формулам и редко оправдываются на реальных системах, поэтому зависимость свойств от состава выражают либо в виде эмпирических формул, либо в виде геометрических фигур – линий или поверхностей [20].

При формировании синергических систем целесообразно применять методы физико-химического анализа, разработанные Н.С. Курнаковым [89] и позволяющие интерпретировать результаты эксперимента с использованием ярких пространственных представлений. Решение такой задачи возможно лишь с использованием методов планирования эксперимента, позволяющих количественно оценить величину синергического эффекта [39, 40, 69, 70, 83, 84].

Большое число экспериментальных задач в химии и химической технологии формулируются как экстремальные; к ним относится определение оптимальных условий процесса, оптимального состава композиции и т.д.

Выбор плана определяется постановкой задачи и особенностями объекта. Интересующие исследователя эффекты определяются со значительно меньшей ошибкой, чем та, которая характерна для традиционных методов исследования. Применение методов планирования эксперимента значительно повышает эффективность эксперимента [90].

Применяются диаграммы «состав–свойство» различного вида. В случае двухкомпонентной системы (бинарной), откладывая на оси абсцисс состав, а по оси ординат – исследуемые характеристики, мы получаем простую химическую диаграмму состав–свойство, состоящую из совокупности линий, положение которых определяет состояние системы.

При построении диаграмм состав–свойство для трехкомпонентных систем применяются различные координатные системы. В этом случае широко используется метод изображения, предложенный Гиббсом в 1878 г. [20]. В этом методе сумма количеств x_1 , x_2 и x_3 трех компонентов приравняется постоянной величине K (в частности, $K=1$):

$$x_1+x_2+x_3=K \quad (2)$$

Диаграммы составов представляют собой равнобедренный треугольник, каждая точка треугольника отвечает одному определенному составу тройной системы, и, наоборот, каждый состав представляется одной определенной точкой. Состав может быть выражен в мольных, массовых или объемных долях или в процентах. Вершины треугольника соответствуют индивидуальным компонентам, стороны – двойным системам [89].

Поверхности отклика в многокомпонентных системах имеют, как правило, сложный характер. Для адекватного описания таких поверхностей необходимы полиномы высоких степеней и, следовательно, большое количество опытов. Обычный полином степени n от q (количество компонентов) переменных имеет C_{q+n}^n коэффициентов [23]:

$$y = b_0 + \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i \leq j \leq k \leq q} b_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + \sum b_{i_1, i_2, \dots, i_n} x_{i_1} x_{i_2} \dots x_{i_n} \quad (3)$$

Впервые задача построения математической модели состав – свойство, включающей все компоненты системы, была решена Шеффе в 1958 г. [91]. Шеффе были предложены симплекс-решетчатые планы, которые позволяют описывать свойства смесей приведенными полиномами, исходя из условия нормированности суммы независимых переменных (2).

С использованием современных программных продуктов (например, программы Table Curve 3D) можно, предварительно сведя задачу к двухфакторной, найти интересующую экспериментатора модель (не обязательно полиномиального характера) с необходимым комплексом критериев качества модели, а затем построить по ней диаграмму состав-свойство.

Для бинарной системы компонентов возможно применение уравнений регрессии следующего вида:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2; \quad (4)$$

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{111} x_1^3 + b_{222} x_2^3 + b_{122} x_1 x_2^2 + b_{112} x_1^2 x_2, \quad (5)$$

здесь x_1 – содержание первого компонента, x_2 – содержание второго компонента, $x_1 + x_2 = 1$; b_i – коэффициенты регрессии.

Для тройной системы возможно применение уравнений регрессии:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2; \quad (6)$$

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{111} x_1^3 + b_{222} x_2^3 + b_{333} x_3^3 + b_{112} x_1^2 x_2 + b_{122} x_1 x_2^2 + b_{113} x_1^2 x_3 + b_{133} x_1 x_3^2 + b_{223} x_2^2 x_3 + b_{233} x_2 x_3^2 + b_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (7)$$

здесь x_1 – содержание первого компонента, x_2 – содержание второго компонента, x_3 – содержание третьего компонента, $x_1 + x_2 + x_3 = 1$; b_i – коэффициенты регрессии.

В качестве количественной меры эффекта синергизма в уравнениях (4–7) выступают параметры модели b_{12} , b_{23} , b_{13} , b_{112} , b_{122} , b_{113} , b_{133} , b_{223} , b_{233} и b_{123} , отвечающие за взаимодействие компонентов в смеси [92, 93].

В работе [94] предлагается сочетание методов дисперсионного и регрессионного анализа (латинский квадрат как 1/3 реплика от эксперимента типа 3^3) с целью установления влияния соотношения компонентов вулканизирующей группы – цистин / сульфенамид Ц / сера на свойства эластомерных материалов на основе натурального каучука. Применение данного подхода позволяет количественно характеризовать совместное влияние двух ускорителей при варьировании содержания вулканизирующего агента – серы.

4. Идентификация, анализ и формирование синергических систем в технологии переработки полимеров

Идентификация. В работе [95] предлагается рассмотрение проявления синергического эффекта на примере анализа тепловых свойств наполненных эластомерных систем. Каучуки характеризуются низкими значениями теплопроводности, что приводит к возникновению существенных градиентов температур внутри изделий (в особенности, массивных) при их термообработке (в первую очередь, вулканизации) и эксплуатации (в частности, в динамических условиях) [96]. Поэтому проблема повышения теплопроводности и температуропроводности эластомерных систем стоит достаточно остро. Повышение данных показателей лимитируется количеством наполнителя, которое может быть введено в резину без ухудшения ее характеристик [97].

На рис. 3 и 4 приведены результаты влияния типа и соотношения наполнителей на температуропроводность резин. В первом случае рассматривается влияние индивидуально и в комбинации трех марок П514, П324 и П234 печного технического углерода для резин на основе каучука СКИ-3 при суммарной дозировке наполнителя 10, 30 и 50 масс.ч. Во втором – варьирование теплофизических характеристик резин на основе СКИ-3, сопряженное с изменением гранулометрического состава порошка алюминия (общая дозировка 100 масс.ч.).

Построение диаграмм состав-свойство осуществлялось с использованием моделей второго и третьего порядка, в состав которых входили параметры, характеризующие эффекты взаимодействия изучаемых компонентов.

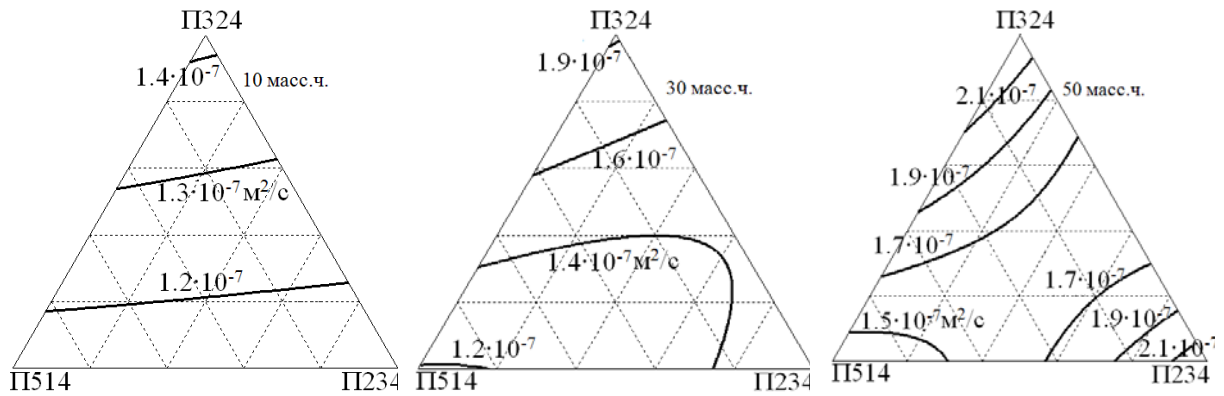


Рис. 3. Зависимость теплопроводности резин от соотношения различных марок технического углерода.

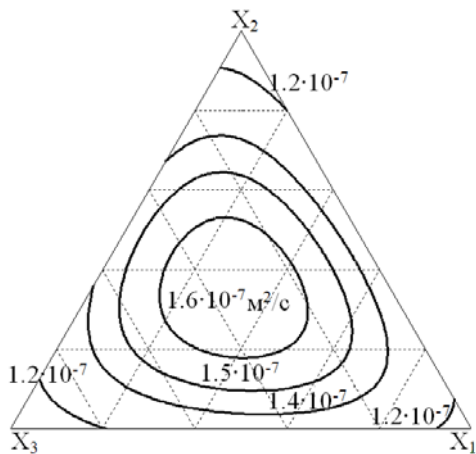


Рис. 4. Зависимость теплопроводности резин от соотношения различных фракций порошка алюминия

(x_1 – средний диаметр частиц <5 мкм;
 x_2 – средний диаметр частиц 5-15 мкм
и x_3 – средний диаметр частиц >15 мкм.

Идентификация эффектов синергизма осуществлялась путем изучения поверхностей отклика на предмет наличия экстремумов на сторонах и внутри концентрационного треугольника.

Как видно из рис. 4 при увеличении общего содержания наполнителя наряду с существенным увеличением теплопроводности наблюдается появление бинарных и тройных синергизмов.

Рассматривая изменение геометрии поверхности отклика при переходе от систем с малым содержанием наполнителя к высоконаполненным, можно заключить, что при содержании технического углерода 10.0 масс.ч. на 100.0 масс.ч. каучука изолинии носят линейный характер, отсутствуют экстремальные точки на сторонах треугольника (бинарные системы) и во внутренней области симплекса. При увеличении содержания наполнителя сначала формируется поверхность отклика, характеризующаяся наличием бинарных синергизмов на сторонах. В случае максимального наполнения, поверхность отклика представляет собой, с определенными оговорками, гиперболический параболоид (ги-

пербола при горизонтальном сечении поверхности отклика и параболы – при вертикальном).

В случае использования алюминия различной дисперсности формируется поверхность отклика, представляющая собой эллиптический параболоид, искаженный наличием эффектов взаимодействия третьего порядка. Для всех бинарных систем и для тройной системы наблюдается эффект синергизма, что, вероятно, связано с внедрением мелких частиц в пространство между крупными и образованием совместных структур.

Один из подходов, предлагаемых авторами [98, 99] к анализу эффектов синергизмов заключается в выявлении типов экстремальных точек – эллиптических и гиперболических. Так, при модификации тепловых свойств с помощью «активных» наполнителей реализуется синергический эффект гиперболического типа, что связано с протеканием физико-химических процессов при взаимодействии частицы технического углерода с эластомерной матрицей, например, процессов адсорбции, взаимодействия в межфазном слое, формирования саже-каучукового геля и т.д. Синергический эффект эллиптического типа, более «механический» по своей природе, сопряжен с изменением количества «пятен» контакта частиц при варьировании гранулометрического состава наполнителя. Таким образом, морфологические свойства наполнителя определяют виды эффектов синергизмов, реализуемых в эластомерных материалах.

При анализе эффектов синергизма для более содержательной количественной оценки интенсивности взаимодействия компонентов в смеси предлагается еще два подхода. Первый связан с применением топологических принципов [100–102], второй – с определением численных значений параметров математических моделей, отвечающих за взаимодействие компонентов, и рассмотрением влияния рецептурно-технологических факторов (суммарная дозировка смеси компонентов, температура и продолжительность технологических процессов) на их величину [95].

Применение методов качественной геометрии при исследовании зависимостей свойства от состава, представляющих собой сложные функции многих переменных, предоставляет универсальный подход для установления общих закономерностей, присущих реальным системам и отражающихся на химических диаграммах «состав–свойство» [89]. Получаемая диаграмма состав–свойство представляет замкнутый «комплекс» точек, линий и поверхностей. В целях получения обобщенных решений при анализе диаграмм состав–свойство целесообразно определенному комплексу изолиний поставить в соответствие граф, изображающий тенденции изменения отклика при варьировании состава [100–102].

Используя принципы классификации двумерных сечений поверхностей отклика, изложенные в работах [40, 92, 98], осуществляют анализ диаграмм состав–свойство в случае бинарных и многокомпонентных систем.

В основу такой классификации положено количество и взаимное расположение особых точек поверхности отклика в вершинах квадрата или треугольника (в случае двух и трех переменных), на его сторонах и во внутренней области. Все особые точки поверхности подразделяются на эллиптические, гиперболические и параболические. Поверхность отклика, представляющая собой эллиптический параболоид, имеет место в случае, если квадратичные коэффициенты уравнения регрессии в каноническом виде имеют одинаковые знаки. Центр поверхности – максимум, если коэффициенты отрицательны, минимум, если они положительны. Поверхность отклика – гиперболический параболоид (седло) и в центре поверхности «минимакс», если знаки коэффициентов различны [90]. Эллиптические и гиперболические точки составляют группу простых особых точек, параболические относятся к сложным особым точкам, согласно классификации, принятой в качественной теории дифференциальных уравнений.

Представление диаграмм состав–свойство в виде графов может оказаться полезным при анализе временного тренда геометрических образов.

Возвращаясь к определению численных значений параметров математических моделей, отвечающих за взаимодействие компонентов, как меры синергических эффектов и рассмотрению влияния рецептурно-технологических факторов на их величину обратимся к рис. 5. На графике иллюстрируется динамика изменения шести параметров моделей второго порядка при варьировании общего содержания технического углерода для примера, рассмотренного на рис. 3. Здесь явственно наблюдается возрастающее влияние коэффициента бинарного

синергизма a_{12} , демонстрирующее увеличение взаимодействие компонентов между собой.

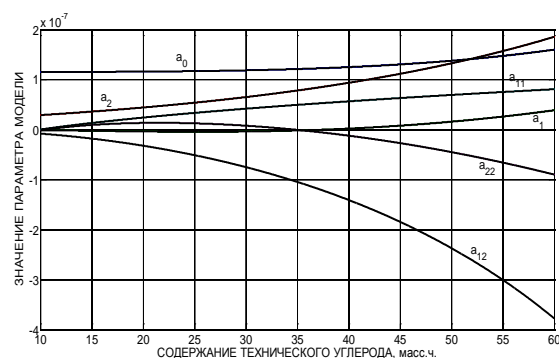


Рис. 5. Зависимость параметров моделей второго порядка от содержания технического углерода.

Формирование синергических систем находится в неразрывной связи с анализом условий возникновения сверхаддитивных значений свойств полимерных композиционных материалов. Оно сопряжено с поиском природы и соотношений компонентов, когда поверхность отклика представляет собой эллиптический или гиперболический параболоид. В последнем случае синергизм формируется в направлении долинной линии седла.

Формирование синергических систем можно рассматривать как эффективный способ оптимизации составов полимерных композиций.

* * *

В.И. Вернадский в своей работе «Очерки по истории современного научного мировоззрения» (1902-1903 г.) писал: «Весьма часто приходится слышать убеждение, не соответствующее ходу научного развития, будто точное знание достигается лишь при получении математической формулы, лишь тогда, когда к объяснению явления и к его точному описанию могут быть приложены символы и построения математики. Это стремление сослужило и служит огромную службу в развитии научного мировоззрения, но привнесено ему оно извне, не вытекает из хода научной мысли».

Выход из этой ситуации состоит в том, чтобы эти «построения математики» заговорили на языке данной науки. Это достигается тогда, когда «математические формулы» не являются абстрактными символами, а имеют физический смысл, присущий данной науке. Количественный анализ явлений синергизма является иллюстрацией такого подхода. А уж с чем трудно спорить, так это с тем, что любые выводы из экспериментальных исследований, не подкрепленные статистическими критериями, могут быть подвергнуты сомнению.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Словарь иностранных слов, вошедших в состав русского языка / под ред. А.Н. Чудинова. СПб: Издание В. И. Губинского, 1910. 676 с.
2. Крысин Л.П. Толковый словарь иноязычных слов. М.: Эксмо, 2008. 944 с.
3. Большая советская энциклопедия: в 30 т. М.: Советская энциклопедия. Т. 23. 1976. 640 с.
4. Кемпбелл Э., Саммерс Лаче. Стратегический синергизм: 2-е изд. СПб.: Питер, 2004. 416 с.
5. Юдин В.В., Щеголева С.А. Стратегический синергизм и синергетика // Вестник Тихоокеанского государственного экономического университета. 2006. № 3. С. 99–109.
6. Ляхов А.В., Крачулова М.В. Понятия и виды синергизма // Экономика промышленности. 2009. Т. 48. № 5. С. 25–30.
7. Муратов А.С., Поварич И.П. Синергизм и эмерджентность: генезис их гармонизации в экономике и управлении // Вестник Кемеровского государственного университета. 2012. № 1. С. 271–275.
8. Панов В.Г., Нагребецкая Ю.В. О понятии синергизма в исследованиях с бинарными факторами // Информатика и системы управления. 2010 № 2. С. 21–25.
9. Антонова Р.А., Балтикова А.А., Брагинский М.Я., Еськов В.В. Идентификация синергизма в биосистемах // Вестник новых медицинских технологий. 2011. Т. 18. № 3. С. 334–335.
10. Семихина Л.П., Семихин Д.В. Способ выявления эффекта синергизма в композиционных деэмульгаторах по низкочастотным диэлектрическим измерениям: пат. 2301253 РФ. № 2 301 253; заявл. 18.01.2006; опубл. 20.06.2007. Бюл. № 10. 5 с.
11. Семихина Л.П. Способ выявления эффекта синергизма в композиционных ингибиторах коррозии по низкочастотным диэлектрическим измерениям: пат. 2416100 РФ. № 2 416 100; заявл. 11.01.2009; опубл. 10.04.11. Бюл. № 17. 5 с.
12. Бураковски Т. Коэффициент синергизма (синергетики) технологий. // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2002. № 1. С. 10.
13. Проценко В.Д. Синергизм биологических и технических систем: автореф. дис. ... докт. биологич. наук. М., 2004. 258 с.
14. Ляхов А.В., Головина А.К. Направления на создание синергетического эффекта и методы управления синергизмом // Экономика промышленности. 2009. Т. 48. № 5. С. 19–27.
15. Философский словарь М.: Политиздат, 1980. 444 с.
16. Хоружий С.С. Православная аскеза – ключ к новому видению человека. Библиотека Веб-Центра «Омега», 2000. 165 с. Режим доступа: <http://lib.eparhia-saratov.ru/books/21h/horuzhy/ascetic/contents.html>
17. Св. Иоанн Кассиан. Собеседование XIII. 10,11 // Писания. Св.-Троицкая Сергиева Лавра. Сергиев Посад: РФМ, 1993. С. 408–410.
18. Синергия. Проблемы аскетики и мистики Православия. Научный сб-к. / Под ред. С.С. Хоружего. М.: «ДИ-ДИК», 1995. 368 с.
19. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990. 244 с.
20. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог с природой. М.: Едиториал УРСС, 2003. 312 с.
21. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
22. Филосовский словарь. Режим доступа: <http://www.philosophydic.ru/sinergetika>
23. Герман Хакен о синергетике. http://inet-life.narod.ru/synergy_danil.html
24. Синергетике 30 лет. Интервью с профессором Г. Хакеном. Проведено Е.Н. Князевой // Вопросы философии. 2000. № 3. С. 53–61.
25. Вяткин В.Б. Синергетическая теория информации: пояснения и терминологические замечания // Научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс]. Краснодар: КубГАУ, 2012. № 80(06). С. 1–36. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2012/06/pdf/46.pdf>
26. Арефьев В.А., Лисовенко Л.А. Англо-русский толковый словарь генетических терминов. М.: Изд-во ВНИРО, 1995. 407 с.
27. Смирнов Э.А. Теория организации. М.: ИНФРА-М, 2003. 248 с.
28. Акимова Т.А. Теория организации: уч. пос. для вузов. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. 367 с.
29. Латфуллин Г.Р., Райченко А.В. Теория организации: учебник для вузов. СПб.: Питер, 2003. 400 с.
30. Лафта Дж. К. Теория организации. М.: ТК Велби, Изд-во Проспект, 2003. 416 с.
31. Лапыгин Ю.А. Теория организации. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2007. 311 с.
32. Сангинова М.Ю., Ходжаева М. Синергизм и консенсусное решение // Вестник Таджикского государственного университета права, бизнеса и политики. 2010. № 2. С.28–33.
33. Данилов Ю.А., Б.Б. Кадомцев. Что такое синергетика // в кн. Нелинейные волны. Самоорганизация / Под. ред. А.В. Гапонова-Грехова, М.И. Рабинович. М.: Наука, 1983. С. 5–16.
34. Fuller R.V. Synergetics: explorations in the geometry of thinking. NY: Macmillan Publishing Company, Inc., 1975. 30 p.

35. Salamone J.C. Concise polymeric materials encyclopedia. NY: CRC Press, 1999. 1706 p.
36. Кимельблат В.И. О синергизме механических характеристик смесей полиолефинов // Вестник Казанского технического университета. 2011. № 14. С. 313–316.
37. Lee M.S., Chen S.A. Synergism on Tensile Properties of Injection Molded Polybutene-1 / Polypropylene Blends // Polymer engineering and science. 1993. V. 33. № 11. P. 686–699.
38. Ellis C.L., Barry C.M. A Study of the Synergism of Poly(Vinyl Chloride) Polyether-Ester Blends // Journal of vinyl and additive technology. 1996. V. 2. № 4. P. 326–329.
39. Наумова Ю.А., Агаянц И.М., Люсова Л.Р. Закономерности формирования синергических систем при создании рецептур резин // Сб. тезисов докл. VIII Российской научно-практич. конф. «Сырье и материалы для резиновой промышленности». М.: НИИШП, 2001. С. 233–234.
40. Наумова Ю.А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропреновых каучуков: дис. ... канд. тех. наук. М., 2001. 205 с.
41. Musin I.N., Sukhanov P.P., Kimelblat V.I. Investigation of Polyolefines Synergetic Blends by the Impulse NMR Method // Russian polymer news. 2002. V. 7. № 3. P. 20–26
42. Ramiro J., Eguiazabal J.I., Nazabal J. Synergistic mechanical behaviour and improved processability of poly(ether imide) by blending with poly(trimethylene terephthalate) // Polym. Adv. Technol. 2003. V. 14. P. 129–136.
43. Кимельблат В.И., Мусин И.Н. Свойства смесевых полиолефиновых композиций и пути улучшения их эксплуатационных характеристик. Казань: изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2006. 104 с.
44. Wang B.B., Wei L.X., Hu G.S. Synergetic Toughness and Morphology of Poly(propylene)/Nylon 11/Maleated Ethylene-Propylene Diene Copolymer Blends // Journal of Applied Polymer Science. 2008. V. 110. P. 1344–1350.
45. Li B., Zhang X., Zhang Q. Synergistic Enhancement in Tensile Strength and Ductility of ABS by Using Recycled PETG Plastic // Journal of Applied Polymer Science. 2009. V. 113. P. 1207–1215.
46. Третьякова Н.А., Ходакова С.Я., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А., Агаянц И.М., Кузнецов А.С. Создание тепло-, маслостойких клеевых композиций для резинокордных изделий // Каучук и резина. 2012. № 4. С. 27–30.
47. Кузнецов В.М. Синергизм комбинации ПАВ и его определение на основе дисперсности гербицидной эмульсии // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19. № 1. С. 61–64.
48. Здоренко Н.М., Алябьева Т.М., Кормош Т.М. Об эффекте синергизма комплексной добавки в каолиновых и глинистых суспензиях // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4-5. С. 64–66.
49. Юрецкая Т.В., Перекупка А.Г. Влияние порядка смешения компонентов на эффективность и синергизм композиций ингибиторов АСПО // Нефтяное хозяйство. 2010. № 1. С. 103–107.
50. Мухутдинов Э.А., Мухутдинов А.А. Влияние структуры кристаллов и частотных характеристик диафена ФП и ДФФП на их синергизм // Каучук и резина. 2007. № 3. С. 7–12.
51. Семихина Л.П., Москвина Е.П., Кольчевская И.В. Явление синергизма в смесях поверхностно-активных веществ // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 5. С. 85–91.
52. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Синергизм в смесях ПП/ЭПК // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет. 2009. С. 158.
53. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Синергизм упруго-прочностных показателей термопластичных полиолефинов, модифицированных бутадиен-нитрильным каучуком // Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийского государственного технического университета. 2008. Ч. 3. С. 207–210.
54. Овчинникова Т. Создание условий для эффекта синергизма на предприятиях алкогольной промышленности Воронежской области // Практический маркетинг. 2007. № 5 С. 26–29.
55. Okamoto Y., Hasegawa Y., Yoshino F. Urethane/acrylic composite polymer emulsions // Progress in Organic Coatings. 1996. T. 29. № 1-4. P. 175–182.
56. Pendyala V.N.S., Xavier S.F. Prediction of a synergistic blend composition range based on polymer-solvent interactions // Polymer. 1997. T. 38. № 14. P. 3565–3572.
57. Al-Salah H.A. Polymer compatibility enhancement via ion-ion and ion-dipole interactions: ternary blends of polyurethane, poly(vinyl chloride) and poly(styrene-co-maleic anhydride) // Polymer Bulletin. 1998. T. 40. № 4-5. P. 477–484.
58. Weidisch R., Michler G.H., Fischer H., Arnold M., Hofmann S., Stamm M. Mechanical properties of weakly segregated block copolymers: 1. synergism on tensile properties of poly(styrene-b-n-butylmethacrylate) diblock copolymers // Polymer. 1999. T. 40. № 5. P. 1191–1199.
59. Erina N.A., Prut E.V. Synergism of the elastic modulus of poly(propylene)-high-density poly(ethylene) blends // Polymer Science. Series A. 2000. T. 42. № 2. P. 183–188.
60. Van Aert H.A.M., Van Steenpaal G.J.M., Nelissen L., Lemstra P.J., Liska J., Bailly C. Reactive compatibilization of blends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and poly(butylene terephthalate) //

Polymer. 2001. Т. 42. № 7. P. 2803–2813.

61. Diaz M.F., Barbosa S.E., Capiati N.J. Polyethylene-polystyrene grafting reaction: effects of polyethylene molecular weight // Polymer. 2002. Т. 43. № 18. P. 4851–4858.

62. Куликов Д.А., Сахарова Л.А., Индейкин Е.А. Исследование ограниченно совместимых полимер-олигомерных композиций методом дифференциально-сканирующей калориметрии // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 7-8. С. 86–94.

63. Lim E., Jung B.J., Chikamatsu M., Azumi R., Yase K., Do L.M., Shim H.K. Synergistic effect of polymer and oligomer blends for solution-processable organic thin-film transistors // Organic Electronics. 2008. Т. 9. № 6. P. 952–958.

64. Baohua Wei, Jinping Qu, Xu Gang. Synergetic effect on PP/MEPDM blends under vibration force field in tri-screw dynamic mixing extruder // Journal of Reinforced plastics and composites. 2009. Т. 28. № 14. P. 1705–1712.

65. Loos J., Bonnet M., Petermann J. Morphologies and mechanical properties of syndiotactic polypropylene (SPP)/ polyethylene (PE) blends // Polymer. 2000. Т. 41. № 1. С. 351–356.

66. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В. Улучшение структурно-реологических свойств высокопарафинистой нефти с помощью химических реагентов и вибрационной обработки // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 5. С. 21–23.

67. Haq M., Burgueño R., Mohanty A.K., Misra M. Bio-based polymer nanocomposites from upe/eml blends and nanoclay: development, experimental characterization and limits to synergistic performance // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2011. Т. 42. № 1. С. 41–49.

68. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Оптимизация свойств маслостойких термопластичных эластомерных композиций // Пластические массы. 2009. № 3. С. 24–27.

69. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристик полимеров Пластические массы. 2009. № 5. С. 7–10.

70. Новокшенов В.В., Глухов В.В., Волков И.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и молекулярных характеристик полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 4. С. 198–205.

71. Li Zh., Guo Sh., Song W., Hou B. Effect of interfacial interaction on morphology and mechanical properties of PP/POE/BaSO₄ ternary composites // Journal of Materials Science. 2003. Т. 38. № 8. P. 1793–1802.

72. Cross R. Synergistic combinations of thermally conductive fillers in polymer matrices // Microelectronics International. 1996. Т. 13. № 3. P. 27–29.

73. Silva G.G., Marzana B.E., Bruns R.E. A statistically designed study of ternary electrolyte polymer material (PEO/LiClO₄/ethylene carbonate) // Journal of Materials Science. 2000. Т. 35. № 18. P. 4721–4728.

74. Peeterbroeck S., Alexandre M., Nagy J.B., Pirlot C., Fonseca A., Moreau N., Philippin G., Delhalle J., Mekhalif Z., Sporken R., Beyer G., Dubois Ph. Polymer-layered silicate-carbon nanotube nanocomposites: unique nanofiller synergistic effect // Composites Science and Technology. 2004. Т. 64. № 15 SPEC. ISS. P. 2317–2323.

75. Kuennen T. Hybrid «synergy» fibers show crack-fighting potential // Concrete Products. 2001. Т. 104. № 3. P. 82–84.

76. Haibao Lu, Yanju Liu, Jihua Gou, Jinsong Leng, Shanyi Du. Synergistic effect of carbon nanofiber and carbon nanopaper on shape memory polymer composite // Applied Physics Letters. 2010. Т. 96. № 8. P. 084102-3.

77. Zhang S.M., Lin L., Deng H., Gao X., Zhang Q., Fu Q., Bilotti E., Peijs T. Synergistic effect in conductive networks constructed with carbon nanofillers in different dimensions // Express Polymer Letters. 2012. Т. 6. № 2. P. 159–168.

78. Гороховатский Ю.А., Бурда В.В., Карулина Е.А., Карулина О.А. Перспективный упаковочный материал на основе композитных полимерных пленок с бинарным наполнителем // Научное мнение. 2013. № 3. С. 212–217.

79. Zaharescu T., Jipa J.S., Podina C. Degradation of ethylene - propylene elastomers in the presence of phenolic antioxidants part ii. oxygenated products distribution // Journal of Materials Science Letters. 1998. Т. 17. № 9. P. 709–712.

80. Verdu J., Rychly J., Audouin L. Synergism between polymer antioxidants - kinetic modelling // Polymer Degradation and Stability. 2003. Т. 79. № 3. P. 503–509.

81. Sinturel C., Lemaire J., Gardette J.L. Photooxidation of fire retarded polypropylene - iii. mechanism of has inactivation // European Polymer Journal. 2000. Т. 36. № 7. P. 1431–1443

82. Bertalan G., Marosi G., Anna P., Ravadits I., Csontos I., Toth A. Role of interface modification in filled and flame-retarded polymer systems // Solid State Ionics. 2001. Т. 141-142. P. 211–215.

83. Баженов С.В., Наумов Ю.В. Бинарные и тройные синергетические смеси антипиренов-наполнителей в полимерных композициях // Пожарная безопасность. 2005. № 5. С. 32–36.

84. Баженов С.В. Механизм и синергетический эффект огнезащиты хлорсодержащих полимеров комплексными антипиренами на основе смеси оксидов и гидроксидов металлов //

Пожарная безопасность. 2005. № 3. С. 38–44.

85. Kandare E., Chigwada G., Wang D., Wilkie C.A., Hossenlopp J.M. Probing synergism, antagonism, and additive effects in poly(vinyl ester) (PVE) composites with fire retardants // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Т. 91. № 6. Р. 1209–1218.

86. Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Мусов И.В., Микитаев А.К. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью // *Научно-технические технологии*. 2012. Т. 13. № 1. С. 27–30.

87. Schabbach L.M., Fredel M.C., Hotza D. Three-component lead borosilicate frit // *American Ceramic Society Bulletin*. 2001. Т. 80. № 7. Р. 57–63.

88. Арефьев В. А., Лисовенко Л. А. *Англо-русский толковый словарь генетических терминов* / Науч. ред. Л. И. Патрушев. М.: Изд-во ВНИРО, 1995. 407 с.

89. Курнаков Н.С. *Введение в физико-химический анализ*. Л.: Изд. АН СССР, 1940. 562 с.

90. Кафаров В.В. *Методы кибернетики в химии и химической технологии*. М: Химия, 1985. 448 с.

91. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. М.: Высшая школа, 1978. 319 с.

92. Каблов В.Ф., Агаянц И.М. *Информационные технологии в разработке и производстве эластомерных материалов*. Волгоград: Изд. ВолгГТУ. 2009. 409 с.

93. Агаянц И.М. *Азы статистики в мире химии*. М.: Изд. МИТХТ, 2012. 441 с.

94. Kamoun M., Nassour A., Nelles M. The effect of novel binary accelerator system on properties of vulcanized natural rubber // *Hindawi Publishing Corporation. Advances in Materials Science and Engineering*. 2009. V. 2009. Article ID916467. 7 P. Режим доступа: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2009/916467>

95. Агаянц И.М., Наумова Ю.А. Создание эффекта синергизма как инструмента формирования эластомерных систем с заданными свойствами // *Промышленное производство и использование эластомеров* 2013. № 2. С. 23–34.

96. Лукомская А.И., Баденков П.Ф., Кеперша Л.Н. *Тепловые основы вулканизации резиновых изделий*. М.: Химия. 1972. 360 с.

97. Годовский Ю.К. *Теплофизика полимеров*. М.: Химия. 1982. 280 с.

98. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. *Физико-химические основы дистилляции и ректификации*. Л.: Химия. 1975. 240 с.

99. Пуанкаре А. *Избранные труды*. Том II. Топология: пер. с фр. М.: Наука, 1972. С. 457–807.

100. Оре О. *Теория графов*: пер с англ. М.: Наука, 1980. 336 с.

101. Татт У. *Теория графов*: пер. с англ. М.: Мир. 1988. 424 с.

102. Харари Ф. *Теория графов*: пер. с англ. М.: Едиториал, 2003. 296 с.

SYNERGISM AND SYNERGIC EFFECTS IN POLYMER'S PROCESSING TECHNOLOGY

Yu.A. Naumova[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: naumova_yulia@mail.ru*

The work deals with the terms synergism and synergic systems evolution. The analysis of literature sources in which the results of synergic effects study in polymer's technology are presented, is carried out.

Modern approaches to estimate synergic effects, identification, analysis and synergic systems forming are reviewed, and that allows scientifically-based solving the practical receipt-building tasks of polymer materials and their processing technological processes parameters choice.

Key words: *synergism, synergic effect, synergic systems, polymer, polymer blends, accelerator combination, filler combination, experiment planning, graph.*

TECHNOLOGY FOR TEST-SYSTEMS FOR DIAGNOSIS OF MODIFIED PROTEINS (PROTEOPATHY) UNDERLYING SOCIAL DISEASES (Report 1)

Ya.M. Stanishevskiy, associate professor, I.A. Gritskova*, professor,
N.S. Kuzmina**, head of the laboratory

Department of Biomedical and Pharmaceutical Technology,

**Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds,*

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

***Laboratory of Immunological Diagnosis of Endocrine Diseases,*

Mechnikov Research Institute of Vaccines and Sera, Moscow, 105064 Russia

e-mail: stanyar@yandex.ru

A new experimental technique for obtaining diagnostic test systems is introduced based on conjugates "polymer microsphere–bioligand" for rapid diagnosis of autoantibodies to the modified protein on example of thyroglobulin, which consists of preliminary blocking of aldehyde groups of polymer microspheres by glycine amine groups, and then of the covalent interaction between carboxyl group of glycine and the amino groups of thyroglobulin. This way of creating test systems has enhanced the sensitivity of the reaction of latex agglutination (RLA) by extending the boundaries of titer.

Key words: diagnostic test system, the polymer suspension, thyroglobulin, latex agglutination reaction.

Introduction

A promising approach to improve the preventative and drug treatment is early diagnosis of multifactorial proteopathies underlying social diseases. Such diseases include autoimmune thyroid disease (Hashimoto's thyroiditis, Graves' disease and other) [1–3], due to disruption of the structure of thyroglobulin (proteopathy), leading to its accumulation and antigenic effects on the body.

Development of modern highly sensitive diagnostic test systems that can detect autoantibodies to thyroglobulin can be an important criterion for immunological diagnosis of autoimmune thyroid diseases.

Among a variety of laboratory diagnostic methods (radioimmunoassay RIA) [4], enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) [5], immunochromatographic assay (IHA) [6], etc., a special place in immunodiagnostic practice takes the reaction of latex agglutination (RLA) [7–9]. This is the easiest screening method of testing which belongs to the category of qualitative or semi-quantitative methods of analysis. The relative cheapness of analysis, high sensitivity, specificity, and reproducibility of the RLA method, simplicity and the ability to test in almost any conditions allow for rapid diagnosis of diseases, both in single and in mass trials.

RLA tests are based on a visual assessment of the nature of agglutination "clumping" of polymer particles containing specific surface bioligands (antibodies or antigens) that can bind to a detectable affinity component (antigen-antibody).

The purpose of this study was to develop methodological bases for the construction of highly sensitive test systems based on conjugates "polymer microsphere–bioligand" for rapid laboratory diagnosis of autoantibodies to thyroglobulin thyroid underlying social diseases (autoimmune disease).

Experimental

Materials

Styrene, purified from the stabilizer with 5% aqueous sodium hydroxide solution, washed with water until neutral, dried over calcined calcium chloride and twice distilled in a vacuum. The fraction boiling at 41°C (2.1 kPa) was used, $d_4^{20} = 0.906 \text{ g/cm}^3$. Mass fraction is of 99% of the main substance.

Styrene sulfonate sodium, mass fraction is of 99% of the main substance.

Acrolein, a technical product of «Fluka», three times distilled at atmospheric pressure. The fraction boiling at 52°C was used, $d_4^{20} = 0.806 \text{ g/cm}^3$.

Azobisisobutyronitrile — initiator, was purified by recrystallization from methanol. The melting point is 101°C.

Potassium persulfate — initiator, without further purification. Mass fraction is of 99% of the main substance.

Polyvinylpyrrolidone, applied with a molecular weight of 40,000, used the mark "reagent grade" without further purification.

(N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride) — «Merck» company. Purity — 98%.

Thyroglobulin — was obtained at the Mechnikov Research Institute of Vaccines and Sera, the molecular weight of 600 kDa. Purity is not less than 98%.

Serum samples of patients with diseases of the thyroid gland against thyroglobulin (titer immunosorbent assay (ELISA) — 1:3240) were obtained from the Diagnostic Center Mechnikov Research Institute of Vaccines and Sera.

Phosphate-buffered saline (pH 7.2), prepared by mixing 720 mL of the solution (11.876 g) Na_2HPO_4 in 1000 mL of distilled water and 280

mL (9.078 g), KH_2PO_4 in 1000 mL of distilled water to the total volume of the solution phosphate salts (1000 mL), 9 g NaCl. Water - bidistillate.

Methods

Seed polymerization method

A seed polymerization of the monomers (acrolein, styrene) was performed in 1.5 L reactor. The reactor is charged bare polystyrene suspension injected stabilizers (styrenesulfonate sodium and polyvinylpyrrolidone) and distilled water. Degassing of the reaction mixture in the reactor was carried out by a nitrogen purge 200–250 rpm stirring for 5–10 minutes. In parallel, an oil-soluble initiator dissolved (azobisisobutyronitrile) in the monomer, and injected into the reactor. Conduct degassing the reaction mixture with stirring, as described above, for 15–20 minutes.

First there is swelling of polystyrene seed particles in the reaction mixture containing monomer, at room temperature ($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) for 24 h. The reactor was connected to the thermostat, the temperature was adjusted to $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and intersect the start of polymerization. 3 hours after the start of the polymerization initiator is introduced additional potassium persulfate dissolved in distilled water.

The polymerization was carried out at a temperature of $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ at stirring 200–250 rpm to complete monomer conversion. For the control of monomer conversion in the suspension samples from the reactor was carried out every 2 h. After 24 h, the polymerization is stopped.

Cleaning polymer suspensions of residual components of the polymerization

Cleaning polymer slurry method is carried out using micro filtration cell. To clean the polymer slurry used 3 cell filtration capacity of 1 liter. In each cell using a funnel and a measuring cylinder filled polymer suspension was added distilled water and mixing included.

Microfiltration was carried out at a pressure of 117–137 kPa, using the compressor. Particles polymer slurry, which are on the filter membrane of the cell, add distilled water and filtered, spent 2 more times. After filtering the contents of 3 filtration cells were fused into the tank for the treated slurry and solids content was determined in the resulting polymer slurry.

Polymer suspension handed to the stage of the depolymerisation by γ -radiation beams (for 6 hours, the dose rate of 100 rad/s).

Aggregate stability of polymeric microspheres in a buffer solution (phosphate-buffered saline (pH 7.2)) was determined using light and electron microscopes, and deposition in the wells of 96-well microplates (firms «Lenmed Polimer», Russia, «Greiner», Germany).

Determination of aggregate stability of the particles in the wells of 96-well plates was

performed by the following procedure:

The first row is contributed to 25 mL of buffer solution. Prepared 4% albumin solution in a buffer solution and measured it at 25 mL in the first row microplates, the concentration of albumin in the first hole is equal to 2% of the first series of wells in the next two steps (reducing the concentration of albumin 2-fold) was performed breeding albumin, leaving only the last row with a buffer solution (as zero control).

$4\% \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0.5 \rightarrow 0.25 \rightarrow 0.125 \rightarrow 0.06 \rightarrow 0.03 \rightarrow 0.015 \rightarrow 0.008 \rightarrow 0.004 \rightarrow 0.002\%$

Next to all the wells of row added to 25 mL 0.3% strength polymer slurry plate was shaken and left at room temperature for 5–6 hours. After 6–7 hours (time of sedimentation of particles of polymer slurry) on the bottom of the wells formed precipitate point in aggregate stability of particles, the particles of aggregate instability agglutinates formed in an inverted umbrella. The minimum concentration of albumin, in which there is no aggregation of particles, is determined by the final hole with a point precipitate.

Detection of autoantibodies to thyroglobulin (Tg) immunoassay (ELISA)

Antibodies to Tg were determined by indirect ELISA using polystyrene plates sensitized with highly purified preparation Tg (purification of at least 98%). Since antibodies to Tg belong mainly to the IgG class (95%), it was used as a conjugate of protein A labeled with horseradish peroxidase. The reaction showed a mixture of substrate tetramethylbenzidine («Clinical Science Products Inc», USA). Tg antibody levels were evaluated using the calibration curve. To take account of the reaction was carried out on a multi-channel photometer «Anthos» (Austria) at a wavelength of 450 nm.

Detection of thyroglobulin (Tg) immunoassay (ELISA)

Tg taped a "sandwich" ELISA: the surface of the wells of polystyrene plates sorbed affinity isolated rabbit polyclonal antibodies to thyroglobulin. Formed in the first step of the reaction complex "thyroglobulin autoantibody" identified conjugate antibody Tg-labeled horseradish peroxidase. Tg concentration in the samples was calculated from the calibration curve of the optical density on the concentration of triglycerides in the calibration samples. Sensitivity is not less than 3 ng/mL, accuracy — 90-100%, range of detectable concentrations — 5–500ng/mL.

Covalent binding of functional groups bioligands with functional groups of the polymer

Covalent binding bioligands with carboxyl groups located on the surface of polymer microspheres was as follows: after centrifugation polymer suspension was transferred to phosphate-buffered saline (pH 7.2) and adjusted to the

concentration of the polymer slurry to 0.5%. 1 mL of 0.5% of the second suspension was mixed with a solution of 1 mL of carbodiimide, the concentration of which was equal to 0.1 mg/mL. After incubation for 30 min at room temperature, it was washed three times with the suspension of unreacted carbodiimide phosphate buffer (pH 7.2) and conducted three times by centrifugation for 15 min at 4000 rpm. Polymer slurry with particles contained on the surface, activated carboxyl groups of the polymer, mixed with an equal volume of solution bioligands (various concentrations), taken in 2 mL.

After incubation for 4–6 hours at a temperature of +37°C are not connected bioligands washed by centrifuging the solution three times for 15 min. at 4000 rpm, and diluted with phosphate buffer (pH 7.2), slurry concentration of 0.1%.

Reaction of latex agglutination (RLA) was performed in 96-well microplates

Quantitative determination of the detected component (antibody/antigen). Additions to the wells of 96-well polystyrene plates were carried out according to the scheme shown in Table 1.

Table 1. Addition to the wells

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Dilution
A	NC	PC	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	1:10
B	NC-1	PC-1	C1-1										1:20
C	NC-2	PC-2	C1-2										1:40
D	NC-3	PC-3	C1-3										1:80
E	NC-4	PC-4	C1-4										1:160
F	NC-5	PC-5	C1-5										1:320
G	NC-6	PC-6	C1-6										1:640
H	NC-7	PC-7	C1-7										1:1280

1. As well A1 contributed 50 ul serum negative control (NC). NK-serum containing no antibody/antigen.

2. As well A2 contributed 50 ul of serum with the positive control (PC). PC serum containing antibodies/antigens.

3. To wells A3–A12 was introduced into 50 mL test sera (C1–C10) in a 1:10 dilution in accordance with Table 1.

4. Into the wells of rows B to H was introduced into 25 mL phosphate-buffered saline (0.01 M, pH = 7.4).

5. From the first of row A (at 25 mL) in the next series of wells B → C → D → E → F → G → H (for disposal) in increments of 2 (2-fold dilution) was performed dilution solutions.

6. To each well of the plate was introduced into 25 mL 0.3% suspension (diagnostic test kits), the plate was shaken and left at room temperature for 1.5–2 h.

With positive RLA is formed at the bottom of the wells in the agglutinates inverted umbrella with a negative - point precipitate.

In the analysis of the studied serum their maximum dilution giving a positive reaction is taken.

Under a positive reaction in a dilution of sera studied understand the value of credits in two or more times the value of credits in the negative control serum (NC).

The lowest concentration tested agglutinate determined by the final hole with a positive (agglutination unit (AU)). The next hole, which is not observed RLA is called — (sub agglutination unit (SU)).

Determination of particle size and particle size distribution were determined by photon – corre-

lation spectroscopy on the device «Malvern» (England) [10]; the concentration of aldehyde groups on the surface of the polymer microspheres were determined by conductometric titration [11]; the protein concentration was determined by the Lowry method [12]; for determination of the monomer was carried out by spectrophotometry [13].

Results and Discussion

General technology of creating diagnostic test kits based on conjugates "polymer microsphere-bioligands" includes the following process steps (Fig. 1).

The first stage of the technological process (TP.1) — synthesis of functional polymeric suspensions with a narrow particle size distribution, stable with immobilized specific bioligands.

The second stage of the process (TP.2) is to clean polymer suspensions of residual impurities (monomer, initiator, stabilizer, etc.) capable of interacting with a detectable component, which negatively affects the registration and conduct of immunochemical RLA.

The third and fourth stages of the process are the most labor-intensive and consist of isolation and purification of specific bioligands (TP.3), and selection of the conditions of immobilization of bioligands on the surface of particles of the polymer suspension (TP.4).

On the first (TP.1) and second (TP.2) stages of the process polymer suspension was obtained with particles used as carriers of bioligands (Tg) in the development of test systems for the detection of autoantibodies to thyroglobulin by the RLA method (Fig. 2).

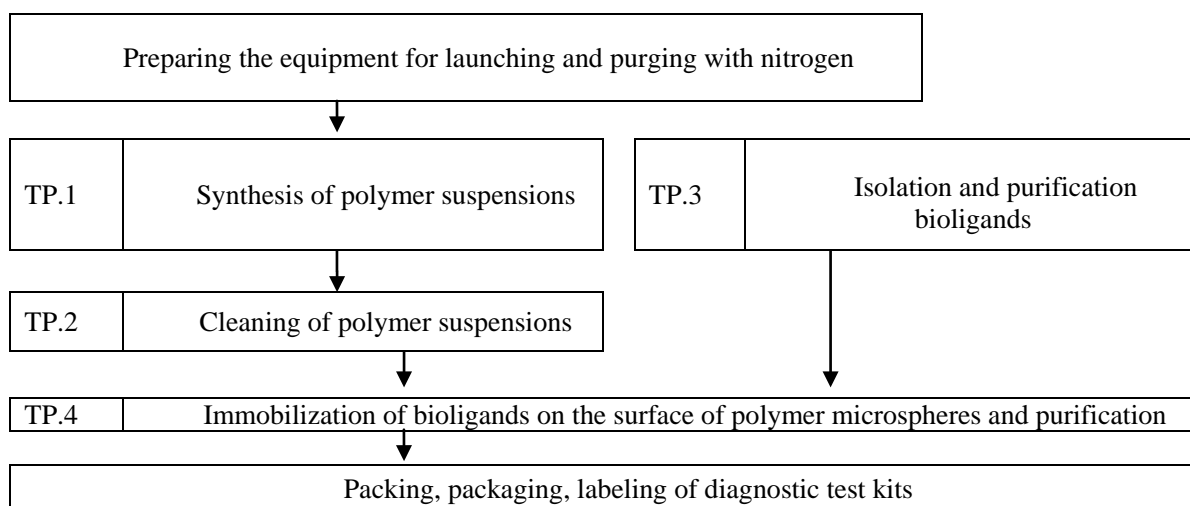


Fig. 1. Flow sheet of diagnostic test kits using polymeric microspheres and specific bioligands.

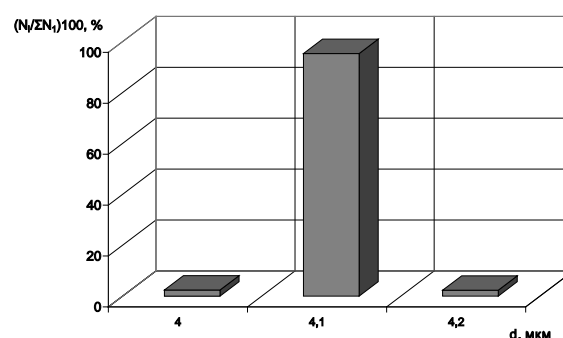
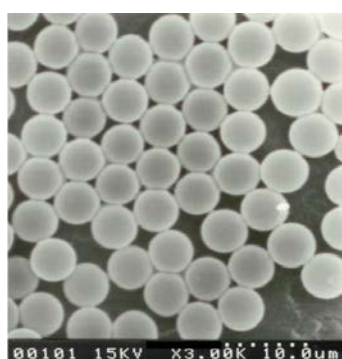


Fig. 2. Microphotograph of polymeric microspheres and a histogram of particle size distribution. Average diameter — 4.1 micrometer.

Polymer particles had an average diameter of microspheres - 4.1 microns, was characterized by a narrow particle size distribution (coefficient of variation less than 3%), and contained aldehyde groups on the surface at $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/g of polymer [11]. Mass fraction of residual monomer is no more than 0.05%. Particles retained aggregate stability in 0.25 M solution of NaCl. The polymer content of the suspension was 0.4% (dry residue).

Synthesized polymer microspheres met the requirements for the carriers of bioligands required to construct on their basis diagnostic test systems, namely:

- were characterized by a narrow particle size distribution, which allows to accurately determine the surface area of the carrier and determine the extent of its coverage by bioligands, which in turn causes the similar nature of their behavior during the reaction of latex agglutination (RLA);
- contained functional groups (aldehyde groups) on the surface of polymer microspheres needed to interact with amino groups of bioligands;
- had aggregate stability in buffer (phosphate-buffered saline pH 7.2) and in biological solution (serum) which prevents non-specific aggregation of particles;
- had a high rate of sedimentation in the wells of 96-well microplates (30–40 min), which allows for express testing;

- did not contain residual components of polymerization (monomer, initiator, surfactant, etc.) that affect the immobilization of bioligands on the surface of the polymer particles, and the stability of test systems for storage.

In the third stage of the process (TP.3) were obtained molecules of specific bioligand (Tg), which was isolated from the supernatant by ultracentrifugation of homogenate thyroid tissue. Pure thyroglobulin was isolated by gel filtration on a column of Sepharose 6B. Elution of thyroglobulin was performed in 0.01 M phosphate buffer pH 7.2–7.4. First collected fraction (peak 1) was concentrated by ultrafiltration using membranes «Amicon» Brand X-300. The degree of purification of thyroglobulin was controlled by electrophoresis in 5% polyacrylamide gel. Thyroglobulin is a dimer with a molecular weight of 600000 Da. The degree of purification of thyroglobulin was 98%.

The fourth stage of the process (TP.4) is the most high-tech process. The difficulty lies in the fact that, in each case it is needed to immobilize bioligands of different nature, size, molecular weight, etc. (viruses, antigens, antibodies, hormones, etc.) on the surface of polymer microspheres. This is largely due to the lack of systematic research to identify the factors, that allow the native conformation of bioligands when immobilized on the surface of polymer microspheres and,

therefore, to provide high sensitivity of RLA.

To study the immobilization of thyroglobulin (three-dimensional structure of which it is currently unknown) on the surface of polymer microspheres a computer model of its site was constructed

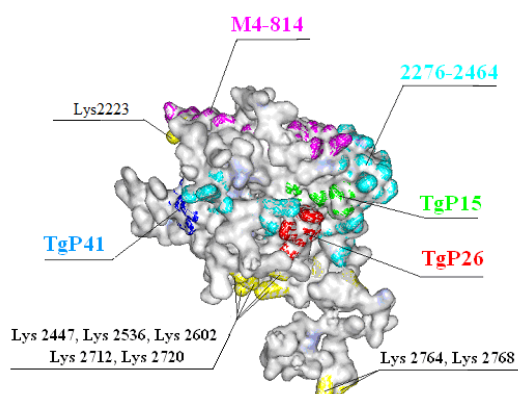


Fig. 3. A computer model of the site thyroglobulin homologous to acetyl cholinesterase.

It is evident that the amino groups of lysine residues are concentrated in three places of biomolecule, each of which can react with the aldehyde groups of polymeric microspheres, including those groups that are close to the sites of a determinant responsible for binding to the active sites of autoantibodies.

The computer model allowed to assume that the interaction of amino groups contained in the residues Lys2764 and Lys2768 with aldehyde groups of polymeric microspheres, will not escape the antigenic determinants of thyroglobulin, and

homologous to acetyl cholinesterase, which clearly shows the location of the amino groups of lysine residues (Lys), and half of the known determinants of thyroglobulin recognized by autoantibodies [1, 14] (Fig. 3, Table 2).

Table 2. Name determinants and their amino acid length, which are located on thyroglobulin site homologous to acetyl cholinesterase

№	Name of determinants Tg	Length of amino acid residues
1	M4-814	2188-2242
2	TgP15	2339-2358
3	2376-2464	2376-2464
4	TgP26	2471-2490
5	TgP41	2651-2670

possible interactions of amino groups contained in the residues Lys2447, Lys2536, Lys2602, Lys2712, Lys2720 Lys2223 will lead to blocking them.

To obtain conjugates "polymer microsphere-thyroglobulin" covalent binding of amino groups of thyroglobulin was conducted with aldehyde groups present on the surface of polymer microspheres. The scheme of covalent interaction of aldehyde groups contained on the surface of polymer microspheres (PM) with the amino groups of thyroglobulin (Tg) is shown in Fig. 4.



Fig. 4. Scheme of interaction of aldehyde groups contained on the surface of polymer microspheres (PM) with the amino groups of thyroglobulin (Tg).

The interaction of amine and aldehyde groups result in Schiff base which is unstable at low pH, so it was reduced with sodium borohydride (temperature 25°C, 30 min).

It was found that in 3 hours at 37°C 80% of thyroglobulin binds with the surface of the polymer from its original amount (500 µg/mL), and at 4°C in 12–14 hours (Fig. 5). Further exposure does not increase the amount of bound thyroglobulin, due, apparently, to saturation of particle surface with protein molecules. The calculation of the concentration of bound thyroglobulin with the surface of polymer microspheres were carried out on the basis of the determination of thyroglobulin in solution (Lowry method) before the immobilization process of thyroglobulin to the surface of the polymer, and

after the cleaning process of the particles of the polymer suspension.

But the reaction of latex agglutination (RLA) with the developed test system did not take place. Reducing the number of molecules of thyroglobulin in the interphase layer of polymer microspheres from 80% to 4% did not lead to the expected result.

It was suggested that after the restoration of a Schiff base with sodium borohydride may occur decontamination of determinant sites of thyroglobulin responsible for binding to the active sites of autoantibodies. Violation of the native conformation of bioligands can occur as a result of a strong multi-point adsorption of Tg on the surface of polymer microspheres.

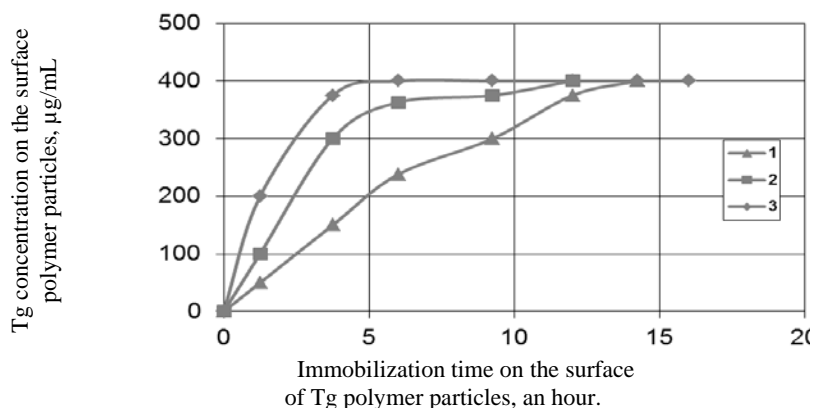


Fig. 5. Effect of temperature on the rate of immobilization of thyroglobulin (Tg) on the surface of polymer microspheres (1 – at 4°C, 2 – at 20°C, 3 – at 37°C).

It was proposed initially to block aldehyde groups of polymeric microspheres with amino groups of glycine, which was used as a spacer, and then

conduct a covalent interaction between the carboxyl groups of glycine and amino groups of thyroglobulin (Fig. 6).

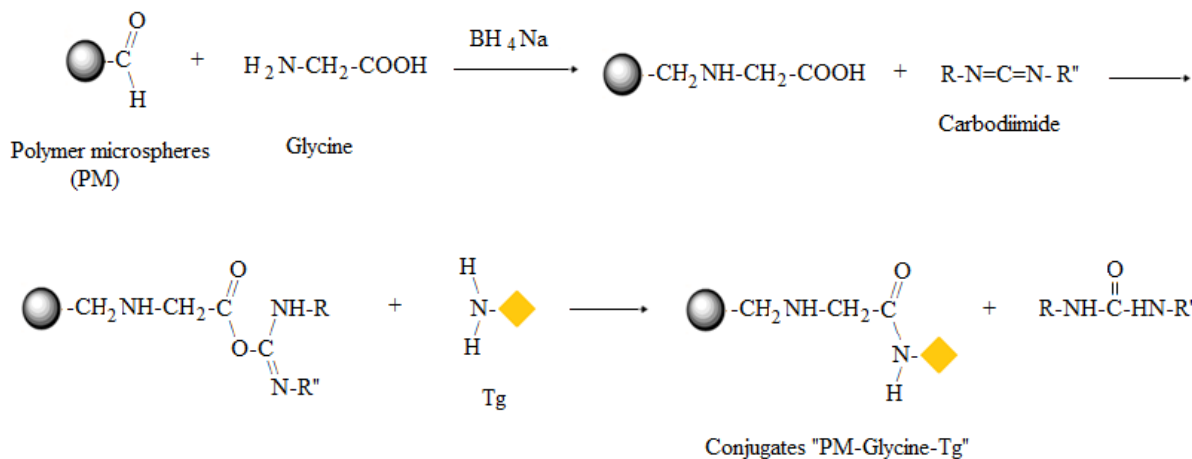


Fig. 6. Scheme of interaction between aldehyde groups contained on the surface of polymeric microspheres and amino groups of glycine with subsequent activation of its carboxyl groups by carbodiimide, and accession of the amino groups of thyroglobulin.

Immobilization of glycine on the surface of polymer microspheres was performed from hydrochloric acid solution of glycine, taken in the concentration range of 0.1–1.0 M at different pH values from 3.0 to 5.0.

Fig. 7 shows the change in the concentration of aldehyde groups on the surface of polymer microspheres on incubation time of polymeric microspheres in a solution of glycine.

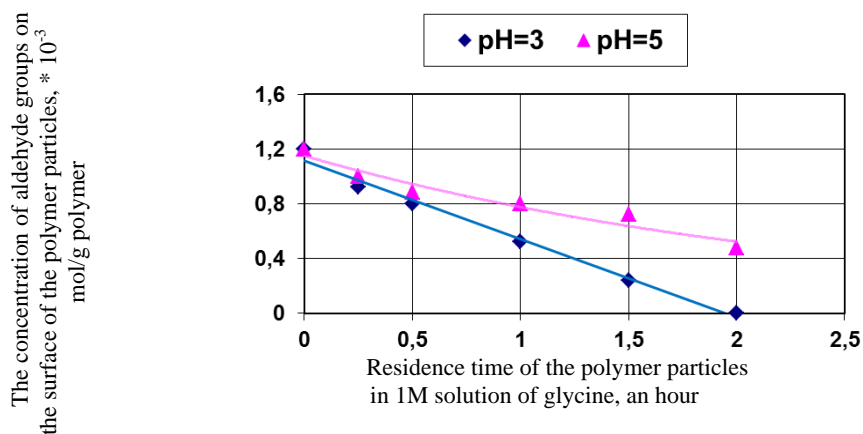


Fig. 7. Changing of the number of aldehyde groups on the surface of polymeric microspheres on the time of immersion in a solution of 1 M glycine.

From the data presented in Fig.7 we see that after exposure of the suspension for 1 hour at 37°C the concentration of aldehyde groups decreased 2 times, and when after exposing polymeric microspheres in a solution of glycine for 2 hours there is a complete blockage of glycine.

Carboxyl groups of glycine on the surface of polymer microspheres, were activated by carbodiimide (N-ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) and attached amino groups of thyroglobulin to them to form peptide bond. In this case, the amount of spent thyroglobulin was 8% of its original amount (500 µg/mL).

Created diagnostic test-systems "PM-glycine-

TG", using a spacer-glycine, provided clear differences in testing serum samples with high 400-1700 IU/mL (titer RLA - 1:640 and >), an average of 100-400 IU/mL (titer RLA - 1:80-1:640) and a low of 20-100 IU/mL (titer RLA - 1:10-1:80) content of autoantibodies to thyroglobulin.

For the assessment of the sensitivity of test systems "PM-glycine-TG", a comparative analysis of the detection of autoantibodies to thyroglobulin by the RLA and the traditional methods of testing - enzyme immunoassay (ELISA), hemagglutination (using red blood cells) (IHA).

Table 3 presents the results of detection of autoantibodies to thyroglobulin RLA different methods of analysis, ELISA and IHA.

Table 3. The identification of autoantibodies to thyroglobulin methods RLA, ELISA and IHA

Group surveyed	Number of sera tested	The range of detection of autoantibodies to thyroglobulin by RLA, IU/mL	Number of sera matched with data RLA	
			according to ELISA	according to IHA
Donors	30	10–30	28	29
	10	30–100	9	10
Patients with autoimmune thyroid disease	30	100–400	27	28
	20	400–1000	19	19
	10	1000–1700	9	10
Percentage of matches			92%	96%

Note: for a negative result in RLA adopted titer autoantibodies thyroglobulin equal 1:10.

Agreement of the results to identify autoantibodies to thyroglobulin by RLA and by ELISA or IHA noted in 92% and 96%, respectively. Differences are associated with both initial properties of used thyroglobulin from different manufacturers (the firm "Alcor-BIO" or obtained from Mechnikov Institute of Vaccines and Sera), and with the characteristics of the antigenic structure of thyroglobulin after its immobilization on a solid phase polymer plates (ELISA), or on the surface of biological media – erythrocyte (IHA) [15].

The above results led to the establishment of low-waste technology for the test of the "PM-glycine-TG" with the use of polymer microspheres and thyroglobulin, meeting the requirements of their use in modern clinical and diagnostic

laboratories in the identification of auto-antibodies to thyroglobulin thyroid cancer (see Report 2).

Conclusion

A new experimental technique for obtaining diagnostic test systems is introduced based on conjugates "polymer microsphere-bioligand" for rapid diagnosis of autoantibodies to the modified protein on example of thyroglobulin, which consists of preliminary blocking of aldehyde groups of polymer microspheres by glycine amine groups, and then of the covalent interaction between carboxyl group of glycine and the amino groups of thyroglobulin. This way of creating test systems has enhanced the sensitivity of the reaction of latex agglutination (RLA) with extension of the boundaries of titer.

REFERENCES:

1. Volpe R. Autoimmune thyroid disease // Thyroid diseases: transl. from English. M., 2000. czsP. 140–172.
2. Grandparents I.I., Troshina E.A., Antonov S.S. [et al.] Autoimmune diseases of the thyroid gland: Facts // Probl. Endokrinol. 2002. № 2. P. 7–12.
3. Gentile F., Conte M., Formisana S. Thyroglobulin as an autoantigen: What can we learn about immunopathogenicity from the correlation of antigenic properties with protein structure // Immunology. 2004. V. 112. P. 13–25.
4. Yalow R.S. Radioimmunoassay // Annu Rev. Biophys. Bioeng. 1980. V. 9. P. 327.

5. Egorov A.M., Osipov A.P., Dzantiev B.B., Gavrilova E.M. Theory and practice of immunoassay. – M: Higher School, 1991.
6. Wennig R., Moeller M.R., Haguenoer J.M. [et al.] Development and evaluation of immunochromatographic rapid tests for screening of cannabinoids, cocaine, and opiates in urine // *J. Anal. Toxicol.* 1998. V. 22. P. 148–155.
7. Gritskova I.A., Prokopov N.I., Stanishevsky Ya.M. Bioassay system based on polymeric microspheres // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2006. V. 1. № 2. P. 5–20.
8. Lucas L.J., Han J.-H., Chesler J., Yoon J.-Y. Latex immunoagglutination assay for a vasculitis marker in a microfluidic device using static light scattering detection // *Biosensors & Bioelectronics*. 2007. V. 22. P. 2216–2222.
9. Abdoel T.H., Smits H.L. Rapid latex agglutination test for the serodiagnosis of human brucellosis // *Diagnostic Microbiology & Infectious Disease*. 2007. V. 57. P. 123–128.
10. Lines R.V. Measurement of particle size distribution by autocorrelation spectroscopy // *Int. Conf. "Polymer Latex II"*, London, 1985. P. 1–10.
11. Prokopov N.I. Synthesis of polymeric suspensions with a narrow particle size distribution by heterophase polymerization : Doctoral Thesis, Chem. Science. – M., 1999.
12. *The Journal of Biological Chemistry*. 1952. V.193. P. 265–275.
13. Synthetic latex SKS-65 GM (GOST10564-75) // Specifications. M: PKI Publishers "Standards", 1999.
14. Pinevich A.A. The study of the antigenic determinants of thyroglobulin humans and animals with monoclonal antibodies : Thesis Ph.D. Biol. Science. – St. Petersburg, 2007.
15. Stanishevskiy Ya. Creating a diagnostic test systems "polymer microsphere-bioligands" biomedical applications : Doctoral Thesis, Chem. Science. Moscow, 2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

* Ю.А. Трегер, генеральный директор, ** Л.И. Трусов, генеральный директор,
* В.Н. Розанов, заведующий сектором, И.С. Силина, аспирант,
* О.П. Мурашова, с.н.с., * В.Я. Яськова, зам. генерального директора,
Л.Г. Брук, заведующий кафедрой

кафедра Общей химической технологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, 119571 Россия

** Ассоциация передовых комплексных технологий «АСПЕКТ», Москва, 119571 Россия

e-mail: yurytreger@gmail.com

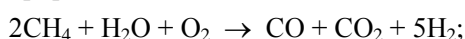
Процесс окислительного хлорирования метана, проводимый в проточном реакторе, изучался в интервале температур 370–400°C при давлении 1–9 ата. В качестве катализатора использовалась смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0.3, нанесенная на пористый носитель. Процесс изучался в избытке метана при соотношении реагентов $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2$, равном 12:2:1 и 13.5:1:0.5.

Ключевые слова: окислительное хлорирование, метан, процесс под давлением, хлористый метил, хлорметаны, селективность.

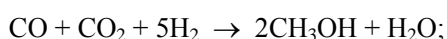
Низшие олефины – этилен и пропилен – являются одними из наиболее крупнотоннажных сырьевых продуктов в химической и нефтехимической промышленности, потребность в которых стабильно возрастает. В этих условиях важной является возможность использования для их получения природного газа.

В настоящее время перспективным считается трехстадийный процесс получения олефинов через промежуточный синтез метанола. Цепочка превращения природного газа в этилен через метанол выглядит следующим образом:

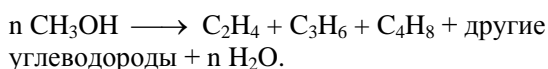
паровая и/или парокислородная конверсия природного газа



синтез метанола



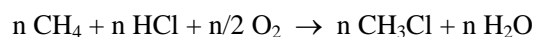
превращение метанола в олефины



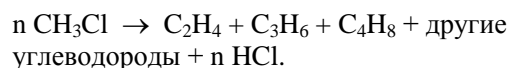
Процесс превращения метанола в олефины (МТО) с высоким выходом этилена и пропилена на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 разработан совместно двумя фирмами из США и Норвегии («UOP» и «Norsk Hydro») [1], а в Китае процессы МТО из угля уже реализованы в промышленном масштабе.

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила вызывает значительный интерес благодаря возможности его получения из метана при умеренных температурах и давлении в одну стадию. Синтез легких олефинов из хлористого метила протекает на аналогичных катализаторах, в похожих условиях и с близкими показателями, что и из метанола. Цепочка превращения природного газа в олефины через хлористый метил (МХТО) состоит из:

получения хлористого метила оксихлорированием метана:



и превращения хлористого метила в олефины:



Если хлористый водород, образующийся на стадии пиролиза хлористого метила, полностью возвращать на стадию его получения, то производство олефинов становится сбалансированным по хлору. Метод получения жидкого топлива через стадию оксихлорирования метана, по данным американских авторов [2], является более выгодным по сравнению с другими.

Кинетическое исследование процесса каталитического пиролиза хлористого метила на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 было проведено в работе [3].

Кинетика реакции оксихлорирования метана была исследована в безградиентном реакторе с вибровзвешенным слоем катализатора при 603–693К и атмосферном давлении [4]. В качестве катализатора процесса была выбрана смесь хлоридов меди, калия и лантана в мольном соотношении 1:1:0.3, нанесенная на инертный носитель с удельной поверхностью 2–30 м²/г. Весь обогреваемый объем реактора был загружен катализатором, так как наличие свободного объема над слоем катализатора приводит к дополнительному превращению метана за счет гомогенного хлорирования.

Скорость расходования метана в процессе оксихлорирования метана описывается уравнением с порядком по метану 0.75, нулевым порядком по хлористому водороду и близким к нулевому порядком по кислороду. Энергия активации реакции составляет 130 кДж/моль.

При отработке процесса оксихлорирования метана на опытной установке было обнаружено, что в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора с увеличением диаметра реактора значительно возрастает образование продуктов глубокого окисления – CO и CO₂ из-за обратного перемешивания в слое катализатора. Недостатком трубчатого реактора являлось использование в качестве материала дорогого хромоникелевого сплава ХН78Т.

С учетом полученных результатов был разработан полочный адиабатический реактор диаметром 800 мм, изготавливаемый из углеродистой стали и футерованный изнутри [5]. Для съема тепла реакции используется избыток метана, обеспечивающий и взрывобезопасность процесса. Для управления процессом кислород подается на каждую полку с катализатором. Это не только уменьшает степень глубокого окисления метана до оксидов углерода, но и увеличивает селективность по целевому продукту – хлористому метилу в сумме хлорметанов.

Большой избыток метана в процессе оксихлорирования значительно увеличивал габариты реактора. Для уменьшения размеров реактора было решено проводить процесс оксихлорирования метана под давлением до 10 ата.

В литературе нам удалось найти только одну работу [6] по влиянию давления на процесс оксихлорирования метана. Процесс проводился в трубке диаметром 12.7 мм, загруженной 0.5–2 г катализатора, содержащего 41.7% CuCl, 11.5% KCl, 9.4% LaCl₃ на силикагеле. Частицы катализатора 80/200 меш разбавлены стеклянными бусинками (15 г) размером 60 меш. В этой работе при увеличении давления в реакторе от 130 до 930 кПа (примерно в 7 раз) скорость превращения метана, определенная количеством молекул метана, превращенных на одном атоме поверхности катализатора в секунду, увеличивалась только в 3.4 раза. Однако скорость подачи исходной смеси при давлении 930 кПа была только примерно в 4 раза выше, чем при давлении 130 кПа. Таким образом, скорость превращения метана увеличивалась с ростом нагрузки в степени 0.88. При таком увеличении давления, селективность по хлористому метилу уменьшалась с 95 до 92%, селективность по диоксиду углерода увеличивалась с 2 до 6%, а монооксид углерода не был обнаружен.

Теоретическое исследование кинетики хлорирования метана при повышенных давлениях [7] в реакторе идеального смешения показало, что порядки реакции по хлору и метану равны, соответственно, 1.5 и 0, а время достижения конверсии хлора 0.995 при увеличении давления в n раз может быть уменьшено только в $n^{0.5}$ раз и, соответственно, уменьшен объем реактора.

Целью данной работы являлось определение возможностей увеличения производительности

реактора оксихлорирования метана за счет повышения давления и влияние давления на селективность процесса как в отношении выхода целевого продукта – хлористого метила, так и в отношении образования продуктов глубокого окисления до оксидов углерода. Учитывая сложность протекающих реакций с образованием суммы различных продуктов, влияние давления на процесс оксихлорирования метана необходимо было определить экспериментально.

Экспериментальная часть

Эксперименты по оксихлорированию метана под давлением проводились в проточном реакторе, изготовленном из хромоникелевого сплава, на катализаторе, представляющем собой смесь хлоридов меди, калия и лантана, нанесенных на пористый носитель. Реактор состоит из реакционной трубки, снабженной гильзой для термопары (температура процесса поддерживается 8-ми-канальным измерителем – регулятором ТРМ-Р). Катализатор загружался в реактор на слой фарфоровой насадки высотой 10 мм. Высота слоя катализатора ~50 мм (~14 см³). На катализатор загружался слой фарфоровой насадки высотой до 50 мм для нагрева исходной газовой смеси до температуры реакции в токе азота. Реакционные газы – азот, хлористый водород, кислород и метан – подавались в реактор с помощью регуляторов расхода РРГ. Выходящий из реактора реакционный газ проходил через склянку Дрекселя, заполненную 10%-ным раствором KI, для поглощения проскоков хлора и хлористого водорода. Состав реакционных газов после поглощения хлора и хлористого водорода определялся хроматографически.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены данные по влиянию давления на показатели процесса оксихлорирования метана при температуре 400°C и объемном соотношении исходных реагентов CH₄:HCl:O₂ = 12:2:1. Объемная скорость подачи исходной смеси 900, 5400 и 8100 л/л Кт·ч соответствовала давлению в реакторе 1, 6 и 9 ата.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением давления и объемной скорости подачи реагентов конверсии хлористого водорода, метана и кислорода снижаются. Селективность образования продуктов горения (CO+CO₂) увеличивается, а селективность по хлорметанам уменьшается с увеличением давления и нагрузки на катализатор не столь значительно. То же можно сказать и о селективности образования хлористого метила в смеси с другими хлорметанами (метилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод), которая снижается от 85.5 при 1 ата до 84.4 при 9 ата.

Таблица 1. Влияние давления на процесс оксихлорирования метана*

Давление, ата	Производительность по CH_3Cl , г/мл КТ·ч	Конверсия реагентов, %			Селективность, %			Суммарная подача реагентов, ч ⁻¹
		HCl	CH_4	O_2	CO и CO_2	Хлор-метаны	CH_3Cl	
1	0.11	86.71	19.79	95.91	8.52	91.48	85.50	900
6	0.51	82.91	15.94	82.59	9.15	90.85	84.61	5400

*Температура 400 °С, соотношение $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 12:2:1$. Время контакта в рабочих условиях – 1.8 с.

Производительность же по целевому продукту – хлористому метилу – в г/мл КТ·ч – увеличивается (рис. 1) пропорционально общему давлению (или парциальному давлению метана,

которое составляет 80% от общего давления) в степени 0.86 при давлении 6 ата и в степени 0.82 при давлении 9 ата.

Зависимость производительности ХМ от давления, г/мл КТ·ч

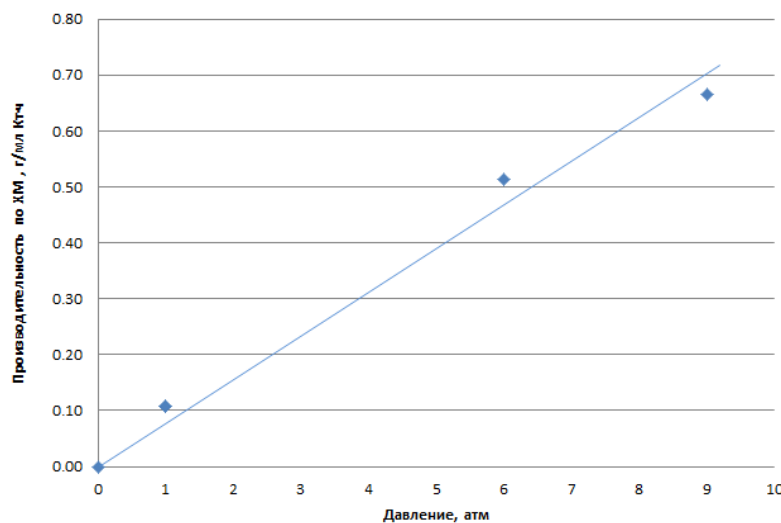


Рис. 1. Зависимость производительности по хлористому метилу от давления при температуре 400°С.

В табл. 2 приведены данные по влиянию температуры на показатели процесса оксихлорирования метана при давлении 9 ата, объем-

ном соотношении исходных реагентов $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 13.5:1:0.5$ и объемной скорости 8100 л/л КТ·ч.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс оксихлорирования метана*

Температура, °С	Производительность по CH_3Cl , г/мл КТ·ч	Конверсия реагентов, %			Селективность, %		
		HCl	CH_4	O_2	CO и CO_2	Хлор-метаны	CH_3Cl
400	0.49	82.29	11.58	90.51	5.89	94.11	91.19
385	0.44	78.36	9.99	79.30	4.92	95.08	91.70

*Давление 9 ата, соотношение $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2 = 12:2:1$, суммарная подача 8100 л/л КТ·ч.

С уменьшением температуры от 400 до 370°С существенно падают конверсии хлористого водорода и кислорода, а метана – незначительно вследствие большого его избытка. При этом в 1.6 раза снижается образование оксидов углерода, а селективность процесса по хлористому метилу возрастает с 91.2 до 92.1.

Следует отметить значительное повышение селективности процесса оксихлорирования метана по целевому продукту – хлористому метилу – с 84 до 91% за счет изменения соотношения метана к сумме хлористого водорода и кислорода (от 12 к 3 до 13.5 к 1.5).

Выводы

Экспериментально показана возможность увеличения производительности реактора оксихлорирования метана за счет повышения давления с коэффициентом пропорциональности $\sim P^{0.85}$. Найдено, что увеличение селективности процесса оксихлорирования метана по целевому продукту – хлористому метилу – (более 90%) достигается повышением соотношения метана к сумме хлористого водорода и кислорода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chen J.Q., Vora B.V. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP / Hydro MTO process // 7th Natural Gas Conversion Symp. Dalian, China, June 6–10, 2004. Abs. 1-01-071.
2. Fox J.M., Chen T.P., Degen B.D. An evaluation of direct methane conversion processes // Chem. Eng. Prog. 1990. V. 86. P. 42–50.
3. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А., Мурашова О.П., Дасаева Г.С. Получение этилена и пропилена каталитическим пиролизом хлористого метила // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14–18.
4. Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Кернерман В.А. Светланов Е.Б., Трушечкина М.А., Трегер Ю.А. Исследование кинетики реакции оксихлорирования метана в реакторе с вибровзвешенным слоем катализатора // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. Вып. 1. С. 148–154.
5. Розанов В.Н. Опытная проверка процесса окислительного хлорирования метана в действующем производстве хлорметанов // Хим. пром. 1996. № 6. С. 351–356.
6. McDonald M.A., Zarochak M.F., Graham W.J. Effects of pressure on the oxyhydrochlorination of methane // Chem. Eng. Science. 1994. V. 49. № 24A. P. 4627–4637.
7. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Розанов В.Н., Трегер Ю.А. Химическая переработка природного газа. Кинетика получения хлороформа при повышенных давлениях / Сб. тезисов III Рос. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, 27–30 октября 2009. Ч. I. С. 278.

STUDY ON METHANE OXYDATIVE CHLORINATION PROCESS UNDER PRESSURE

***Yu.A. Treger[®], **L.I. Trusov, *V.N. Rozanov, I.S. Silina,
*O.P. Murashova, *V.Ya. Yaskova, L.G. Bruk**

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

** R&D Engineering Centre «Sintez», Moscow, 119571 Russia*

***Association for Advanced Technologies «ASPECT», Moscow, 119571 Russia*

[®]Corresponding author e-mail: yurytreger@gmail.com

The process of the oxidative chlorination of methane carried out in a flow reactor was investigated in the temperature range of 370–400°C under a pressure of 1–9 ata. The catalyst is a mixture of copper chloride, potassium chloride and lanthanum chloride on a porous support. The molar ratio $\text{CuCl}_2:\text{KCl}:\text{LaCl}_3$ is 1:1:0.3. The process was studied in an excess of methane at the reactants ratio $\text{CH}_4:\text{HCl}:\text{O}_2$ 12:2:1 and 13.5:1:0.5.

It was shown experimentally that the productivity of the methane oxychlorination reactor increases proportionally to pressure in the degree ~ 0.85. It was found that an increase in the selectivity of the methane oxychlorination process to the desired product – methyl chloride – (more than 90%) is achieved by increasing the ratio of methane to the sum of hydrogen chloride and oxygen.

Key words: *oxidative chlorination, methane, process under the pressure, methyl chloride, chloromethanes, selectivity.*

ПИРОЛИЗ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ SAPO-34/Al₂O₃ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОГО СЛОЯ И В РЕЖИМЕ ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ

*Ю.А. Трегер, генеральный директор, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,

*Г.С. Дасаева, старший научный сотрудник, С.В. Соколова, аспирант,

**И.И. Иванова, профессор, **Е.Е. Князева, заведующий лабораторией,

*В.Я. Яськова, зам. генерального директора

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, 119571 Россия

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

Москва, 119991 Россия

e-mail: yurytreger@gmail.com

Исследован процесс пиролиза хлористого метила с использованием силикоалюмофосфатного катализатора, гранулированного с оксидом алюминия, содержание которого варьируется в диапазоне 40–60% мас. Синтезированный катализатор SAPO-34/Al₂O₃ в массовом соотношении 60:40 выполнен в виде таблеток для работы в стационарном слое, а также в микросферическом виде для режима псевдооживления. Определены основные физико-химические свойства тестируемых катализаторов. Проведено сравнение поведения синтезированных катализаторов в процессе пиролиза хлористого метила в условиях стационарного слоя и псевдооживления. Процесс каталитического пиролиза хлористого метила исследован при T=425–450°C, скорости массовой нагрузки хлористого метила 0.8–4.8 ч⁻¹ на микросферическом катализаторе в режиме псевдооживления. Определены основные технологические параметры проведения процесса, обеспечивающие конверсию хлористого метила не ниже 70% и селективность образования этилена не ниже 45%.

Ключевые слова: низшие олефины, этилен, катализатор SAPO, селективность образования, метил хлористый, конверсия.

Введение

Настоящая работа является продолжением исследований, выполняемых в рамках разработки технологии получения низших олефинов из хлористого метила посредством его каталитического пиролиза.

Предлагаемый процесс рассматривается как одна из стадий в производстве полимерной продукции путем химической переработки природного газа через промежуточное образование хлористого метила:

метан → хлористый метил → олефины →
→ полиолефины.

Данный способ переработки природного газа позволяет не только расширить сырьевую базу для производства ценных мономеров, но и обеспечивает комплексный подход для использования получаемых сопутствующих продуктов. Образующийся на этапе пиролиза хлористый водород возвращается в процесс на стадию окислительного хлорирования метана с получением исходного хлористого метила.

Результаты ранее проведенных в НИИЦ «Синтез» испытаний показывают, что каталитический пиролиз хлористого метила позволяет получать низшие олефины, в том числе этилен с селективностью образования ~40–45 %, при этом конверсия хлористого метила составляет ~80–70%. Тестирования проводились на стационарном слое силикоалюмофосфатного катали-

затора, представляющем собой чистую фазу – SAPO-34, спрессованную в таблетки [1].

При промышленной реализации предлагаемого способа получения низших олефинов рекомендуется использовать реактор каталитического крекинга – флюид для проведения процесса каталитического пиролиза хлористого метила. Катализаторы, эксплуатирующиеся в условиях режима псевдооживления, обычно выполняются в виде микросферических частиц. Такие катализаторы обладают высокой активностью и характеризуются механической устойчивостью к истиранию [2].

Целью настоящего исследования является тестирование в условиях пиролиза хлористого метила микросферического катализатора на основе SAPO-34 в режиме псевдооживления.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Изучение влияния количества связующего компонента, входящего в состав силикоалюмофосфатных катализаторов, на процесс пиролиза хлористого метила проводилось с использованием стационарного слоя катализатора. Для этой серии экспериментов были синтезированы следующие образцы силикоалюмофосфатов: SAPO-34 – чистая фаза и SAPO-34, гранулированный с оксидом алюминия, взятым в качестве связующего. Включение в состав связующего компонента придает катализатору необходимую

устойчивость к истиранию. Содержание Al_2O_3 варьировалось в диапазоне 40–60% мас. Катализаторы изготовлены в виде таблеток диаметром

2–3 мм. Физико-химические свойства синтезированных катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных силикоалюмофосфатных катализаторов

Показатель	Ед. изм.	SAPO-34	SAPO-34 – 60% Al_2O_3 – 40%	SAPO-34– 40% Al_2O_3 – 60%
		Измеренное значение		
Содержание фазы шабазита	%	100	60	40
Содержание связующего	% мас.	–	40	60
Площадь поверхности	m^2/g	600	520	400
Объем пор	cm^3/g	0.30	0.32	0.33
Концентрация кислотных центров	мкмоль/г	1850	1120	790
Доля слабых кислотных центров	%	38	–	40
Доля кислотных центров средней силы	%	62	–	60

Для проведения процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдоожижения был синтезирован SAPO-34, гранулированный со связующим в виде микросферических частиц размером 60–120 мкм. Методика приготовления микросферического катализатора состояла из нескольких стадий:

- синтез кристаллического силикоалюмофосфата SAPO-34 гидротермальным способом;
- механическое смешение готового кристаллического SAPO-34 с оксидом алюминия;
- формование микросферического катализатора на лабораторной распылительной сушилке;
- выделение целевой фракции микросферического катализатора из продуктов распылительного высушивания;
- прокаливание готового катализатора с целью удаления структурообразователя – гидроксида тетраэтиламмония.

Методика проведения эксперимента

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила изучался как с использованием стационарного слоя катализатора на основе SAPO-34, так и в режиме псевдоожижения. В качестве реактора применялась кварцевая трубка, снабженная гильзой для термопары и электрообмоткой для обогрева. Внутренний диаметр реактора составлял 22 мм. При проведении эксперимента с использованием стационарного слоя катализатора загрузка реактора осуществлялась в следующей последовательности:

- фарфоровая насадка с диаметром 3 мм;
- катализатор – таблетированный с диаметром 2–3 мм;
- фарфоровая насадка с диаметром 3 мм.

Объем катализатора стационарного слоя составляет 4.5 см^3 .

При осуществлении опытов в режиме

псевдоожижения объем загружаемого катализатора варьировался в пределах $15\text{--}40\text{ см}^3$.

Процесс пиролиза хлористого метила проводился в интервале температур $425\text{--}450^\circ\text{C}$, при атмосферном давлении и массовой скорости нагрузки хлористого метила в диапазоне $0.83\text{--}4.84\text{ ч}^{-1}$. Реактор выводился на температурный режим в токе азота. Хлористый метил подавался в реактор без инертного разбавителя.

Основными продуктами процесса являлись олефины $C_2\text{--}C_4$, наблюдалось также образование алканов $C_1\text{--}C_5$. Состав продуктов реакции определялся хроматографическим анализом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Отбор реакционной смеси производился каждые 30 мин с начала опыта. В течение эксперимента наблюдалась дезактивация катализатора пиролиза хлористого метила, в результате которой конверсия исходного сырья снижалась в зависимости от продолжительности опыта. Конверсия хлористого метила, а также селективность образования этилена, определенные по прошествии 30 мин с начала опыта, принимались в качестве первоначальных или стартовых значений.

Результаты и их обсуждение

За критерии оценки эффективности процесса приняты активность катализатора и его стабильность, а также селективность образования этилена. В качестве оценки активности катализатора выбрана конверсия хлористого метила. Показатель стабильности активности катализатора характеризуется степенью дезактивации (D), которая рассчитывается согласно формуле:

$$D = \frac{(X_{30} - X_{120})}{X_{30}} \cdot 100\%$$

где X_{30} и X_{120} – конверсия хлористого метила,

наблюдаемая по прошествии 30 и 120 мин соответственно.

Селективность образования этилена/метана рассчитывается согласно формуле:

$$S_i = \frac{S_i \cdot K}{\sum S_i \cdot K_i} \cdot 100\%$$

где: S_i – площадь пика i -го компонента на хроматограмме (детектор ПИД), где i = от 1 до k , мм^2 ;

K_i – относительный калибровочный коэффициент i -го компонента на хроматограмме (детектор ПИД), где i = от 1 до k .

$\sum S_i \cdot K_i$ – сумма площадей всех пиков на хроматограмме, умноженных на соответствующие коэффициенты.

Результаты опытной проверки влияния количества связующего компонента в силикоалюмофосфатном катализаторе на конверсию хлористого метила и селективность образования этилена представлены на рис. 1 и 2.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что повышение содержания Al_2O_3 приводит к падению активности катализатора. Увеличение количества связующего до 60% мас. снижает первоначальную конверсию хлористого метила на 20% по сравнению с данными, полученными на чистой фазе.

В то же время повышенное содержание связующего не оказывает существенного влияния на селективность образования этилена (рис. 2).

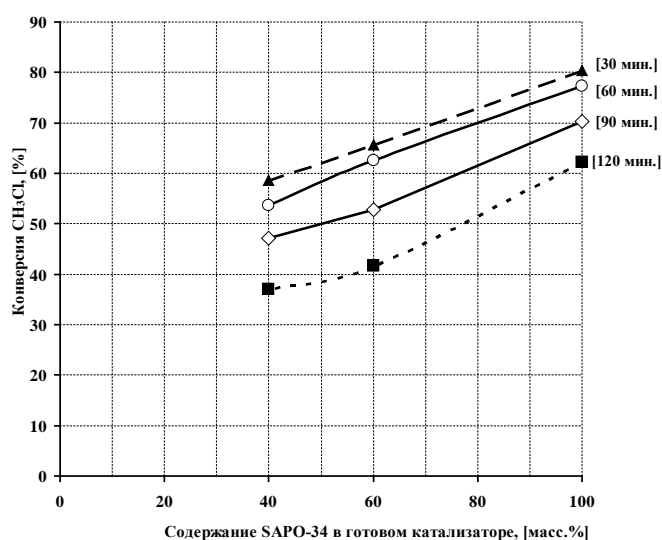


Рис. 1. Изменение конверсии CH_3Cl в зависимости от содержания связующего Al_2O_3 в силикоалюмофосфатных катализаторах (SAPO-34). Температура 425°C , массовая скорость загрузки хлористого метила 3.8 ч^{-1} .

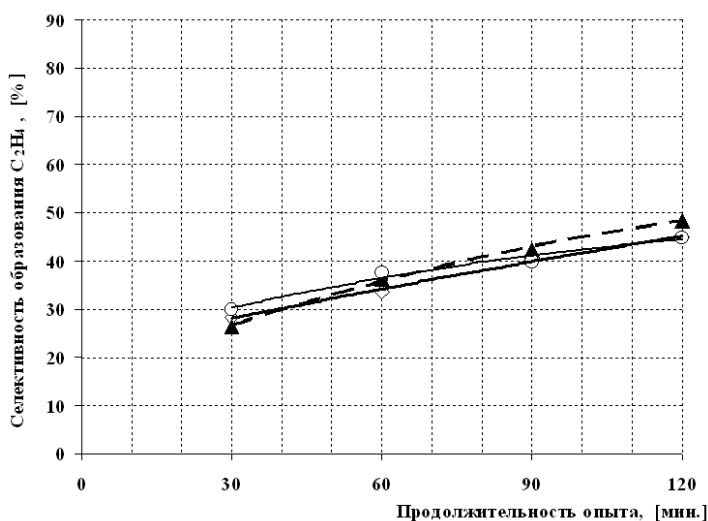


Рис. 2. Динамика изменения селективности образования C_2H_4 в течение опыта (температура 425°C , массовая скорость загрузки хлористого метила 3.8 ч^{-1}) на силикоалюмофосфатных катализаторах:

—◇— - SAPO-34 – чистая фаза; —▲— - SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40); —○— - SAPO-34/ Al_2O_3 (40/60).

Введение связующего в состав силикаалюмофосфатного катализатора приводит к уменьшению содержания SAPO-34 – чистой фазы, что отрицательно сказывается на его активности. Из литературных данных известно, что активность силикоалюмофосфатов SAPO связана с их кислотностью [3–5]. Снижение содержания SAPO-34 – чистой фазы в катализаторе, несомненно, должно сказываться на его кислотности. Изучение кислотных свойств образцов SAPO-34 и SAPO-34/Al₂O₃ проводилось с использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃).

Грануляция SAPO-34 со связующим не оказывает заметного влияния на качественный состав кислотных центров (табл. 1). Представленные на рис. 3 спектры ТПД характеризуются наличием двух максимумов. Присутствующие на спектрах силикоалюмофосфатов два максимума соответствуют двум типам кислотных центров – слабым центрам с максимумом термодесорбции около 190°С и центрам средней силы с максимумом 420°С. Положения максимумов, определяющих силу кислотных центров на обоих спектрах, существенно не различаются. Спектры ТПД силикоалюмофосфатов отличаются друг от друга по площади под кривой ТПД, определяющей концентрацию кислотных центров. Так, например, концентрация кислотных центров для образца SAPO-34 составляет 1850 мкмоль/г, тогда как для образца SAPO-34/Al₂O₃ – 790 мкмоль/г, что более чем в 2 раза меньше. Грануляция SAPO-34 с Al₂O₃ приводит к снижению концентрации кислотных центров, что способствует значительной потере каталитической активности, наблюдаемой в проведенных экспериментальных исследованиях.

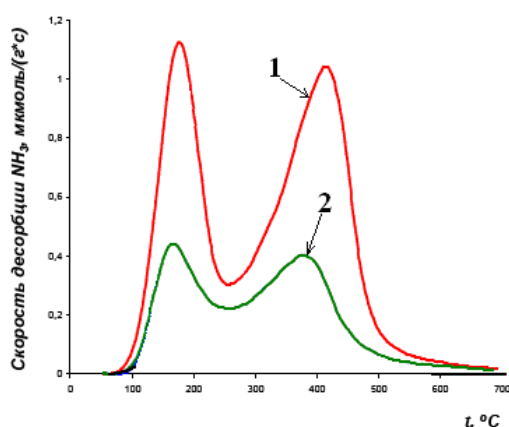


Рис. 3. Спектры ТПД силикоалюмофосфатов:

1 – SAPO-34; **2** – SAPO-34/Al₂O₃ (40/60).

Исследования процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдооживления проводились с использованием микросферического катализатора следующего состава: SAPO-34 – 60% мас.; Al₂O₃ – 40% мас.

Физико-химические свойства микросферического катализатора SAPO-34/Al₂O₃ (60/40), представленные в табл. 2, удовлетворительно совпадают с физико-химическими характеристикам гранулированного SAPO-34/Al₂O₃ (60/40) (см. табл. 1).

Таблица 2. Физико-химические свойства микросферического катализатора SAPO-34/Al₂O₃ (60/40)

Показатель	Ед. изм.	Значение
Содержание кристаллического силикоалюмофосфата со структурой SAPO-34	% мас.	60
Содержание связующего	% мас.	40
Площадь поверхности	м ² /г	530
Объем пор	см ³ /г	0.33
Концентрация кислотных центров	мкмоль/г	1115

Была проведена серия опытов с использованием гранулированного и микросферического катализатора SAPO-34/Al₂O₃ в процессе пиролиза хлористого метила (табл. 3). Оба тестируемых образца имели один и тот же состав и практически одинаковые физико-химические характеристики, поэтому предполагалось, что они должны проявлять идентичность в поведении вне зависимости от способа осуществления процесса пиролиза хлористого метила: стационарный слой катализатора или режим псевдооживления.

Процесс пиролиза хлористого метила, осуществляемый в режиме псевдооживления, протекает с некоторым увеличением конверсии хлористого метила (табл. 3). В то же время практически одинаковые величины степени дезактивации (на микросферическом катализаторе 36.8%, на стационарном слое катализатора 36.6%) указывают на сходство в закономерностях их дезактивации. Наблюдаемое повышение конверсии хлористого метила при осуществлении процесса пиролиза в режиме псевдооживления может быть связано с более интенсивным тепло-массообменом [6]. В условиях псевдооживления на микросферическом катализаторе селективность образования этилена достигает значений, полученных при использовании стационарного слоя катализатора. Зависимость изменения селективности образования этилена от продолжительности опыта имеет тот же самый вид, что и полученный на стационарном слое (см. табл. 3). Влияние массовой скорости загрузки хлористого метила на показатели процесса в режиме псевдооживления было изучено в интервале 0.83–4.84 ч⁻¹. Результаты экспериментальных испытаний представлены в виде графических зависимостей конверсии хлористого метила от продолжительности опыта при разных массовых нагрузках на катализатор (рис. 4).

Таблица 3. Сравнение основных показателей процесса пиролиза хлористого метила, полученных на стационарном слое катализатора и в режиме псевдооживления (температура 425 °С, массовая скорость загрузки хлористого метила 3.8 ч⁻¹)

Время опыта, мин	SAPO-34/Al ₂ O ₃ (60/40) стационарный слой	SAPO-34/Al ₂ O ₃ (60/40) режим псевдооживления
Селективность образования C ₂ H ₄ , %		
30	26.31	28.38
60	36.36	36.66
90	42.19	43.93
120	48.44	47.40
Конверсия CH ₃ Cl, %		
30	65.70	70.58
60	62.49	66.96
90	52.73	57.49
120	41.65	44.55

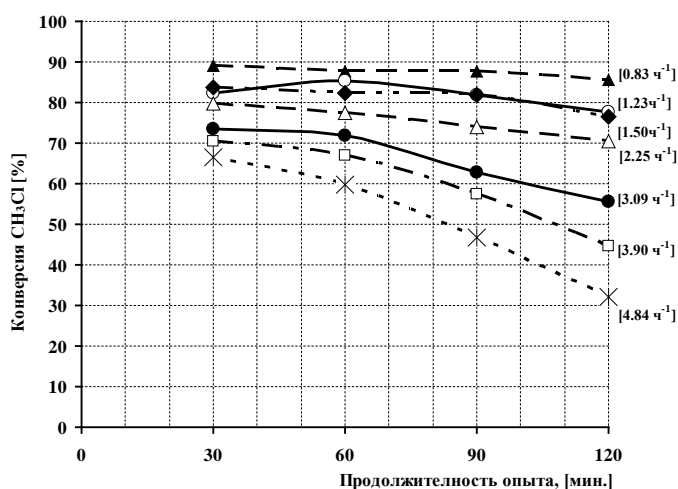


Рис. 4. Динамика изменения конверсии CH₃Cl на микросферическом катализаторе SAPO-34/Al₂O₃ (60/40) в зависимости от продолжительности опыта при разных массовых нагрузках хлористого метила (температура 425 °С).

Увеличение массовой нагрузки хлористого метила в исследуемом интервале приводит к падению активности катализатора. Так, например, стартовая конверсия хлористого метила уменьшается на 23% с увеличением нагрузки на катализатор в 5.8 раза. По прошествии 120 мин работы катализатора конверсия хлористого метила снижается уже на 53% при прочих равных условиях.

Существенно меняется и сам вид зависимости конверсии хлористого метила от продолжительности опыта (рис. 4). При малой нагрузке на катализатор конверсия хлористого метила почти стабильна (85.5–89.0%), тогда как при максимальной нагрузке 4.84 ч⁻¹ конверсия хлористого метила в течение опыта падает с 66.5 до 32.0%. Наблюдаемое резкое снижение конверсии хлористого метила, вероятнее всего, связано с более интенсивным образованием углеродсодержащих отложений при повышении массовой нагрузки хлористого метила.

С увеличением массовой нагрузки на катализатор первоначальная селективность образования этилена увеличивается с 12.4 до 28.0% (табл. 4). Установлено, что по истечении 120 мин работы

катализатора селективность образования этилена при малой нагрузке 0.83 ч⁻¹ составляет 26.1%, а при максимальной достигает 47%. В диапазоне массовой нагрузки на катализатор 2.25–4.84 ч⁻¹ селективность образования этилена становится относительно стабильной 43–47 % (табл. 4). Следует отметить, что при этом конверсия хлористого метила падает с 61 до 32%. Таким образом, проведение пиролиза при больших массовых нагрузках хлористого метила отличается малой эффективностью, поскольку приводит к перерасходу исходного сырья.

По-видимому, наиболее целесообразным является осуществление процесса пиролиза хлористого метила в интервале массовых нагрузок исходного сырья 2.0–3.0 ч⁻¹, когда достигается конверсия хлористого метила в пределах 50–70% и наблюдается селективность образования этилена 42–45 %.

Проведено исследование влияние температуры на процесс пиролиза хлористого метила на микросферическом катализаторе SAPO-34/Al₂O₃ (60/40) в режиме псевдооживления. Результаты опытов проиллюстрированы диаграммой и графиком (рис. 5 и 6).

Таблица 4. Динамика изменения селективности образования C_2H_4 на микросферическом катализаторе SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40) в зависимости от продолжительности опыта (температура $425^{\circ}C$) при разных массовых нагрузках хлористого метила, %

Время опыта, мин	Массовая нагрузка хлористого метила, $ч^{-1}$						
	0.83	1.23	1.5	2.25	3.09	3.90	4.84
30	12.42	14.95	17.24	22.53	25.85	28.38	28.03
60	16.08	21.64	23.38	30.84	35.19	36.66	37.76
90	21.68	29.28	31.41	37.20	40.07	43.93	44.38
120	26.17	33.51	35.68	42.55	45.10	47.40	47.80

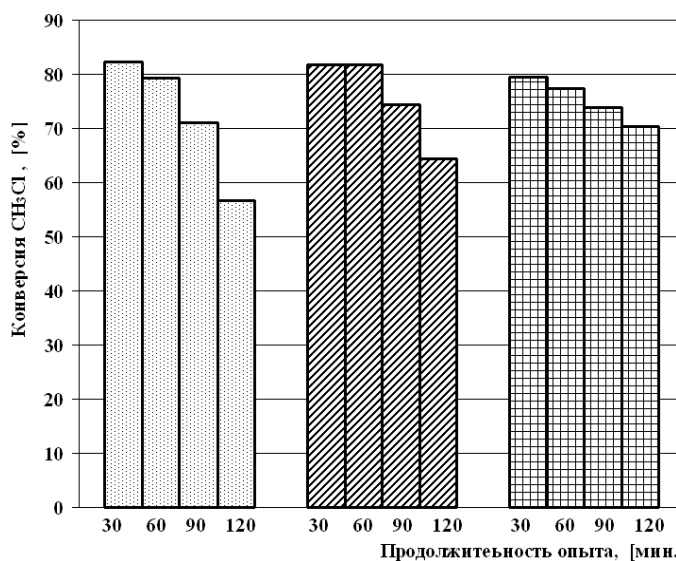


Рис. 5. Динамика изменения конверсии CH_3Cl на микросферическом катализаторе SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40) (массовая скорость нагрузки хлористого метила $2.25 ч^{-1}$) в зависимости от продолжительности опыта при различных температурах:
 □ – $450^{\circ}C$, ▨ – $435^{\circ}C$, ▩ – $425^{\circ}C$.

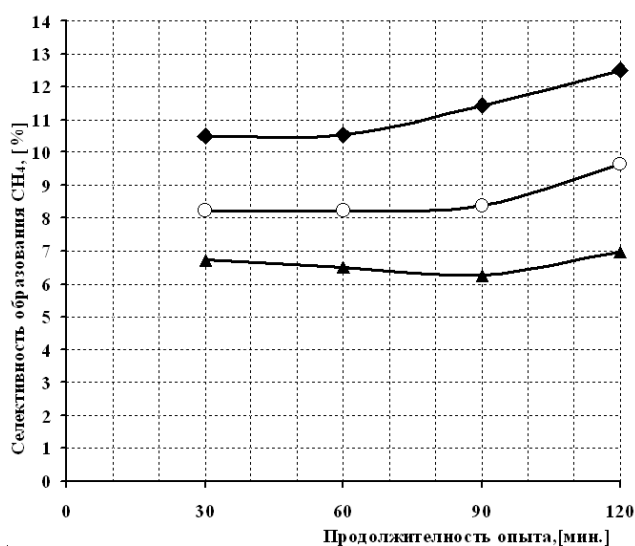


Рис. 6. Динамика изменения селективности образования CH_4 на микросферическом катализаторе SAPO-34/ Al_2O_3 (60/40) (массовая скорость нагрузки хлористого метила $2.25 ч^{-1}$) в зависимости от продолжительности опыта при различных температурах:
 ◆ – $450^{\circ}C$, ○ – $435^{\circ}C$, ▲ – $425^{\circ}C$.

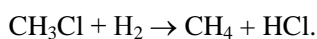
Установлено, что изменение температуры в интервале 425–450°C не оказывает существенного влияния на первоначальную конверсию хлористого метила, она сохраняется на уровне 79–82%. С повышением температуры до 450°C наблюдается резкое падение активности катализатора за 120 мин опыта, и степень дезактивации катализатора составляет ~31%, тогда как при температуре 425°C этот показатель равен ~12%.

Ярко выраженная дезактивация катализатора при 450°C объясняется ускорением реакций вторичных превращений промежуточных соединений в продукты уплотнения, что приводит в результате к увеличению количества углеродсодержащих отложений и, соответственно, к снижению активности катализатора [7].

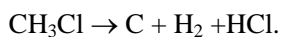
В выбранном интервале температур в течение опыта наблюдается повышение селективности образования этилена, которая составляет около 23%. Так, например, за 120 мин эксплуатации катализатора селективность образования этилена при температуре 425°C увеличивается от 21 до 45%, а при 450°C – от 25 до 48%. Как видно, увеличение температуры в интервале 425–450°C не приводит к существенному росту селективности образования этилена, но при этом наблюдается изменение селективности образования основного побочного продукта – метана.

Повышение температуры процесса в диапазоне 425–450°C приводит к двукратному увеличению селективности образования метана (рис. 6). При 425°C первоначальная селективность образования метана составляет 6.6% и по прошествии 120 мин практически не меняется, оставаясь на уровне 6.9%. При 450°C наблюдаются первоначальная селективность по метану 10.6%, а по мере увеличения продолжительности опыта она составляет 12.6%.

Образование метана в процессе каталитического пиролиза хлористого метила описывается следующим уравнением реакции:



Водород, необходимый для преобразования хлористого метила в метан, образуется в результате некоторой совокупности химических реакций образования продуктов уплотнения и дальнейшей их трансформации в углеродсодержащие отложения [8]. Брутто-реакцию образования водорода в процессе каталитического пиролиза хлористого метила можно представить в следующем виде:



Можно предположить, что с ростом температуры процесса наблюдаемая более быстрая дезактивация катализатора будет сопровождаться повышенным образованием метана.

Полученные результаты проведенной серии подтверждают данное предположение.

Таким образом, проведение процесса пиролиза хлористого метила при температуре 425°C позволяет получать при относительно стабильной конверсии хлористого метила (80–70%) селективность образования этилена не ниже 45%, при этом селективность образования метана не превышает 7%.

Влияние линейной скорости на показатели процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдооживления исследовано в интервале 1–5.4 см/с при температуре 425°C (табл. 5). В выбранном интервале линейных скоростей конверсия хлористого метила и селективность по этилену остаются практически на одном уровне, и их динамика изменения в зависимости от продолжительности опыта имеет одинаковый характер. Полученные данные говорят о том, что выбранный интервал линейных скоростей (1–5.4 см/с) включает оптимальные значения, при которых степень конверсии хлористого метила, а также селективность образования этилена стабильны и при этом достигают приемлемых в промышленности величин.

Таблица 5. Динамика изменения конверсии CH_3Cl и селективности образования C_2H_4 в процессе пиролиза хлористого метила в зависимости от продолжительности опыта при разных линейных скоростях (температура 425°C, массовая скорость нагрузки хлористого метила 2.25 ч⁻¹)

Время опыта, мин	1.0 см/с	3.0 см/с	5.4 см/с
Селективность образования C_2H_4 , %			
30	22.53	21.13	21.55
60	30.84	29.99	30.18
90	37.20	36.50	36.82
120	45.55	45.32	45.15
Конверсия CH_3Cl , %			
30	79.68	78.59	78.49
60	77.36	78.28	78.25
90	73.91	73.73	74.12
120	70.35	70.69	70.95

Выводы

Установлено, что грануляция силикоалюмофосфата SAPO-34 с Al_2O_3 приводит к некоторому снижению первоначальной конверсии хлористого метила и не оказывает существенного влияния на селективность образования этилена.

Показано, что проведение процесса пиролиза хлористого метила в режиме псевдооживления имеет те же закономерности изменения основных показателей процесса, что и при осуществлении процесса с использованием стационарного слоя катализатора.

Определено, что основными факторами, влияющими на дезактивацию микросферичес-

кого катализатора, являются температура процесса, массовая нагрузка хлористого метила и продолжительность работы катализатора.

Использование микросферического катализатора SAPO-34 со связующим Al_2O_3 в процессе пиролиза хлористого метила обеспечивает селективность образования этилена не ниже 45% при конверсии хлористого метила не ниже 70%.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», госконтракт 16.523.11.3018 от 25 мая 2012 г.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Трегер Ю.А., Третьяков В.Ф., Дасаева Г.С., Соколова С.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Яськова В.Я. Пиролиз хлористого метила на катализаторе SAPO-34 в исходной и модифицированных металлами формах // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 7. №1. С. 71–76.
2. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П. Крекинг нефтяных фракций на цеолит-содержащих катализаторах. – М.: Химия, 1982. 280 с.
3. Olsbye U., Saure O.V., Muddada N.B., Bordiga S., Lamberti C., Nilsen M.H., Lillerud K.-P., Svelle S. Methane conversion to light olefins — How does the methyl halide route differ from the methanol to olefins (MTO) route? // Catalysis Today. 2011. V. 171. P. 211–220.
4. Zhang D., Wei Y., Xu L., Du A., Chang F., Su B.-L., Liu Z. Chloromethane conversion to higher hydrocarbons over zeolites and SAPOs // Catalysis Lett. 2006. V. 109. P. 97–101.
5. Wei Y., Zhang D., He Y., Xu L., Yang Y., Su B.-L., Liu Z. Catalytic performance of chloromethane transformation for light olefins production over SAPO-34 with different Si content // Catalysis Lett. 2007. V. 114. № 1-2. P. 30–35.
6. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1979. 176 с.
7. Wei Y., Zhang D., Xu L., Liu Z., Su B.-L. Highly efficient catalytic conversion of chloromethane to light olefins over HSAPO-34 as studied by catalytic testing and *in situ* FTIR // J. Catalysis. 2006. V. 238. № 1. P. 46–57.
8. Svelle S., Aravinthan S., Bjørgen M., Lillerud K.-P., Kolboe S., Dahl I.M., Olsbye U. The methyl halide to hydrocarbon reaction over H-SAPO-34 // J. Catalysis. 2006. V. 241. № 2. P. 243–254.

PYROLYSIS OF METHYL CHLORIDE ON CATALYST SAPO-34/ Al_2O_3 IN THE STATIONARY BED AND THE FLUIDIZED BED REACTOR

*Yu.A. Treger[®], V.F. Tretyakov, *G.S. Dasaeva, S.V. Sokolova,
**I.I. Ivanova, **E.E. Knyazeva, *V.Ya. Yaskova

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**R&D Engineering Centre «Sintez», Moscow, 119571 Russia*

***A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119991 Russia*

[®] *Corresponding author e-mail: yurytreger@gmail.com*

The process of pyrolysis of methyl chloride with the use of a silicoaluminophosphate catalyst granulated with Al_2O_3 , the content of which varied in a range of 40–60 weight %, is investigated. The synthesized catalyst SAPO-34/ Al_2O_3 in a mass ratio 60:40 is performed in the form of tablets for work in a stationary bed, as well as in a microsphere for the fluidized bed. The basic physical and chemical properties of the tested catalysts are determined. Comparison of the behaviour of the synthesized catalysts in the process of methyl chloride pyrolysis in the stationary bed and the fluidized bed is carried out. The process of methyl chloride pyrolysis on the fluidized bed microsphere catalyst is investigated. Temperature was varied in a range of 425–450°C, the feed rate (WHSV, equivalent to the mass of methyl chloride) was in the range of 0.8–4.8 h⁻¹, time on stream (TOS) was 2 h. The basic technological parameters of the process providing conversion of methyl chloride not below 70% and selectivity of ethylene formation not lower than 45% are determined.

Key words: light olefins, ethylene, catalyst SAPO, selectivity, methyl chloride.

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНОХЛОРСИЛАНОВ МЕТОДОМ ПРЕПАРАТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.Н. Туркельтауб, д.х.н., доцент, *Е.А. Чернышев, чл.-корр. РАН, профессор

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина

*кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Метод газовой хроматографии, основанный на использовании хроматографических колонок с эффективностью до 10000 теоретических тарелок, предложен для выделения и анализа некоторых изомеров органохлорсиланов, которые активно реагируют с влагой воздуха. Высокая чистота (до 99%) выделенных соединений достигается за счет увеличения селективности путем понижения температуры. Исследованы условия выделения некоторых изомеров органо-хлорсиланов с температурами кипения до 400°C методом препаративной газовой хроматографии. Показаны пути преодоления методических трудностей, возникающих при выделении высококипящих изомеров. Приведены данные по выделению изомеров хлорсиланов, содержащих различные радикалы (метил-, винил-, фенил-, адамантил-).

Ключевые слова: препаративная газовая хроматография, кремнийорганические соединения, изомеры.

Введение

Органохлорсиланы нашли широкое применение в народном хозяйстве в качестве исходных продуктов для получения каучуков, компаундов, газопроницаемых материалов. На их основе получают широкий набор органополисилоксанов и поликарбосилоксанов.

Однако на свойства полученных поликарбосилоксанов значительное влияние оказывает соотношение между 1,1- и 1,2-изомерами бис(силил)этана, находящимися в исходном продукте. Это соотношение изомеров обусловлено методом синтеза исходного мономера – взаимодействием винил- и хлоргидросиланов в присутствии катализаторов Спайера [1, 2]. Образующиеся изомеры имеют близкие значения упругостей пара, и их разделение представляет значительные трудности.

Аналогичное сочетание изомеров получается при кремнийалкилировании 1,3-диметиладамантана винилхлорсиланами. Большое внимание было уделено разделению 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диена и 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,5-диена. На основе этих мономеров синтезирована новая группа олигомеров – олигоорганосилоксаны.

Для разделения этих изомеров необходимо использование колонок с высокой эффективностью.

Целью данной работы является разработка условий выделения некоторых изомеров органохлорсиланов методом препаративной газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Анализ исходной смеси и определение чистоты выделенного соединения проводили на колонке диаметром 4 мм, длиной от 2 до 12 м на газовом хроматографе ЛХМ-72. Выделение проводили на препаративном газовом хромато-

графе Фрактовап Р фирмы «Carlo Erba». Использовали колонки диаметром 26 мм, длиной от 6 до 8 м. Колонки были заполнены хроматоном N AW с 5% SE-30.

Особое внимание уделяли коэффициенту улавливания выделяемых веществ (таблица). Нами было установлено, что оптимальная температура конденсации составляет от –5 до –10°C. В качестве охлаждающей смеси использовался ацетон с сухим льдом. Значение максимальной объемной скорости газа-носителя было найдено экспериментально и составляло 0.8–1.0 л/мин. При увеличении скорости выше этого значения резко возрастали потери выделенного вещества. Это ограничение объемной скорости газа-носителя не позволяет использовать колонки диаметром более 26 мм.

Высокая температура кипения некоторых из этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля [3], когда большая часть чистого вещества уносится из ловушки. Для разрушения аэрозоля было использовано электроосаждение. Стекланную ловушку обертывали медной фольгой. На ловушку подавали напряжение от высоковольтного индуктора ИВ 100. Выделяемые органохлорсиланы активно реагируют с влагой воздуха. Проба вводилась специальным шприцом с тефлоновым поршнем.

Все приведенные в таблице соединения отличаются очень высокой реакционной способностью к следам влаги в газе-носителе и на поверхности сорбента. Поэтому все особенности методики выделения гидролитически нестойких веществ должны строго соблюдаться при разделении этих соединений. Перед началом выделения прогревали колонку и весь хроматограф при максимальной температуре. Выделение начинали с «бедных» фракций. При этом происходит «досушка» колонки и пассивация сорбента. Выделение индивидуального

соединения из целевой фракции начинали только после того, как хроматограмма «перестанет изменяться» после очередного повторного ввода пробы. Выделенное вещество отбирали из ловушки и тут же запаивали в ампулы. Было необходимо отобрать вещество из всех ловушек, а не только из «целевой». После отбора все ловушки заменяли новыми сухими ловушками. После окончания выделения прибор работал еще не менее часа при максимально допустимой температуре, чтобы как можно полнее удалить все следы только что выделенного вещества. Клапаны промывали щелочью, растворителем, затем сушили.

Результаты и их обсуждение

Для выделения методом препаративной газовой хроматографии ряда индивидуальных изомеров с требуемой степенью чистоты [4] необходимо подобрать колонку с высокой эффективностью. Выделение соединений с чистотой 99% достигается при разрешении пиков $R_S = 1$ и коэффициенте отбора $K_o = 0.95-0.98$. Коэффициент отбора представляет отношение массы выделяемого вещества, направленного в ловушку, к его общему содержанию в смеси [4].

В препаративной газовой хроматографии повышение эффективности (числа теоретических тарелок n) обычно достигается увеличением длины колонки. Это приводит к увеличению времени удерживания выделяемых компонентов. Для его уменьшения приходится повышать

температуру колонки. При этом разрешение пиков R_S вновь ухудшается из-за уменьшения значения фактора разделения α [5]:

$$R_S = 0,25 \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k}{k + 1} \sqrt{n},$$

где k – фактор удерживания.



Кроме того, эффективность колонки в препаративной газовой хроматографии резко падает с увеличением удельной нагрузки (величины пробы) [6].

Основным критерием препаративной хроматографии является производительность. Производительность (Π) зависит [4] от объема пробы (V), начальной концентрации компонента в смеси (C_o), времени цикла (τ), то есть отрезка времени, через который проба повторно вводится в хроматограф, коэффициента отбора (K_o) и коэффициента улавливания (K_y):

$$\Pi = \frac{V \cdot C_o \cdot K_y \cdot K_o}{\tau}$$

Оценка эффективности выбора условий для каждой смеси может быть проведена на основе значений этих величин, которые приведены в таблице. На рис. 1 представлена аналитическая хроматограмма смеси $(CH_3)_2C_2H_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ и $(CH_3)_2C_2H_3SiCH(CH_3)SiCl_3$. Из хроматограммы найдены значения фактора разделения α , которые приведены в таблице. Пики примесей не идентифицировали.

Выделение некоторых изомеров органохлорсиланов методом препаративной газовой хроматографии

№ соединения	Соединение	Объем пробы, V, мл	Конц. вещества в смеси, C _o , %	Коэффициент отбора, K _o	Коэффициент улавливания, K _y	Время цикла, τ, мин	Длина колонки, L, м	Температура колонки, °C	Производительность, Π, мл/ч	Фактор разделения, α
1	$(CH_3)_2C_2H_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	0.25	0.56	0.80	0.98	10	6	170	0.66	1.08
2	$(CH_3)_2C_2H_3SiCH(CH_3)SiCl_3$		0.39	0.75					0.43	
3	$(CH_3)_2C_2H_3SiCH_2CH_2SiCH_3Cl_2$	0.25	0.49	0.85	0.90	12	6	175	0.47	1.08
4	$(CH_3)_2C_2H_3SiCH(CH_3)SiCH_3Cl_2$		0.41	0.80					0.36	
5	$Cl_3SiCH=CCl_2$	0.20	0.49	0.80	0.90	20	8	100	0.21	1.05
6	$Cl_3SiCCl=CHCl$		0.41	0.55					0.12	
7		0.15	0.48	0.80	0.90	15	1 + 5	140	0.21	1.06
8			0.43	0.55					0.13	
9	1,3-(CH ₃) ₂ -5-Ad-(CH ₂) ₂ SiCl ₂ CH ₃	0.25	0.44	0.70	0.80	15	8	220	0.25	1.10
10	1,3-(CH ₃) ₂ -5-Ad-CH(CH ₃)SiCl ₂ CH ₃		0.41	0.70					0.75	

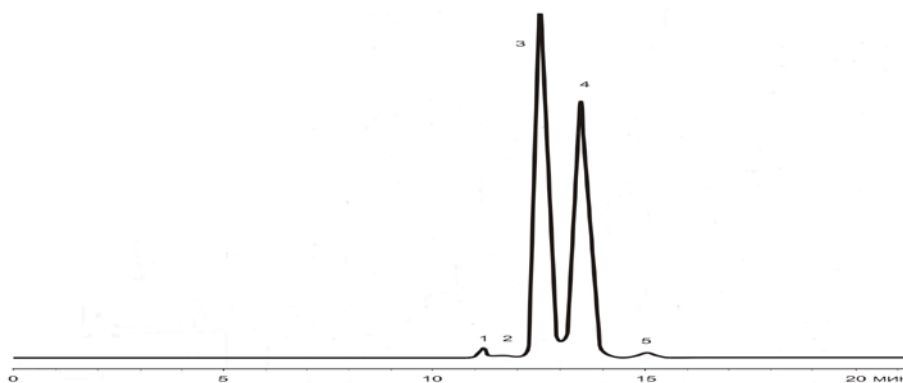


Рис. 1. Аналитическая хроматограмма смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (пик № 3) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ (пик № 4) на колонке длиной 6 м и диаметром 4 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 160°C.

Фактор разделения α при температуре колонки 160°C составляет 1.09 (строки 1 и 2 таблицы). При 170°C $\alpha = 1.08$, а при анализе на колонке длиной 2 м при 130°C $\alpha = 1.12$. Однако на препаративной колонке длиной 2 м при 130°C наблюдается большая асимметрия пиков,

что приводит к резкому ухудшению разделения даже при сравнительно малых величинах пробы. Хроматограмма этой же смеси, полученная на препаративном хроматографе с колонкой длиной 6 м при температуре 170°C, показана на рис. 2.

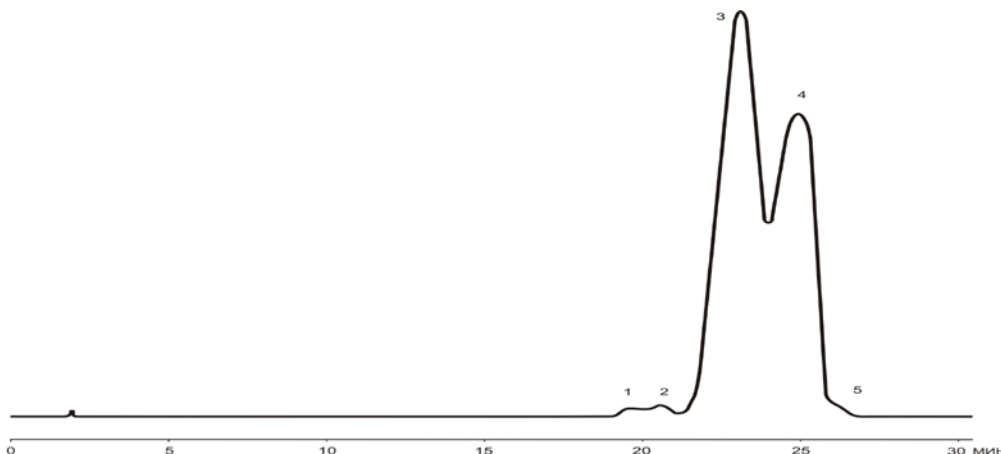


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (пик № 3) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ (пик № 4) на препаративной колонке длиной 6 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW.

Из хроматограмм (рис. 1 и 2) видно, что смесь состоит из пяти компонентов. Небольшое число пиков позволяет сократить время цикла до 10 мин вместо 27 мин (рис. 3). Это дает возможность увеличить производительность более чем в два раза.

При этом величина производительности (строки 3 и 4 в таблице) немного уменьшилась по сравнению с предыдущими соединениями (строки 1 и 2 в таблице).

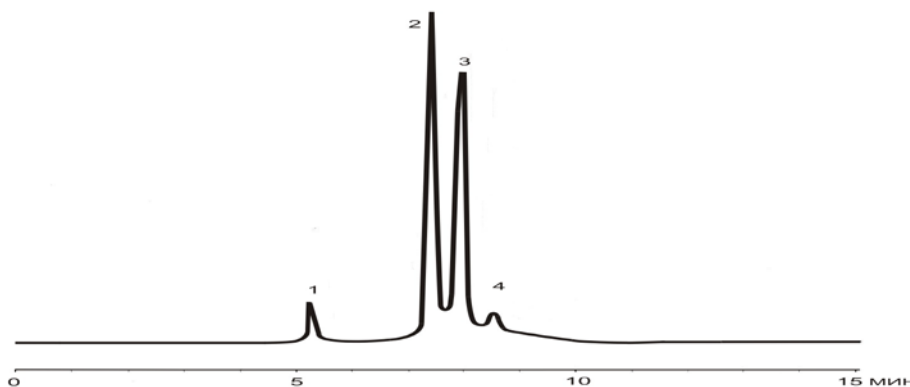


Рис. 3. Аналитическая хроматограмма смеси $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ (пик № 2) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ (пик № 3). Колонка длиной 6 м и диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 175°C.

Трудности разделения α - и β -хлорвинилсилана (винилсиланы с атомом хлора в винильной группе) связаны с их очень близкими свойствами. Однако низкая температура кипения этих изомеров $\text{Cl}_3\text{SiCCl}=\text{CHCl}$ и $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CCl}_2$ позволяет провести разделение при температуре, соответствующей наибольшему значению фактора разделения $\alpha = 1.05$. Выбор длины препаративной колонки 8 м, а не 12 м, связан со значительным увеличением времени удерживания.

Время удерживания возрастает не только пропорционально длине колонки, но и за счет падения средней линейной скорости газ-носителя (из-за увеличения давления на входе в колонку) (рис. 4). Малое значение фактора разделения $\alpha = 1.05$ не позволяет увеличить объем пробы на величину, превышающую 0.2 мл. Время цикла удалось сократить до 20 мин, что позволило удержать производительность в необходимых пределах.

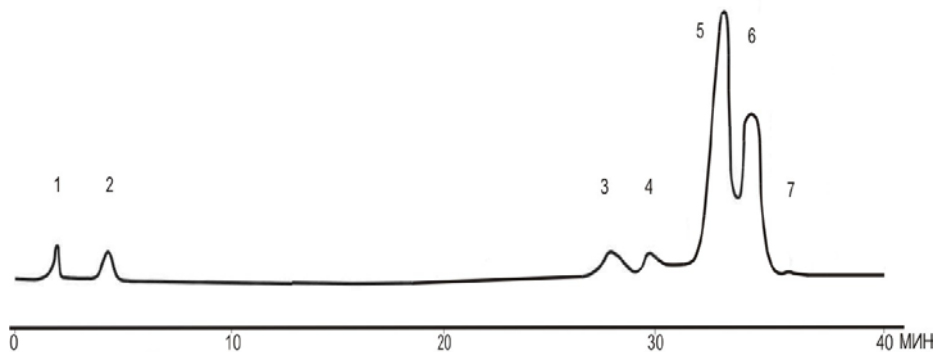


Рис. 4. Хроматограмма продуктов синтеза α - и β -хлорвинилсиланов (пики № 5 и 6, соответственно) на препаративной колонке длиной 8 м, диаметром 26 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 100°C.

При разделении смеси 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диена и 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,5-диена (строки 7 и 8 в таблице) фактор разделения $\alpha = 1.05$. Понижение температуры колонки со 140 до 90°C не позволяет улучшить разделение. Препаративное разделение проведено на составной колонке: колонка

длиной 1 м, диаметром 26 мм, сорбент: 10% дексил 300 на хроматоне N AW; к этой колонке присоединялась колонка длиной 5 м, диаметром 26 мм, сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 140°. Использование составной колонки позволило увеличить фактор разделения α с 1.05 до 1.06 (рис. 5).

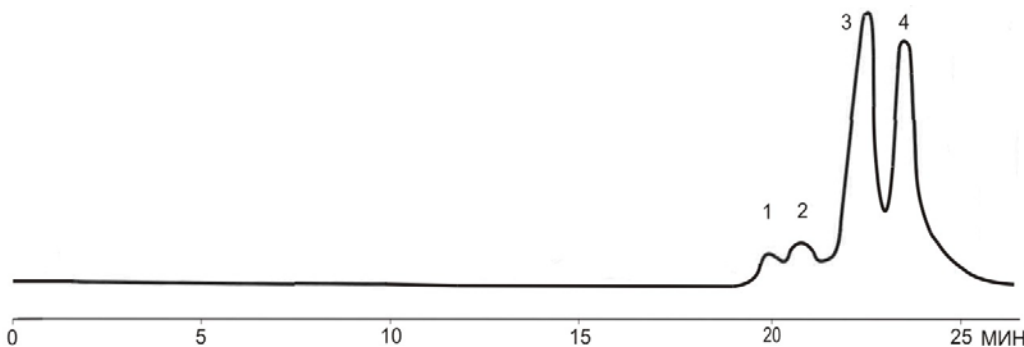


Рис. 5. Аналитическая хроматограмма смеси 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,4-диена (пик № 3) и 1,1-дихлор-1-силациклогекса-2,5-диена (пик № 4) (характеристики разделения см. в тексте).

При разделении соединений 1,3-(CH_3)₂-5-Ad-(CH_2)₂SiCl₂CH₃ и 1,3-(CH_3)₂-5-Ad-CH(CH_3)SiCl₂CH₃ при температуре 220°C фактор разделения α вырос до 1.10. Однако это не позволило повысить величину пробы, так как высокая температура кипения при выделении этих соединений потребовала поднять температуру колонки до 276°C. Чтобы понизить температуру колонки, надо увеличить скорость газ-носителя. Однако объемная скорость газ-носителя составляет 1 л/мин. При ее увеличении начнет падать коэффициент улавливания. Уменьшение

диаметра колонки с 26 до 18 мм позволяет увеличить линейную скорость газ-носителя вдвое при той же величине объемной скорости. При этом температура колонки была снижена до 220°C (рис. 6). Высокая температура кипения этих соединений приводит к образованию устойчивого аэрозоля, поэтому было использовано электроосаждение.

Таким образом, метод газовой хроматографии предложен для выделения изомеров органохлорсиланов, которые активно реагируют с влагой воздуха.

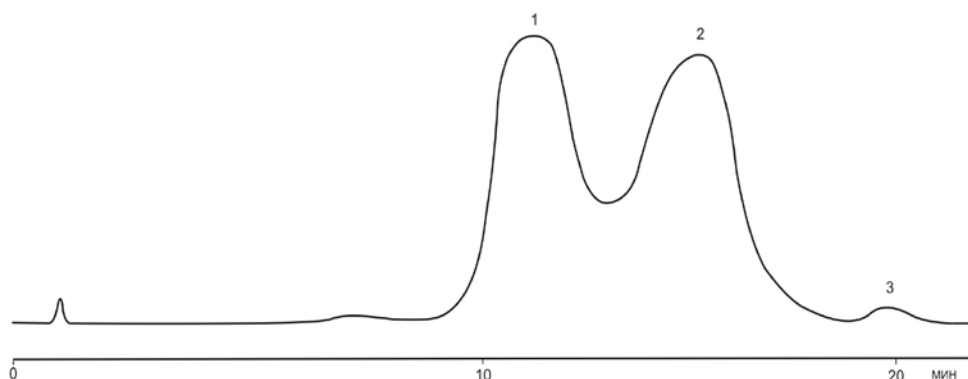


Рис. 6. Хроматограмма продуктов синтеза 1,3-(CH₃)₂-5-Ad-(CH₂)₂SiCl₂CH₃ (пик № 1) и 1,3-(CH₃)₂-5-Ad-CH(CH₃)SiCl₂CH₃ (пик № 2) на препаративной колонке длиной 8 м, диаметром 18 мм. Сорбент: 5% SE-30 на хроматоне N AW. Температура колонки 220°C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шелудяков В.Д., Жунь В.И., Туркельтауб Г.Н., Полякова М.В., Кузнецова М.Г., Бернадский А.А., Миронов В.Ф. Реакции винилхлорсиланов с магнием // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 5. С.1051–1054.
2. Шелудяков В.Д., Жунь В.И., Власенко С.Д., Бочкарев В.Н., Слюсаренко Т.Ф., Кисин А.В., Носова В.М., Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. Гидросилилирование винилсиланов // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 7. С.2022–2029.
3. Туркельтауб Г.Н., Бочкарев В.Н., Бубенчикова З.И. Особенности конденсации высококипящих соединений в условиях препаративной газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 1989. Т.68. № 5. С. 1418.
4. Сакодынский К.И., Волков С.А. Препаративная газовая хроматография. М.: Химия, 1972. 208 с.
5. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с.
6. Glueckauf E. Theory of Chromatography. Part 13. Behaviour of wide bands in a chromatographic column // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. P. 729–737.

SEPARATION OF ORGANOCHLORSILANES BY PREPARATIVE GAS CHROMATOGRAPHY

G.N. Turkeltaub[®], E.A. Chernyshev

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®]Corresponding author e-mail: nadyamiron@yandex.ru

The preparative gas chromatography method has been used for isolation and analysis of the organochlorsilanes isomers. The reaction of the organochlorsilanes with vapour of the water in the air has been studied. The method for isolation of the organochlorsilanes is proposed. It is based on using chromatographic column with efficiency up to 10000 theoretical plates. A high degree of purity (up to 99%) of the isolated compounds is achieved by an increase of separation selectivity, which is turned results from a temperature decrease. The effect of the parameters of chromatographic experiment (the column length, impregnation degree, the rate of gas-carrier) on the isolation of the compounds boiling up to 400°C was investigated.

Key words: preparative gas chromatography, organosilicon, isomers.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

А.С. Филимонов, аспирант, Б.В. Пешнев, профессор,

*Н.Ю. Асилова, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* кафедра Органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: filimonov999@mail.ru

Высказана гипотеза механизма образования пироуглерода на поверхности сажи при разложении низших углеводородов в газовой фазе. Механизм предполагает возникновение в газовой фазе продуктов уплотнения, их адсорбцию на активных центрах поверхности сажи, которыми являются дефекты кристаллической решётки, возникающие на границах контактов кристаллитов, и последующую карбонизацию. Гипотеза основывается на результатах математического моделирования и экспериментальных данных.

Ключевые слова: сажа, технический углерод, пироуглерод, пироуплотнение, сажевая частица.

Формирование слоя пироуглерода на поверхности дисперсных углеродных материалов активно используется для изучения высокопористых дисперсных материалов, достижения максимального уплотнения углерод-углеродных композитов, при производстве углеродных носителей катализаторов и сорбентов типа сибунит [1 – 3]. Несмотря на это, механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода (сажи) изучен недостаточно, он требует уточнения и проведения дополнительных исследований. Так, до настоящего времени отсутствует объяснение своеобразной, полиэкстремальной зависимости изменения удельной адсорбционной поверхности дисперсного углеродного материала в процессе его уплотнения пироуглеродом, образующимся при разложении газообразных углеводородов C1–C2*. Типичные зависимости показаны на рис. 1. Такой характер изменения удельной адсорбционной поверхности фиксировали в разных научных группах [4, 5]. Отмечались также различия в уплотнении высокоактивного, среднеактивного и низкоактивного технического углерода [6].

Они проявлялись в форме кривых; абсолютных значениях удельных поверхностей, до которых происходит их первоначальное снижение и последующее возрастание; в степени уплотнения, при которой достигаются эти значения; конечной степени уплотнения технического углерода, при которой его удельная поверхность близка к нулю.

Предложено несколько математических моделей, описывающих процесс отложения пироуглерода на поверхности технического углерода. Во всех случаях принимались следующие допущения:

- технический углерод – монодисперсный, все его частицы имеют сферическую форму с диаметром d_0 ; в этом случае удельная адсорбционная поверхность частицы технического углерода равна:

$$S = \frac{\pi d_0^2}{\frac{1}{6} \pi d_0^3 \rho} = \frac{6}{d_0 \rho} \quad (1)$$

где ρ – плотность технического углерода, г/см³;

- структура технического углерода рассматривается как набор контактирующих шаров; касание происходит в точке, поэтому площадь контактов равна нулю. Следовательно, адсорбционная поверхность структуры технического углерода до начала пироуплотнения равна сумме адсорбционных поверхностей составляющих её частиц;

- плотности частиц технического углерода и образующегося пироуглерода равны.

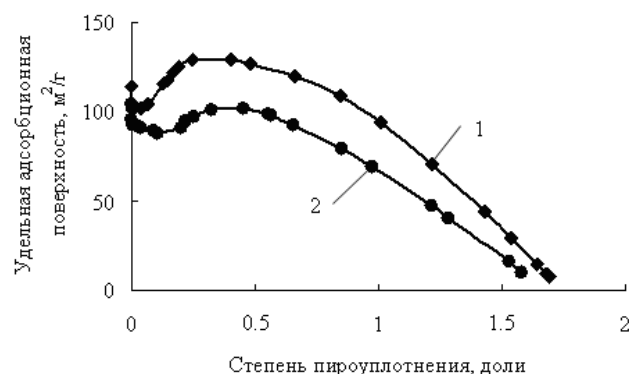


Рис. 1. Типичные зависимости изменения удельной адсорбционной поверхности технического углерода в процессе его уплотнения пироуглеродом:

1 – технический углерод П234;

2 – технический углерод N375.

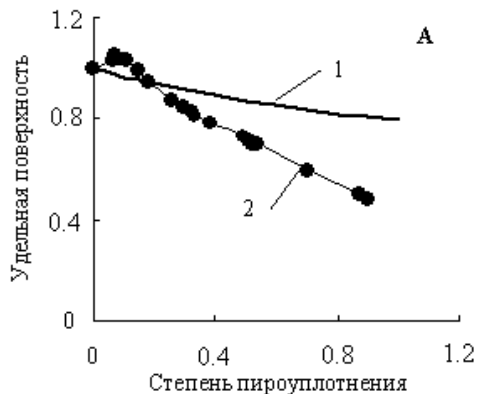
Степень пироуплотнения рассчитывали как отношение массы образовавшегося пироуглерода к массе исходной частицы технического углерода и выражали её в долях.

* Авторы благодарны Р.И. Эстрину, проработавшему на кафедре ТНХСиИЖТ с 1962 по 2012 гг. и собравшему огромный статистический материал о характеристиках технического углерода и их изменении в процессе пироуплотнения, за предоставленные данные.

$$\sigma = \frac{m_{пу}}{m_{сажи}} \quad (2)$$

Для нивелирования влияния абсолютных значений диаметров частиц технического углерода и плотностей технического углерода и пироуглерода изменение удельной адсорбционной поверхности рассматривали в относительных единицах (отношении текущего значения поверхности к исходному).

Первая из моделей рассматривала пироуплотнение термического технического углерода (термической сажи), характерной особенностью которого является отсутствие структур технического углерода (сажевых структур) [7]. Предполагалось, что образование пироуглерода на поверхности частицы технического углерода протекает по механизму, предложенному в работах [8, 9]. Этот механизм включает стадии адсорбции капель высокомолекулярных углеводородов, образовавшихся в газовой фазе, на поверхности частицы технического углерода, объединения их в тонкий поверхностный слой и последующее протекание реакций полимеризации и дегидрогенизации углеводородов. В результате на поверхности частицы технического углерода формируется слой углерода, аналогичный графеновому, а диаметр частицы технического углерода увеличивается.



Для этого случая степень пироуплотнения определяется из уравнения

$$\sigma = \frac{\frac{1}{6}\pi d_i^3 \rho - \frac{1}{6}\pi d_0^3 \rho}{\frac{1}{6}\pi d_0^3 \rho} \quad (3)$$

где d_i – диаметр частицы технического углерода после формирования на нем слоя пироуглерода.

$$\text{Тогда } d_i = d_0 \sqrt[3]{1 + \sigma}$$

Взаимосвязь между удельной поверхностью технического углерода (относительной) и степенью его пироуплотнения выражается уравнением:

$$S_{\text{отн}} = \frac{S_i}{S_0} = \frac{d_0}{d_i} = \frac{1}{\sqrt[3]{1 + \sigma}} \quad (4)$$

На рис. 2 представлены результаты расчётов по данной модели, а также экспериментальные данные, полученные при пироуплотнении термического технического углерода Т900. Видно, что модель не только не описывает увеличение удельной поверхности технического углерода при малых степенях его пироуплотнения, но и неудовлетворительно описывает ее последующее снижение.

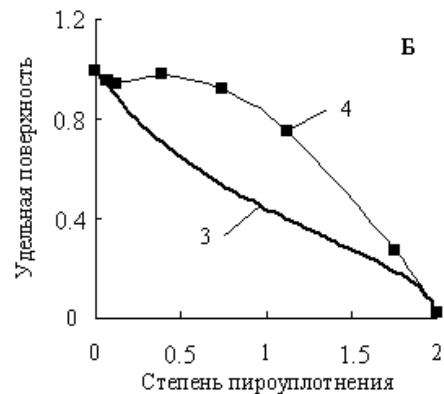


Рис. 2. Изменение относительной удельной поверхности технического углерода в процессе его пироуплотнения. А – технический углерод Т900, Б – технический углерод ПЗ24: 1 – результаты расчёта по модели 1; 2 – экспериментальные данные; 3 – результаты расчёта по модели 2; 4 – экспериментальные данные.

Неудовлетворительное описание изменения удельной поверхности технического углерода при степени пироуплотнения выше 0.2 может быть объяснено тем, что хотя термический технический углерод и не образует структур, в нем присутствуют агрегаты, состоящие из двух – трех частиц технического углерода. При уплотнении таких агрегатов отложение пироуглерода в точке касания невозможно. В результате частица при уплотнении трансформируется, превращаясь из сферической в сферу большего диаметра, но с отсечёнными сегментами. Количество таких сегментов равно числу касаний частицы технического углерода с соседними.

Схематичное изображение одной из частиц структуры технического углерода до и после пироуплотнения показано на рис. 3.

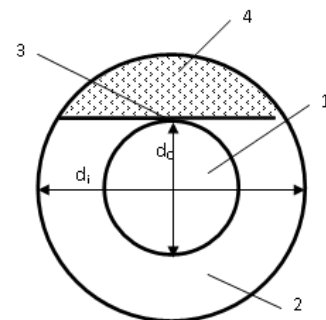


Рис. 3. Частица структуры технического углерода до и после пироуплотнения: 1 – частица до пироуплотнения; 2 – частица после пироуплотнения; 3 – точка касания частицы с соседними частицами структуры; 4 – сегмент необразовавшегося пироуглерода в точке касания частиц (выделено штриховкой).

Учесть такие изменения формы сферической частицы в процессе уплотнения структуры технического углерода должна была вторая из рассмотренных моделей.

Приняв, что $d_i = ad_0$, степень пироуплотнения и удельную поверхность можно рассчитать по формулам:

$$\sigma = a^3 - 1 - \frac{N}{4} \cdot (a - 1)^2 \cdot (2a + 1) \quad (5)$$

$$S_{\text{отн}} = \frac{2a \cdot (2a - N \cdot (a - 1))}{4a^3 - N \cdot (a - 1)^2 \cdot (2a + 1)}, \quad (6)$$

где a – коэффициент, показывающий, во сколько раз диаметр пироуплотненной частицы больше диаметра исходной;

N – количество точек касания частицы технического углерода с соседними; при условии монодисперсности частиц N не может превышать 12.

Зная среднее число касаний частиц в структуре технического углерода и используя уравнения (5) и (6), можно определить конечную степень пироуплотнения. Этот же показатель (σ_{max}) можно определить на основе формул, предложенных А.П. Карнауховым [10].

С целью проверки адекватности рассматриваемой модели результаты расчёта σ_{max} , определённые по нашей модели и по уравнениям, выведенным на основе [10], были сопоставлены с экспериментальными результатами, полученными Р.И. Эстриным (данные о числе касаний частиц технического углерода получены им же). Из 52 рассмотренных образцов различия между нашими и экспериментальными результатами зафиксированы только в 6 случаях, причём только в 2-х из них ошибка превышает 15%. При сопоставлении экспериментальных данных с результатами расчётов, выполненных по уравнениям А.П. Карнаухова, различия фиксировались у всех образцов. В 13 случаях ошибка превышала 10%, в 5 – более 15%. В подавляющем большинстве случаев значения σ_{max} , определённые экспериментально и рассчитанные по предлагаемой модели, превышали значения, полученные на основе уравнений [10]. Это вполне объяснимо, т.к. А.П. Карнаухов рассматривал только начальную пористость материала, поэтому используя его уравнения для расчёта σ_{max} , невозможно учесть пироуглерод, отлагающийся на поверхности частиц внешнего слоя структуры технического углерода.

Несмотря на то, что сходимость значений конечной степени пироуплотнения, определённых экспериментально и расчётным методом, была очень высокой, модель 2 не объясняла увеличения удельной поверхности технического углерода (кривые 3 и 4 на рис.2).

Таким образом, результаты расчётов показывают, что механизм, предполагающий одновре-

менное, равномерное осаждение пироуглерода по всей поверхности частицы технического углерода, не может адекватно описать характер изменения удельной поверхности технического углерода в процессе его пироуплотнения.

Известен механизм, который рассматривает образование пироуглерода как процесс достраивания имеющихся кристаллитов углерода [11]. О влиянии кристаллитов подложки на процесс образования пироуглерода указывается и в работе [12]. При этом следует отметить работу [13], в которой среди моделей строения частиц технического углерода приведены предполагающие выход на поверхность частицы торцов базисных плоскостей графеновых слоёв или наличие на их поверхности границ контактов кристаллитов углерода. Совокупность этих данных позволяет предполагать, что формирование пироуглерода начинается не одновременно по всей поверхности частицы, а локально. Затем образовавшиеся на начальном этапе зародыши пироуглерода увеличиваются в размерах и покрывают всю частицу целиком. Такое предположение согласуется с данными работ [14 – 16], авторы которых выявили в слоях пироуглерода отдельные глобулы, которые объясняли как сросшиеся фрагменты первоначальных образований.

В соответствии с такими представлениями о механизме образования пироуглерода была построена ещё одна математическая модель. В отличие от двух первых она предполагала, что отложение пироуглерода происходит не на всей поверхности частицы, а только в нескольких центрах, расположенных на её поверхности. В дополнение к предыдущим, были сделаны следующие допущения:

- число активных центров (M), на которых происходит отложение пироуглерода, постоянно и не меняется во времени;
- пироуглерод отлагается на подложке в виде полусфер, диаметры (D_i) которых столь незначительны, что искривлением поверхности частицы технического углерода в точке отложения можно пренебречь;
- в процессе отложения пироуглерода происходит только увеличение D_i .

С учётом сделанных допущений взаимосвязь между степенью пироуплотнения частицы технического углерода и её удельной поверхностью выражается уравнением:

$$S_{\text{отн}} = \frac{(4 + \sqrt[3]{4\sigma^2 M})}{4(1 + \sigma)} \quad (7)$$

Результаты расчётов, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что данная модель удовлетворительно описывает принципиальный характер изменения удельной поверхности технического углерода в процессе его уплотнения пироуглеродом. Следует указать, что модель не

описывает снижения удельной поверхности технического углерода на первых этапах его уплотнения, которое объясняют заполнением (блокировкой) микропор [6].



Рис. 4. Изменение удельной поверхности частицы технического углерода в процессе его пироуплотнения по модели 3. 1 – число центров роста пироуглерода $M=5$; 2 – число центров роста пироуглерода $M=20$.

Обращает на себя внимание факт, что с увеличением числа активных центров, на которых происходит образование пироуглерода, возрастает абсолютное превышение текущих значений удельной поверхности над исходной величиной.

Суммируя представления о механизме образования пироуглерода, представленные в работах [8, 9, 14 – 16], а также результаты расчётов, можно предположить, что высокомолекулярные продукты уплотнения, образовавшиеся в газовой фазе, сорбируются на поверхности частиц технического углерода и, карбонизируясь, формируют зародыши пироуглерода. В дальнейшем сорбция высокомолекулярных продуктов происходит уже на образовавшихся зародышах, которые увеличиваются в размерах и, в итоге, образуют на поверхности частицы технического углерода сплошной слой пироуглерода.

В [17] высказано предположение, что активными центрами могут являться дефекты кристаллической решётки, возникающие на границах контактов кристаллитов. Для технического углерода это могут быть границы контактов углерода турбостратной структуры, а также места локализации функциональных групп. В таком случае можно предположить, что при увеличении диаметров частиц технического углерода отношение максимального значения удельной поверхности к первоначальному значению будет снижаться. Предположение основывается на том, что при увеличении диаметра частицы технического углерода снижается «удельная дефектность» его поверхности. В таблице представлены некоторые из

экспериментальных данных, подтверждающие высказанное предположение.

Влияние диаметра частицы технического углерода (ТУ) на увеличение его удельной поверхности в процессе пироуплотнения

Марка ТУ	Средний диаметр частиц, нм	$\frac{S_{\max}}{S_{\text{исх}}}$
П245	25.0	1.58
N234	28.3	1.46
P1250	42.9	1.36
N762	90.1	1.19

Сопоставление результатов, полученных при пироуплотнении исходного и графитированного технического углерода, подтверждает предположение о том, что активными центрами, на которых начинается сорбция продуктов уплотнения и первоначальное образование пироуглерода, являются границы контактов его кристаллитов. Известно [13], что после термообработки технического углерода при температурах выше $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ размеры кристаллитов углерода увеличиваются, в результате чего протяжённость границ их контактов сокращается, и, следовательно, должно уменьшиться и отношение максимального значения удельной поверхности к исходному. Действительно, после графитации технического углерода N234 это соотношение снизилось от 1.46 до 1.22.

Таким образом, представленные результаты математического моделирования и экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что механизм образования пироуглерода на поверхности технического углерода включает стадии:

- адсорбции высокомолекулярных продуктов разложения на активных центрах поверхности, которыми являются дефекты кристаллической решётки, возникающие на границах контактов кристаллитов углерода турбостратной структуры;
- карбонизации этих продуктов с образованием зародышей пироуглерода;
- увеличения размеров зародышей (роста) до объединения в сплошной слой, полностью блокирующий исходную поверхность.

Установленное влияние подложки на закономерности отложения пироуглерода на поверхности углеродных материалов может отразиться и на его свойствах. Это необходимо учитывать при синтезе композиционных материалов пироуплотнением углеродной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Печуро Н.С., Песин О.Ю., Эстрин Р.И., Ройтер Л.А. Метод комплексного анализа саж (метод «КомпАС») // Промышленность синтетического каучука, шин и резиновых технических изделий. 1987. №2. С.16-19.
2. Костиков В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. №5. с. 492-501.

3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО РАН, 1995. 308с.
4. Песин О.Ю., Эстрин Р.И. Метод комплексного анализа саж (КомпАС) и перспективы его использования // Химия твердого топлива. 1997. № 3. С.14–28.
5. Плаксин Г.В. Разработка и исследование новых типов углеродных носителей катализаторов: дис. ... канд. хим.наук. Новосибирск, 1991. 339 с.
6. Эстрин Р.И. Разработка метода комплексного анализа саж (технического углерода): дис. ... канд. тех. наук. М., 1988. 173 с.
7. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1965. 328 с.
8. Grisdale R. O. The formation of black carbon // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1082–1091.
9. Grisdale R. O. The formation of carbon black // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 9. P. 1288–1296.
10. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
11. Теснер П.А., Городецкий А.Е., Бородина Л.М., Денисевич Е.В., Ляхов А.Г. Двухстадийная модель образования пироуглерода и ее экспериментальная проверка // ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 410–413.
12. Федосеев Д.В., Внуков С.Н. Гетерогенное разложение метана на поверхности сажи при низких давлениях // Химия твердого топлива. 1973. Т. 209. № 5. С. 1162–1165.
13. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Издательство Александр Рутман, 2002. 512 с.
14. Sablet P.E., Aurioi A.G. Propriétés structurales des carbones pyrolytiques déposés entre 1100 et 1800°C // Carbon. 1964. V. 2. № 2. P.139–143.
15. Syskov K.I., Jelikhovskaya E.I. On the formation and composition of pyrolytic carbon // Carbon. 1967. V 5. № 3. P.201–203.
16. Желиховская Э.И. Оптические исследования структуры пироуглерода // Химия твердого топлива. 1970. № 5. С. 93–97.
17. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Кузьмичева Г.М., Асилова Н.Ю., Подлесная М.В. Формирование углеродных нановолокон диспропорционированием СО // Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 66–70.

MECHANISM OF PYROCARBON FORMATION ON THE SOOT SURFACE

A.S. Filimonov[®], B.V. Peshnev, N.Yu. Asilova

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®]Corresponding author e-mail: vdcentr@rambler.ru

In the article a mechanism of pyrocarbon formation on the soot surface by the decomposition of hydrocarbon gases is suggested. The mechanism involves the formation of decomposition products in the gas phase and their adsorption on the active centers of the soot. The defects of a crystal lattice formed on the contact borders of crystallites can be these active centers. Three models of pyrocarbon formation on the surface of a single soot particle and on the surface of soot structures are considered in detail. The results of mathematical calculations and experimental data are also given in the article. We explained the reason of polyextreme dependence of specific surface changing of technical carbon during the pyrocarbon formation process. Substrate influence on the pyrocarbon deposition regularities on the carbon material surface is also established. These regularities must be taken into account at the production of carbon materials if the stage of pyrocarbon formation is available.

Key words: soot, technical carbon, pyrocarbon, hydrocarbon gas, specific surface.

ВЛИЯНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ, НА ИХ СВОЙСТВА

П.М. Щуров, аспирант, *Ю.Н. Филатов, руководитель научно-технического центра, *И.Ю. Филатов, младший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 105064 Россия

e-mail: mr.paulo@rambler.ru

Изучено влияние структуры и типа подложки на равномерность волокнистых материалов, получаемых методом электроформования. Показано, что тип материала подложки оказывает значительное влияние на свойства волокнистых материалов.

Ключевые слова: полиамид, электроформование, нановолокна, подложка.

Введение

В последние 20 лет в мире наблюдается всплеск интереса к методу электроформования (electro-spinning) волокнистых материалов из растворов [1]. Развивается и промышленное производство таких материалов [2].

Известные компании в области получения нетканых материалов, такие как: Donaldson, 3M, Hollingsworth & Vose, Froydenberg, Faintech, Colon и др. активно развивают собственное производство нановолокнистых материалов [3].

Значительная доля волокнистых материалов, полученных этим методом, применяется в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц [4]. Современный уровень развития техники предъявляет все более жесткие требования к чистоте используемого воздуха и газов. Поэтому наблюдается устойчивый рост потребности в фильтрующих материалах как для грубой очистки (автомобильные фильтры, системы приточной вентиляции), так и для HEPA- и ULPA-фильтрации в чистых помещениях в электронной, медицинской и другой промышленности [5].

Нановолокнистые материалы обладают повышенной эффективностью улавливания частиц по сравнению с неткаными материалами, получаемыми традиционными методами. При этом они имеют значительно меньшую массу слоя волокон и, следовательно, не имеют конструктивных свойств. Это обуславливает необходимость использования различных подложек, выступающих в качестве конструктивной основы при производстве аналитических и фильтрующих материалов [4].

Опыт производства нановолокнистых материалов свидетельствует [6] о том, что тип используемой конструктивной основы (подложки) оказывает влияние на эксплуатационные свойства этих материалов. В частности, невооруженным глазом видно дублирование нановолокнистым материалом структуры конструктивной основы (подложки) и ее дефектов.

Литературные данные показывают [7], что это может негативно сказываться на свойствах нановолокнистых аналитических и фильтрующих материалов.

Существенное внимание равномерности материалов уделяется и в традиционной технологии текстильных материалов. Так неравномерность текстильных материалов по поверхностной плотности является одним из наиболее существенных факторов, определяющих их потребительское качество и экономические показатели процессов производства [8].

Однако анализ литературы в области электроформования [4, 7, 9] выявляет недостаточное внимание к данной проблеме и отсутствие целенаправленных исследований. Поэтому представляется актуальным проведение исследования влияния равномерности волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, на их свойства.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования был выбран нетканый композиционный материал (НКМ), имеющий применение в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц. В данном нетканом композиционном материале были использованы два элемента:

- 1) конструктивная основа (подложка);
- 2) покровный слой из нетканого материала, получаемый методом электроформования из раствора, имеющий применение в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц.

Для исследования влияния равномерности волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, на их свойства были выбраны наиболее распространенные и широко используемые виды конструктивной основы (подложки), такие как:

- полипропиленовый спанбонд (ТУ 8390-002-71242729-2005) – нетканый материал, полученный из полипропиленовых волокон с

диаметром 20-50 мкм по технологии спанбонд (основа №1);

- полипропиленовый спанбонд с антистатиком – нетканый материал, полученный из полипропиленовых волокон с диаметром 20–40 мкм по технологии спанбонд и обработанный антистатиком (основа №2);

- фильтрокартон – материал, состоящий преимущественно из растительных волокон с диаметром 5–30 мкм. В качестве сырья для производства фильтрокартона используются целлюлозные волокна (основа №3);

- термоскрепленный полипропиленовый мульт-блаун (melt blown) – нетканый материал, полученный из полипропиленовых микроволокон толщиной 10–50 мкм, характеризуется значительным эффектом фильтрации, адсорбции и изоляции (основа №4);

- материал ФП (фильтры Петрянова) типа РФМ (рулонный материал фильтрующий) из хлорированного поливинилхлорида – нетканый материал из ультратонких волокон хлорированного поливинилхлорида с диаметром 1–10 мкм, получаемый методом электроцентрического формования из раствора полимера, нанесенный на марлевую подложку (основа №5) [10];

- проклеенный материал из вискозных и полиэфирных волокон (клеевой состав на основе ПВА) – нетканый материал, полученный из вискозных и полиэфирных волокон с диаметром 10–30 мкм способом проклейки составом на основе ПВА (основа №6).

- полиэфирный спанбонд (нерельефный) – нетканый материал, полученный из полиэфирных волокон с диаметром 20–30 мкм по технологии спанбонд (основа №7).

Данные типы подложек наиболее часто используются в промышленном получении волокнистых материалов методом электроформования [6].

На конструкционную основу (подложку) различного вида были нанесены методом электроформования покровные слои из трех видов нетканого волокнистого материала (НМ):

- волокнистый материал на основе полиамида (ПА-6) с диаметром волокон 50–150 нм, полученный из 20% раствора (динамическая вязкость 2 Па*с) в смеси растворителей: муравьиная кислота/уксусная кислота в соотношении 70/30 % мас. (НМ-1);

- волокнистый материал из смеси хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26) в соотношении 70/30 % мас. с диаметром волокон 150–300 нм, полученный из 12% раствора (динамическая вязкость 0.16 Па*с) в смеси растворителей: бутилацетат/диметилформ-амид/этиловый спирт в соотношении 70/25/5 % мас. с добавкой 2 г/л электролита LiCl (НМ-2);

- волокнистый материал из смеси фторо-

пласт (Ф-42) и фторкаучука (СКФ-26) в соотношении 80/20 % мас. с диаметром волокон 100–200 нм, полученный из 6% раствора (динамическая вязкость 0.3 Па*с) в смеси растворителей: этилацетат/диметилформамид в соотношении 50/50 % мас. с добавкой 1 г/л электролита ТВАИ (НМ-3).

Волокнистые материалы были получены методом электроформования как по традиционной капиллярной технологии [1, 4, 5, 11, 12], так и по технологии nanospider [13].

Nanospider – это запатентованная технология безкапиллярного высоковольтного электроформования волокон (ЭФВ) со свободной поверхности жидкости. Реализация данной технологии стала возможной благодаря открытию возможности формировать конусы Тейлора с последующим потоком материала не только на кончике капилляра, но и на поверхности тонкой пленки полимерного раствора.

Технология Nanospider предусматривает:

- Высокую производительность и масштабируемость;
- Высокую однородность диаметров волокон и полотна;
- Экономичную эксплуатацию и простое техническое обслуживание;
- Разнообразие используемых полимеров и подложек.

Исследование структуры волокнистых материалов проводилось методами оптической и электронной микроскопии, с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM1000. Определение эксплуатационных свойств волокнистых материалов проводилось путем оценки гидродинамического сопротивления и эффективности фильтрации на стенде фирмы TSI Automated filter tester 3160. В качестве аэрозоля использовались частицы соли NaCl диаметром 0.02–0.4 мкм, линейная скорость воздушного потока 50 см/с.

Результаты и их обсуждение

Анализ экспериментальных образцов, применяемых в области фильтрации воздушных и газовых сред от взвешенных частиц, позволил выявить, что в зависимости от морфологических характеристик поверхности нетканых материалов, выступающих в качестве конструкционной основы (подложки) нетканых композиционных материалов (НКМ), может формироваться покровный слой с равномерным и неравномерным распределением непрерывных волокон.

Равномерный материал можно получить только на идеально гладких поверхностях, таких как полированный металл, стекло, пленка. Наиболее предпочтительной поверхностью для данных целей является стекло. Полированная металлическая поверхность может содержать дефекты в виде царапин, поверхность пленки

может иметь заломы. Все эти факторы будут оказывать негативное влияние на равномерность получаемого на данных поверхностях материала. Стеклоянная поверхность имеет достаточно гладкую поверхность и по сравнению с вышеописанными поверхностями (полированный металл, пленка) практически не имеет дефектов на своей поверхности.

При получении равномерного материала на гладкой поверхности возникает ряд проблем. Главная проблема заключается в том, что гладкая поверхность является непроницаемой, и исследовать полученный покровный слой совместно с гладкой поверхностью не представляется возможным. Для того чтобы исследовать получаемый материал, его необходимо переложить с непроницаемой гладкой поверхности на проницаемую поверхность – это вторая проблема. Переложить подобным образом материал, не повредив его, практически невозможно. Это связано с низкими прочностными свойствами тонкого покровного слоя.

Устранить препятствия в исследовании «идеального» материала позволяет антиадгезионный слой (рис. 1). В качестве антиадгезионного слоя используется тонкий слой хрупких полистирольных волокон (диаметр – 300 нм, масса единицы площади – 0.1 г/м²).

Для исследования методом оптической микроскопии волокнистый материал отделялся от подложки и переносился на предметное стекло.

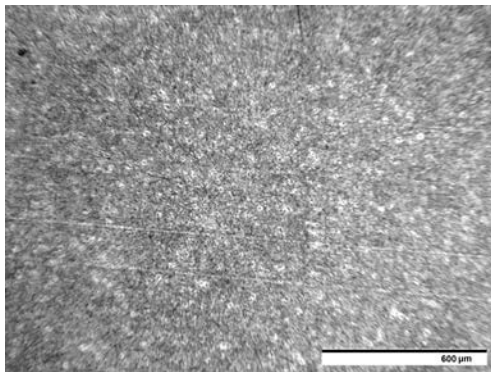


Рис. 1. Нетканый материал, полученный на многокапиллярной установке барабанного типа на основе ХПВХ и СКН-26; конструкционная основа (подложка) – металл.

Анализ экспериментальных данных выявил, что при нанесении нетканого материала методом электроформования, укладка волокон покровного слоя на конструкционную основу (основа № 1–6) может осуществляться двумя способами, формируя два вида неравномерности.

Первый вид неравномерности связан с концентрацией волокон нетканого материала, наносимого на подложку методом ЭВФ, по волокнам конструкционной основы.

На рис. 2 схематично изображено распределение волокон покровного слоя на подложке при неравномерности первого типа (НР-1), отделены зоны, где поток воздуха проходит незначительно.



Рис. 2. Схема перекрытия нетканого волокнистого материала поверхности подложки при неравномерной укладке волокон покровного слоя (первый вид неравномерности).

На подложке (основа №6) отчетливо видно, что волокна (НМ-2) покровного слоя ориентировано уложены вдоль волокон подложки (рис. 3).

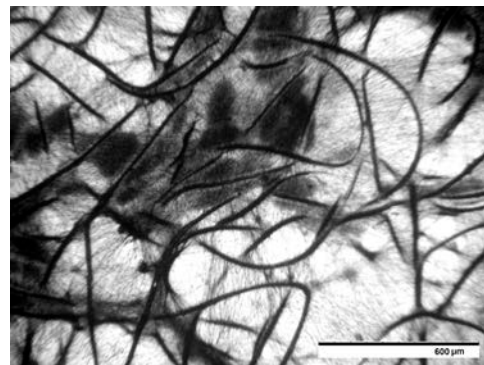


Рис. 3. Формирование НКМ с неравномерным распределением волокон покровного слоя первого вида (подложка – основа № 6, покровный слой – НМ-2).

Второй способ связан с концентрацией волокон покровного слоя между волокнами конструкционной основы (подложки).

На рис. 4 схематично изображено распределение волокон на подложке при неравномерности второго типа (НР-2), отделены зоны, где поток воздуха затруднен.

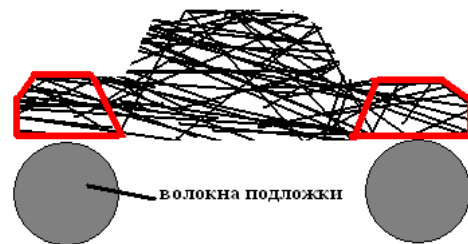


Рис. 4. Схема перекрытия площади волокнистого материала при укладке волокон вторым способом.

Укладка волокон вторым способом отчетливо прослеживается на подложке (основа №1) (рис. 5).

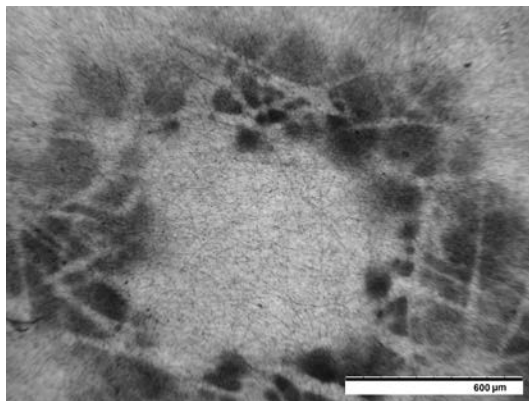


Рис. 5. Формирование НКМ с неравномерным распределением волокон покровного слоя второго типа (подложка – основа №1, покровный слой – НМ-2).

Конструкционная основа №5 (подложка), изготовленная из хлорированного поливинил-

хлорида, имеет ворсистую поверхность и высокий электростатический заряд, вследствие чего нетканый материал не имеет четкой закономерности укладки волокон и его сложно отнести к определенному типу неравномерности.

В качестве примера в таблице приведены экспериментальные данные по исследованию укладки волокон нетканого материала на основе ХПВХ и СКН-26 на конструкционной основе (основа № 1–6).

Все установленные виды укладки волокон нетканого материала на основе ХПВХ и СКН-26 на конструкционной основе (основа № 1–6) также наблюдались для рассмотренных в работе нетканых материалов, наносимых методом электроформования (НМ-1 и НМ-3).

Для дальнейших исследований фильтрующих свойств покровного слоя из нетканого материала были отобраны конструкционные основы (подложки), оказывающие наиболее значительное влияние на укладку волокон.

Тип распределения волокон нетканого материала по поверхности подложки

Нетканый материал	Виды подложек – основ, предназначенных для изготовления фильтрующих материалов					
	Основа №1	Основа №2	Основа №3	Основа №4	Основа №5	Основа №6
НМ-2	НР-2	НР-1	НР-1	НР-2	-	НР-1

Для исследования влияния конструкционной основы (подложки) на сопротивление потоку воздуха равномерный нетканый материал (НМ-3) был перенесен на основу №1. Полученный материал был протестирован на гидродинамическое сопротивление в зависимости от массы единицы площади образцов. Полученные данные показали, что суммарное сопротивление слоя волокон с конструкционной основой не

равно сумме сопротивлений конструкционной основы и слоя волокон, измеренных по отдельности. Основа №1 имеет участки, в которых поток воздуха не проходит и, как следствие, не проходит через соответствующие участки в НМ-3. Тем самым увеличивается общее сопротивление материала потоку воздуха (рис. 6).

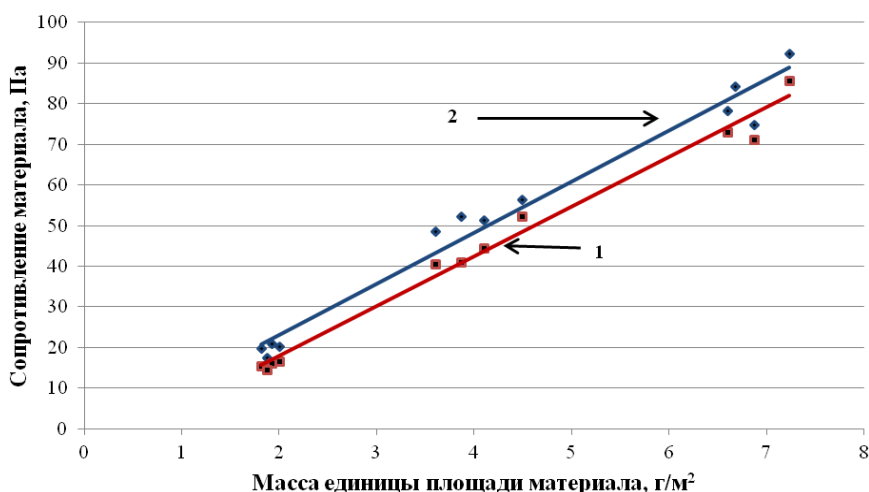


Рис. 6. Влияние толщины покровного слоя и конструкции фильтрующего материала на сопротивление материала потоку воздуха.

(1 – нетканый материал из смеси Ф-42 и СКФ-26, полученный на металлической подложке; 2 – НКМ, где конструкционная основа – полипропиленовый спанбонд, покровный слой – нетканый материал из смеси Ф-42 и СКФ-26).

На рис. 7 показано, что в области малых масс волокна (НМ-2) преимущественно укладываются по волокнам основы №6, что соответствует неравномерности первого вида.

Сопротивление нетканого материала в данном случае меньше по сравнению с сопротивлением равномерного материала, полу-

ченного на металлической поверхности. По мере увеличения массы слоя волокон материал становится более равномерным, это обусловлено тем, что слой волокон начинает более равномерно укладываться на поверхности подложки.

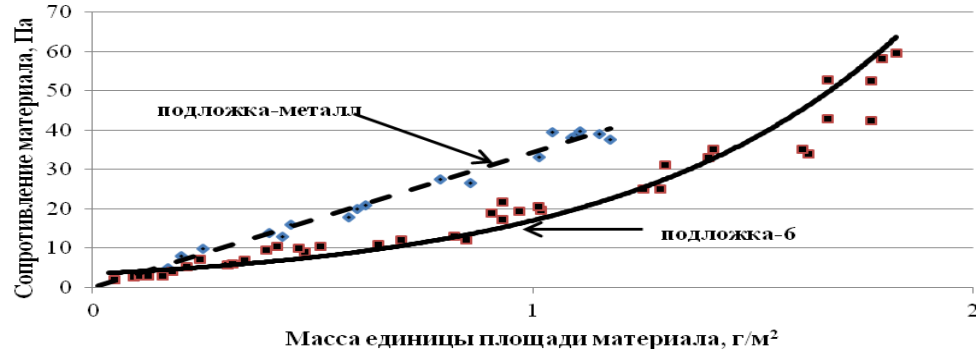


Рис. 7. Влияние толщины покровного слоя и конструкции фильтрующего материала на сопротивление материала потоку воздуха.

- (1 – нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26, полученный на металлической подложке, 2 – НКМ, где конструкционная основа – проклеенный материал из вискозных и полиэфирных волокон, покровный слой – нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26).

Исследование влияния равномерности нетканого материала на его фильтрующие характеристики, показало, что слой волокон, нанесенных на основу №1, имеет меньшее сопротивление потоку воздуха относительно равномерного материала. Данный эффект происходит из-за того, что волокна (НМ-2) преимущественно укладываются между элементами структуры подложки, что соответствует неравномерности второго типа. При отделении слоя волокон от основы №1, в местах, где находились непроницаемые для воздуха элементы структуры конструкционной основы (подложки), появляются пустоты, которые уменьшают сопротивление слоя волокон. Слой волокон совместно с основой №1 имеет большее сопротивление потоку воздуха относительно равномерного материала. Это связано с тем, что непроницаемые элементы структуры

основы №1 увеличивают общее сопротивление материала, а слой волокон преимущественно располагается в зоне прохождения воздуха.

Поскольку заряд на волокнах оказывает определяющее влияние на фильтрующие свойства материала, для сравнения нетканого материала с различным типом неравномерности необходимо убедиться в отсутствии заряда на волокнах. Перед проведением исследования фильтрующих свойств все материалы подвергались вылеживанию в течение семи дней. Для оценки заряда на волокнах были измерены фильтрующие свойства НМ-2 на основе №1. Затем нетканый материал был помещен в этиловый спирт и просушен. После этого была проведена серия измерений фильтрующих свойств данного материала в той же точке с интервалом две минуты (рис. 8).

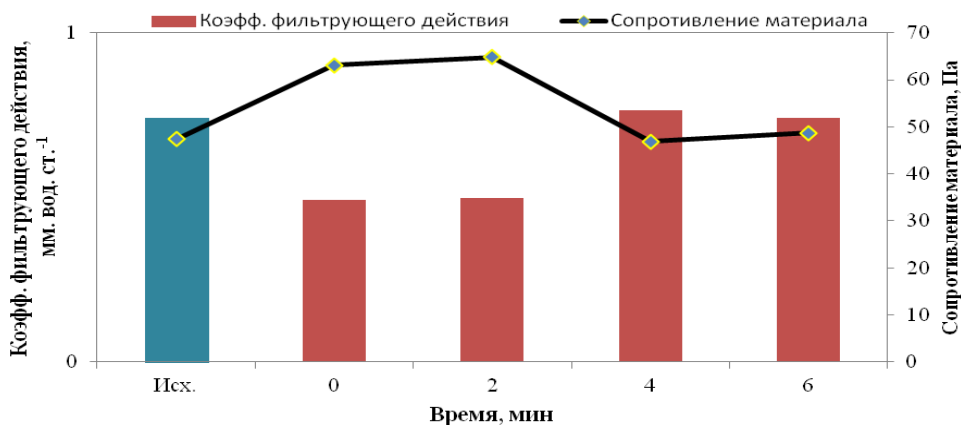


Рис. 8. Зависимость фильтрующих свойств разряженного нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26 от времени, конструкционная основа – полипропиленовый спанбонд (скорость фильтрации 20 см/с, размер частиц – 0.4 мкм).

Из рис. 8 видно, что при первых двух измерениях после разрядки НМ-2 на основе №1 сопротивление возрастает из-за присутствия остатков спирта. В последующих измерениях сопротивление принимает исходное значение, при этом фильтрующие свойства также восста-

навливаются до начального уровня, что свидетельствует об отсутствии заряда на волокнах.

Сравнение НМ-2 на основе №6 и НМ-1 на основе №7 показывает, что фильтрующие свойства НМ-1 лучше, вследствие равномерности данного материала (рис. 9).

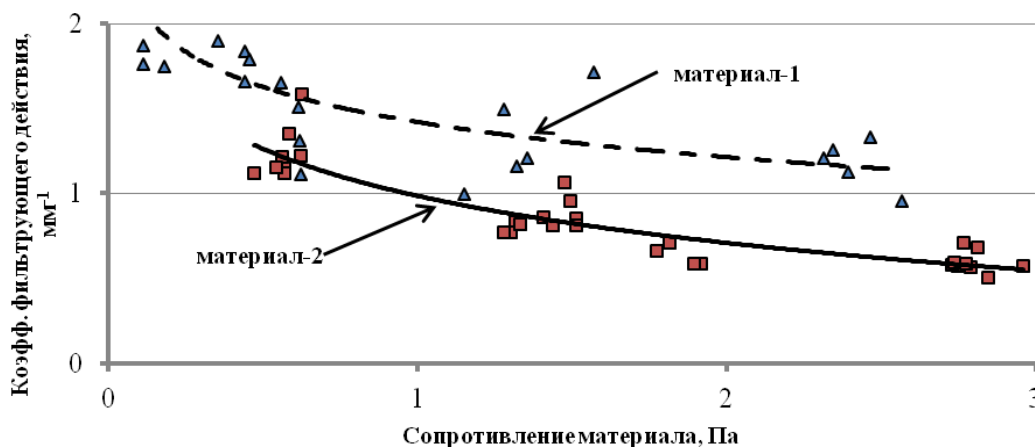


Рис. 9. Влияние сопротивление материала потоку воздуха на фильтрующие свойства НКМ (1 – НКМ, где конструкционная основа – проклеенный материал из вискозных и полиэфирных волокон, покровный слой – нетканый материал на основе ХПВХ и СКН-26; 2 – НКМ, где конструкционная основа – полиэфирный спанбонд, покровный слой – нетканый материал на основе ПА-6, скорость фильтрации – 50 см/с, диаметр частиц – 0.4 мкм).

Заключение

На основании анализа литературы и проведенных исследований можно сделать вывод о том, что конструкционная основа (подложка) как фактор, определяющий способ укладки волокон покровного слоя и вид его неравномерности, оказывает значительное влияние на фильтрующие характеристики НКМ и изделий на его основе.

Исследование сопротивления волокнистых материалов, полученных непосредственно на конструкционную основу (подложку), показало, что способ укладки волокнистого материала может вызывать как уменьшение суммарного сопротивления, в случае укладки волокон преимущественно по волокнам подложки, так и увеличение суммарного сопротивления, в случае укладки волокон преимущественно между волокнами подложки, что негативно

сказывается на фильтрующих характеристиках данных материалов.

Исследование фильтрующих свойств различных НКМ выявило, что равномерные материалы обладают большей эффективностью фильтрации, чем неравномерные, особенно в области низких масс нанесения волокон.

Решения задачи по обеспечению высоких фильтрующих характеристик НКМ можно добиться посредством получения равномерного материала на гладкой поверхности (такой как металл) с последующим нанесением его на конструкционную основу, что значительно усложняет технологический процесс и делает его нерентабельным, или выбором соответствующей конструкционной основы, обеспечивающей получение НКМ с заданными фильтрующими характеристиками и свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Якушкин М.С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Вестник МИТХТ. 2008 Т. 3. № 5. С. 3–18.
2. Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=3701, свободный.
3. Нановолокна: обзор достижений. [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=3547&cat_id=3&page_id=1, свободный.
4. Filatov Yu., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes. NY: Begell House Inc publ., 2007. 404 p.
5. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997. 298 с.
6. Andrady A. L. Science and technology of polymer nanofibers. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 424 p.

7. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-C., Ma Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing, 2005. 396 p.
8. Лебедева В.И. Автоматизация компьютерных методов исследования неравномерности двумерных волокнистых материалов : автореф. дис. ... канд. тех. наук. М., 2006. 17 с.
9. Дружинин Э.А. Структурные модификации волокнистых материалов ФП : дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 182 с.
10. Захарьян А.А. Получение высокопрочных материалов ФП и исследование их свойств : дис. ... канд. тех. наук. М., 1983. 185 с.
11. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. М.: Изд-во МГУ, 2010. 83 с.
12. Перепелкин К.Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон. М.: Химия, 1978. 320 с.
13. Elmarco. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.nano-voлокna.ru/technol/ns-technology/>, свободный.

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE UNIFORMITY OF FIBROUS MATERIALS OBTAINED BY ELECTROSPINNING ON THEIR PROPERTIES

P.M. Shchurov [®], *Yu.N. Filatov, *I.Yu. Filatov

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

** «NIFHI» named after L.Ya. Karpov, Moscow, 105064 Russia*

® Corresponding author e-mail: mr.paulo@rambler.ru

The influence of the structure and substrate type on the uniformity of fibrous materials obtained by electrospinning is studied. It is shown that the type of the substrate material makes considerable impact on the properties of fibrous materials.

Key words: *polyamide, electrospinning, nanofibers, substrate.*

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

• Правила для авторов размещены на сайтах: www.mitht.ru/vestnik; www.finechemtech.com, а также в выпуске № 1 за 2013 г.

• Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

- Плата за публикации не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Подписано в печать 24.06.2013 г.
Уч.-изд. листов 15,5

Формат 60×90/8
Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ 51

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copysentr.ru