

Российская академия наук
Сибирское отделение
Научный совет по химии ископаемого и возобновляемого
углеродсодержащего сырья РАН

Федеральное агентство научных организаций
ФАНО России
Кемеровский научный центр СО РАН
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
Институт угля СО РАН
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Совет молодых ученых ИУХМ СО РАН

Минобрнауки России
Кемеровский государственный университет
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

III Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения»



Конференция проходит при поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований

Сборник тезисов докладов

Кемерово
24-25 апреля 2014 г.

ББК Л 52-1
УДК 662.7
А 43

**Актуальные вопросы углехимии и химического
материаловедения** : III конф. молодых ученых: сб. тез. докл.,
Кемерово, 24-25 апреля 2014 г. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2014. – 48 с.

В сборнике представлены тезисы докладов студентов, аспирантов, молодых ученых академических, отраслевых институтов, вузов по результатам исследований в области углехимии и химического материаловедения.

Материалы сборника представляют интерес для научных и научно-технических работников, преподавателей, аспирантов, студентов вузов.

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований по проекту № 14-03-06820 мол_г_1

**Почётный председатель конференции
академик А.Э. Конторович**

Программный комитет

Председатель

член-корр. РАН Исмагилов З.Р., ИУХМ СО РАН

Члены Программного комитета:

член-корр. РАН Захаров Ю.А., КемГУ

д.х.н. Альтшулер Г.Н., ИУХМ СО РАН

д.х.н. Барнаков Ч.Н., ИУХМ СО РАН

д.х.н. Мороз А.А., КемГУ

д.х.н. Трясунов Б.Г., КузГТУ

к.х.н. Ефимова О.С., ИУХМ СО РАН

к.ф.-м.н. Нурмухаметов Д.Р., ИУХМ СО РАН

Организационный комитет

Председатель: к.х.н. Козлов Алексей Петрович

Заместитель председателя: к.ф.-м.н. Гречин Сергей Сергеевич

Секретарь: к.х.н. Просвиркина Елена Владимировна

к.х.н. Ефимова Ольга Сергеевна

Манина Татьяна Сергеевна

III Конференция молодых ученых
«Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения»

Глубокоуважаемые коллеги!

Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» ежегодно собирает студентов, аспирантов, молодых ученых вузов, научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий и стала заметным событием в научном мире нашего региона.

Организатором конференции является Совет молодых ученых Института углехимии и химического материаловедения СО РАН (**ФАНО России**). Конференция проходит при участии ИК СО РАН, КемНЦ СО РАН, ИУ СО РАН, КемГУ и КузГТУ.

Основная цель конференции – обсуждение достижений молодых ученых в области углехимии и химического материаловедения, обмен научной информацией молодежи из «первых рук», установление взаимодействия академической науки с образовательным процессом в высших учебных заведениях; обсуждение и подготовка совместных проектов.

На предстоящей конференции основное внимание будет уделено методам исследования состава и структуры углей, их взаимосвязи со свойствами продуктов, получаемых в ходе переработки, а также исследованиям уникальных свойств углеродных материалов на наноразмерном уровне. Развитие современной углехимии неразрывно связано с появлением новых и совершенствованием известных методов исследования. Определение структуры, состава, свойств исходных углей абсолютно необходимо для понимания принципов процессов их переработки в конечную высокотехнологичную продукцию. Важнейшим направлением исследований является активное вовлечение передовых аналитических методов.

Значимость этого форума молодых учёных оценена Российским фондом фундаментальных исследований, который поддержал конференцию грантом.

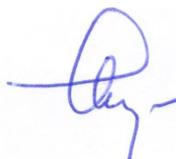
Со своей стороны учреждения Кемеровского научного центра СО РАН предоставляют возможность молодым ученым использовать самое современное оборудование Центра коллективного пользования (КемЦКП), которое, в совокупности с аналитическими лабораториями Института углехимии и химического материаловедения СО РАН представляют собой уникальный лабораторный комплекс из 30 единиц новейших приборов. Лаборатории КемЦКП и ИУХМ СО РАН соответствуют высоким стандартам и являются кластером мирового уровня для исследований свойств угля и материалов.

По итогам конференции лучшие доклады участников будут опубликованы в журналах «Вестник Кемеровского государственного университета» и «Вестник Кузбасского государственного технического университета».

Мы надеемся, что проводимая Вами молодежная конференция будет способствовать обмену идеями и информацией между молодыми учеными, начинающими свою работу в областях углехимии и химического материаловедения, вдохновит Вас на новые разработки.

Желаю всем участникам плодотворной и успешной работы!

С уважением,
директор ИУХМ СО РАН,
член-корр. РАН



З.Р. Исмагилов

Кемерово, 24-25 апреля 2014 г.

Содержание

Бажанова М.А., Акбаева Д.Н., Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т. Исследование жидкофазного окисления низковалентных соединений фосфора в присутствии ацидокомплексов меди(II) и гуминовых кислот	7
Балыков Д.В., Кригер В.Г., Журавлев П.Г. Механизмы твердофазных цепных реакций в энергетических материалах	8
Борисов Р.В. Получение наноразмерных частиц палладия на углеродных носителях в автоклавных условиях	9
Вагнер С.Э. Экстракционная и сорбционная очистка сырого коксо-химического бензола от сероуглерода	10
Вальнюкова А.С. Получение и кристаллическая структура наноразмерной системы Ni-Cd	11
Воропай А.Н., Манина Т.С., Самаров А.В., Колмыков Р.П. Формирование гидроксида никеля в порах углеродных матриц	12
Гаврилова А.А., Шикина Н.В., Яшник С.А., Ушаков В.А., Ищенко А.В., Исмагилов З.Р. Исследование природы активных центров переходных металлов на блочных алюмосиликатных носителях	13
Датий К. А. Получение и магнитные свойства системы Fe – Co – Ni	14
Дерюгин А.А., Сидельников А.Ю., Сидоров О.Ф. Снижение канцерогенной опасности процесса карбонизации каменноугольного пека	15
Журавлев П.Г., Кригер В.Г., Балыков Д.В. Критерии иницирования энергетических материалов при стационарных внешних воздействиях	16
Забарина О.С., Остапова Е.В. Взаимодействие компонентов хинолиновых оснований каменноугольной смолы со стирол-дивинилбензольным сульфокатионитом	17
Зыков И.Ю., Каленский А.В., Кригер В.Г., Звекон А.А., Адуев Б.П. Взрывная чувствительность композитов ТЭН-наночастицы алюминия к действию импульсного лазерного излучения	18
Зыков И.Ю., Каленский А.В., Никитин А.П., Ананьева М.В., Лукатова С.Г. Спектральная зависимость критической плотности энергии иницирования ТЭНа, содержащего наночастицы золота	19
Зюзюкина Е.Н. Твердые растворы смешанных гидроксидов железа и кобальт, железа и никеля	20
Ильина Ю.В. Сорбционные материалы из вторичных полимеров	21
Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Рысадил У., Есенгелдиева А. Получение моторных топлив из коксохимической смолы	21
Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Асанов А. Пути переработки коксохимической смолы	23
Кубылинская А.А. Электрохимическое поведение бинарной системы медь-никель ..	24
Кузнецов В.В., Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. ИК-спектроскопическое исследование кислотности поверхности оксидов алюминия и их активность в реакции окисления H₂S	25
Лебедев К. С. Деактивация угля как процесс релаксации по уровням структурных напряжений	26

III Конференция молодых ученых
«Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения»

Лисков И.Ю., Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Никитин А.П., Ковалев Р.И. Влияние размера включений на порог взрывчатого разложения смесевых составов на основе тэна и включений Ni и Al при лазерном воздействии	27
Лырщиков С.Ю., Малышенко Н.В., Жеребцов С.И. Твердотельная ЯМР спектроскопия гуматов бурых углей Кузбасса	28
Мельников Я.Ю., Коваленко Е.Ю. Состав продуктов сверхкритической флюидной экстракции бензолом горячего сланца	29
Монгуш Г.Р., Котельников В.И. Макро- и мезопоры в углях Каа-Хемского месторождения	29
Никитин А.П., Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Звекон А.А., Ковалев Р.И. Экспериментальное и теоретическое исследование рассеяния и поглощения света включениями наночастиц алюминия и никеля в тетранитрате пентаэритрита	31
Павелко Н.В., Сименюк Г.Ю., Пузынин А.В. Электроды суперконденсаторов на основе композитов Au/C	32
Порохнов А.Н. Компьютерное моделирование структуры органической массы угля	33
Потокина Р.Р., Журавлева Н.В., Исмагилов З.Р., Малышева В.Ю. Изучение надмолекулярной структуры углей Печорского угольного бассейна	34
Пузынин А.В., Самаров А.В., Воропай А.Н., Сименюк Г.Ю., Козлов А.П. Исследование электрохимических свойств, наполненных гидроксидом металла высокопористых углеродных материалов, для получения композитных электродов с высокой емкостью	35
Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Cu-Zn-Al катализатор окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном топливе	36
Самаров А.В., Лырщиков С.Ю., Михайлова Е.С., Илькевич Л.С., Журавлева А.В. Синтез наноструктурированных углеродных материалов «Кемерит» и их функционализация	37
Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И. Синтез углеродных сорбентов из смесей каменноугольного пека с поликарбонатом	38
Свиридова Е.Н., Иванова Н.В., Акопян Л.А. Электрохимическое поведение бинарной системы железо-никель в методе инверсионной вольтамперометрии ...	39
Сидельников А.Ю., Дерюгин А.А., Сидоров О.Ф. Влияние показателей качества каменноугольного пека на смачивающие свойства	40
Снигирева А. Ю., Хрулев А. К., Костин П. А., Касьянова О.В. Свойства полимерных матриц для композиционных материалов с углеродными волокнами	41
Токтасинова А.Ж., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н., Каирбеков Ж.К. Получение сырья нефтехимического синтеза экстракцией твердого углеводородного топлива	42
Усов О.М. Проблемы синтеза новых углеродных материалов: графиты и графдиины	43
Хабибулина Е.Р., Журавлева Н.В., Потокина Р.Р. Распределение полициклических ароматических углеводородов в снеговом покрове г. Новокузнецка	44
Цырятьева А.В., Белогурова Т.П., Крашенинников О.Н. Золотоотходы от сжигания кавитированного водоугольного топлива	44
Юшкова Л.С., Фарберова Е.А. Разработка методов переработки твердых углеродсодержащих отходов	46

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
НИЗКОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА В
ПРИСУТСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**

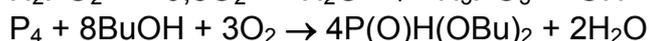
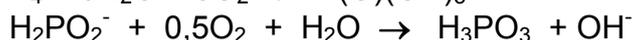
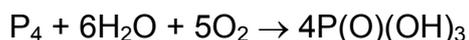
Бажанова М.А., Акбаева Д.Н., Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т.

ДГП на ПХВ «НИИ Новых химических технологий и материалов» РГП «КазНУ
им. аль-Фараби» МОН РК, Казахстан, Алматы, e-mail: dnaakbayeva@inbox.ru

The oxidation of white phosphorus and sodium hypophosphite by oxygen has been studied in both aqueous and alcoholic solutions under oxygen atmosphere. Depending on the reaction conditions, P(III) [phosphorous acid, tributylphosphite] and P(V) [phosphoric acid] derivatives are produced. The catalytic oxidative P–O coupling of P₄ and NaH₂PO₂ to water and butanol under mild reaction conditions is accomplished by using copper(II) complexes CuX₂ (X = Cl, OAc) and humic acids extracted from domestic coals of Kiyakty and Oy-Karagay deposits. Catalytic conversion of white phosphorus and sodium hypophosphite with complete efficiency and high selectivity for tributylphosphite, phosphorous and phosphoric acids (>95%) may be achieved under optimized conditions. An coordinative mechanism is suggested to account for the catalytic oxidative hydroxydation and alkoxydation of white phosphorus and sodium hypophosphite promoted by oxygen in both aqueous and organic solutions.

Традиционные технологии фосфорсодержащих соединений основаны на использовании хлоридов и оксихлоридов фосфора, которые получают хлорированием жёлтого фосфора. Одними из наиболее перспективных фосфорилирующих агентов с точки зрения доступности и экологической безопасности являются жёлтый фосфор и соли фосфорноватистой кислоты.

Нами изучено жидкофазное окисление низковалентных соединений фосфора (P₄, NaH₂PO₂) кислородом в водных и бутанольных средах в мягких условиях (T = 50-70°C, P_{O₂} = 1 атм) в присутствии гомогенных каталитических систем на основе ацидокомплексов меди(II) CuX₂ (X = Cl, OAc) и гуминовых кислот, извлечённых из бурых углей казахстанских месторождений Киякты и Ой-Карагай.



В водных средах основными продуктами реакции служили фосфористая и фосфорная кислоты, а в бутанольных растворах - трибутилфосфит. Найдены оптимальные условия протекания каталитических окислительных процессов. Обнаружено промотирующее влияние гуминовых кислот, температуры и катализатора на скорость реакции и выход фосфорсодержащих продуктов. Показано, что окислительные процессы с участием P₄ и NaH₂PO₂ протекают через ключевые реакции восстановления CuX₂ жёлтым фосфором или гипофосфитом натрия до CuX с формированием фосфорсодержащих соединений и окисления восстановленных форм катализатора кислородом. Для каждой каталитической системы выведено кинетическое уравнение, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры ключевых реакций. Предложены координационные механизмы реакций окисления P₄ и NaH₂PO₂ кислородом в водных и бутанольных средах до кислот фосфора и эфиров на их основе.

Работа выполнена по гранту МОН РК № 505, по приоритету 5.1. «Фундаментальные исследования в области естественных наук», по программе "Разработать научные основы переработки горючих ископаемых и получения новых материалов».

МЕХАНИЗМЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Балыков Д.В.¹, Кригер В.Г.², Журавлев П.Г.²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
e-mail: sanych@solid.nsc.ru

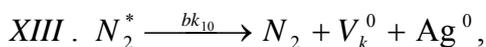
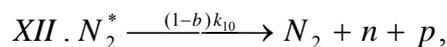
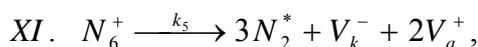
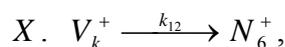
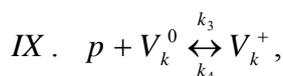
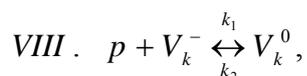
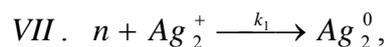
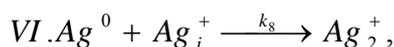
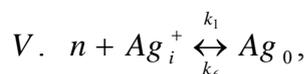
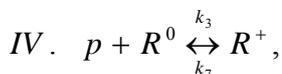
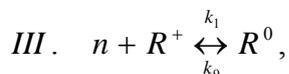
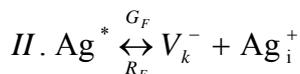
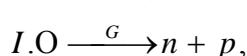
²Кемеровский государственный университет, Кемерово

We investigate the mechanism of solid-branched chain reaction, the role of active particles which, along with the electronic subsystem excitations play the intrinsic defects of the crystal lattice. The proposed model is based on the reaction of fundamentally new phenomena established in recent years in the work of our laboratory:

- At relatively low levels of excitation of the electron subsystem localization of two azide radicals cation vacancy leads to the formation of N_6 , whose decay is the main stage of the energy, resulting in the development chain.

- Formed and growing in solid-phase decomposition of silver nanoclusters Ag_n ($n = 2-6$) are the centers of chain termination.

Собственные дефекты кристаллической решетки участвуют как в стадиях ветвления, так и в стадиях обрыва цепи. Это может приводить к сложному динамическому поведению системы. Особое внимание уделено исследованию двух принципиально важных сторон явления: исследованию взаимного влияния реакции на дефектную структуру кристалла и влиянию образующихся продуктов на кинетику процесса. Исследуются закономерности перехода стационарного протекания реакции в автоколебательные и взрывные режимы в зависимости от природы и параметров внешнего воздействия. Схема элементарных стадий предложенного механизма имеет вид:



V_k^+ представляет собой комплекс, состоящий из 2-х локализованных на катионной вакансии дырок. В ранних работах показано, что электронная плотность V_k^+ центра сосредоточена на ближайших к вакансии анионах. Поэтому V_k^+ можно рассматривать как комплекс, состоящий из локализованных на катионной вакансии радикалов N_3^0 . Уровень V_k^+ в запрещенной зоне расположен вблизи потолка валентной зоны ($W' \sim 0.1$ эВ), и время жизни центра составляет $\approx 10^{-10} - 10^{-11}$ с. Этого времени вполне достаточно для образования устойчивой молекулы N_6^+ .

Показано, что в зависимости от ориентации комплекса N_6 в кристаллической решетке азида серебра возможно образование как устойчивых относительно распада $N_6 \rightarrow 3N_2^*$, так и реакционноспособных комплексов N_6^+ .

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

Борисов Р.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
e-mail: roma_boris@list.ru*

Nanocrystalline powders were obtained by thermolysis of ammonia palladium complexes under autoclave conditions in alkaline media. Structural characteristics of palladium nanoparticles were investigated by electron microscopy, X-ray diffraction and method of nitrogen adsorption. Nanoparticles of palladium (from 0.1% to 10% wt.) on carbon substrates were prepared. The distribution of metal particles on the surface of carbon substrates and their sizes were investigated by electron microscopy method.

Большой интерес и практическую ценность среди нанесенных гетерогенных катализаторов, по числу проводимых процессов, стоимости конечных продуктов, представляют объекты, содержащие наноразмерные частицы палладия [1]. Физико-химические свойства таких катализаторов во многом определяются дисперсностью, составом и строением как носителя, так и металла. Среди многообразия способов получения палладий-углеродных материалов, весьма актуальным представляется метод формирования металлических фаз с помощью автоклавных технологий при повышенных температурах [2]. Проведение процессов с участием химически инертных соединений металлов платиновой группы в автоклавах позволяет эффективно использовать реагенты, плавно варьировать структурные характеристики металлических фаз, интенсифицировать протекание кинетически заторможенных процессов.

Цель работы заключалась в изучении процессов формирования высокодисперсных фаз палладия в гидротермальных условиях.

Эксперименты проводили во фторопластовых автоклавах при температурах до 180°C в щелочных и солянокислых средах. Структурные характеристики нанокристаллических фаз определяли методами рентгеновской дифракции, газовой адсорбции, электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Состав растворов контролировали атомно-абсорбционной спектроскопией и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой.

Термолизом галогеноаммиачных комплексов палладия в автоклавных условиях в щелочных средах получены высокодисперсные порошки, которые охарактеризованы комплексом физико-химических методов. При этом глубина процесса и состояние получаемых металлов определяются временем восстановления, pH раствора, температурой, перемешиванием. Данным способом палладий в количестве от 0,1% до 10% (масс.) был нанесен на углеродные носители разных типов с удельными площадями от 150 до 400 м²/г. Электронно-микроскопическим методом изучено распределение металлических фаз и по поверхности углеродных носителей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31075 мол_а.

Литература

1. Лисицин А.С., Пармон В.Н. и др. // Рос. Хим. журнал. 2006. Т. L. № 4. С. 140-153.
2. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. et al. // Langmuir. 2011. Vol. 27, Issue 18. P.11697–11703.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ И СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СЫРОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА ОТ СЕРОУГЛЕРОДА

Вагнер С.Э.

ОАО «Кокс», Кемерово
e-mail: Sergio-Pacinni@yandex.ru

Extraction of carbon disulfide with ammonia from the raw coke-chemical benzene was investigated. In the purification of artificial mixtures content of carbon disulfide reduced to the level of benzene «for nitration» and in the purification of crude benzene reduced to the level of benzene «technical». The temperature of the purification process results in the polymerization of unsaturated hydrocarbons. Sorption purification of the narrow benzene fraction from carbon disulfide on CaA zeolite produces benzene "for synthesis".

Экстракционный метод очистки основан на выделении сероуглерода из сырого бензола при повышенной температуре за счет хемосорбции его аммиаком и переводом в другие соединения, растворимые в воде: роданид аммония, тиомочевина, соли дитиокарбаминовой кислоты. Исследование проводили на искусственной смеси бензол-гептан-тиофен-сероуглерод и на сыром бензоле. Очистку от сероуглерода производили раствором аммиака, соотношение аммиак – сероуглерод 7:1. Сырье и аммиак помещали в реактор, герметизировали и термостатировали в течение 3 часов при 100 °С и 115 °С. В процессе очистки искусственной смеси происходит уменьшение содержания сероуглерода с 0,270% до 0,006% при 100 °С. При увеличении температуры до 115 °С увеличивается эффективность очистки до 99%, остаточное содержание сероуглерода – 0,002%. Бензол, полученный при 115 °С, соответствуют по содержанию сероуглерода требованиям ГОСТ 8448-78 к бензолу «для нитрации».

При очистке сырого бензола в реакторе при нагревании до 115 °С без предварительного добавления аммиака происходит термическая полимеризация непредельных у/в и сероуглерода, степень очистки от сероуглерода – 18,2%, от непредельных у/в – 79,1%. Для интенсификации процесса полимеризации добавляли катализаторы – кислоты Льюиса (растворы $AlCl_3$ или $FeCl_3$). Очистку осуществляли насыщенным раствором хлорида железа, объемное соотношение раствор $FeCl_3$ – сырой бензол 1:10. При добавлении катализатора происходит увеличение процессов полимеризации, повышается глубина очистки – 86,4%. При очистке с добавлением раствора аммиака без катализатора происходит увеличение эффективности очистки от сероуглерода до 60,4%, а щелочная среда аммиачного раствора не способствует процессам полимеризации – эффективность очистки от непредельных у/в снижается до 47,4%. Бензол соответствует по содержанию сероуглерода требованиям ГОСТ 8448-78 к бензолу «технический». Для более глубокой очистки от сероуглерода исследовали адсорбционную очистку на цеолите CaA. Исследование сорбционной очистки от сероуглерода проводил на модельной смеси бензол-гептан-тиофен-сероуглерод на цеолите CaA, который обладает селективностью к гептану и в большей степени к сероуглероду. Сорбционная очистка на цеолите CaA позволяет очистить бензол от сероуглерода до уровня бензол марки «для синтеза» - до 0,0001%. Для очистки сырого бензола на цеолите сырой бензол предварительно разгоняли на ректификационной колонне с выделением узкой бензольной фракции. Ректификация производилась на ректификационной колонне эффективностью 40 тарелок, с рефлюксом 6. Очистку УБФ производили на цеолите CaA со скоростью пропускания 0,2 мл/мин. Содержание сероуглерода в узкой бензольной фракции соответствует уровню бензола марки «для синтеза».

ПОЛУЧЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ Ni-Cd

Вальнюкова А.С.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: iccms@iccms.sbras.ru*

A new Ni-Cd system was obtained and bulk phase characteristics were determined. It was found that nickel-rich regions of nonequilibrium solid solution were formed.

В работе впервые синтезирована в наноструктурированном состоянии (НРС) двухкомпонентная система Ni-Cd и рассмотрены особенности ее фазового состояния в области составов богатых никелем (до 12 мол.% Cd).

НРС в виде порошка получена восстановлением в сильнощелочной среде при температуре 90 °С смесей водных растворов солей нитрата кадмия и хлорида никеля. Для получения металлической фазы, не содержащей окисно-гидроокисных примесей условия синтеза были оптимизированы варьированием температуры, концентрации реагентов, щелочности и времени восстановления. В итоге получена рентгенографически чистая биметаллическая НРС (рис. 1) и установлено принципиальное отличие фазового состава наноструктурированных систем от требуемого известной из литературы диаграммы фазовых состояний (ДФС) массивной (макроразмерной) системы Ni-Cd. В рассмотренной области составов макроразмерная система Ni-Cd является двухфазной (смесь Ni и интерметаллида NiCd), полученная же нами система однофазна; рефлекссы на рентгенограммах не соответствуют стандартным положениям их для указанных фаз. Зависимость положений рефлекссов от состава НРС (рис. 2) свидетельствует о формировании твердого раствора Ni-Cd, который, судя по ДФС, система является неравновесной.

Обобщение полученных нами и ранее в нашей лаборатории результатов показывает, что формирование неравновесных растворов в биметаллических НРС при получении их методом жидкофазного восстановления прекурсоров в условиях существенных различий окислительно-восстановительных потенциалов компонент является общей, характерной особенностью НРС.

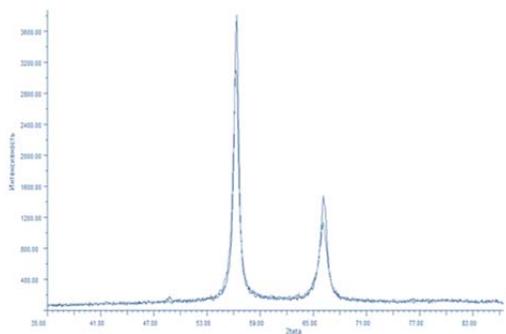


Рис. 1. Рентгенограмма НРС Ni-Cd

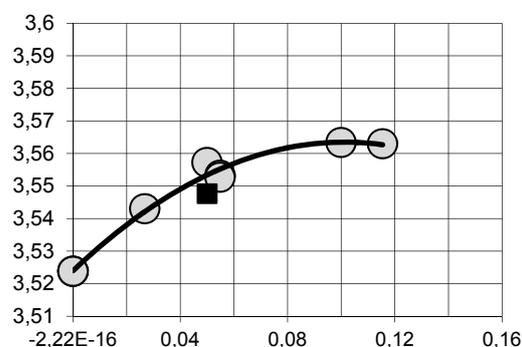


Рис. 2. Зависимость параметра ГЦК ячейки Ni-Cd от мольной доли Cd

Благодарность: научному руководителю д.х.н., проф., член-корр. РАН Захарову Ю.А. и к.х.н., доценту Пугачеву В.М.

Кемерово, 24-25 апреля 2014 г.

ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ В ПОРАХ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

Воропай А.Н.¹, Манина Т.С.^{1,3}, Самаров А.В.¹, Колмыков Р.П.^{2,3}

¹ *Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: aleksvorop@mail.ru*

² *Кемеровский государственный университет, Кемерово*

³ *Кемеровский научный центр СО РАН, Кемерово*

In this paper nickel hydroxide deposited on the surface of a porous carbon material (PCM). Morphology of nickel hydroxide was studied by XRD and by absorption-desorption of nitrogen at 77 K. Nickel hydroxide is formed as thin plates. By increasing the concentration of nickel hydroxide the crystallites grow in the directions of (001). The plate of hydroxide covers the part pore that reduces the porosity of the composite. It is related to the orientation along the surface of PCM of hydroxide reflex (100).

Получение наноразмерных гидроксидов и оксидов переходных металлов в различных матрицах является одним из активно развивающихся направлений материаловедения наноструктурированных систем. Они находят широкое применение в частности, в качестве катализаторов [1-2] и активных материалов для электродов суперконденсаторов [3-4].

В настоящей работе проводилось осаждение гидроксида никеля из хлорида в щелочной среде на поверхности пористых углеродных матриц (ПУМ). Углеродные матрицы были получены путем высокотемпературной карбонизации двух углерод-содержащих прекурсоров: естественно-окисленного каменного угля и смесей гидрохинон-фурфурол. Полученные таким образом наноструктурированные гидроксид-углеродные композиты исследовались комплексом взаимодополняемых физико-химических методов исследования, которые показали, что гидроксид никеля формируется в виде пластинчатых образований бруситовой структуры. Причем при увеличении концентрации гидроксида никеля рост нанокристаллитов происходит преимущественно в направлении (001), о чем свидетельствует сужение соответствующего рефлекса на рентгенограмме (рентгендифрактометр ДИФРЕЙ-401, железное излучение). Массовые функции распределения неоднородностей по размерам (МФРНР) (прибор КРМ-1, железное излучение) композитов качественно повторяют форму МФРНР для ПУМ, но с более интенсивным сигналом. Данная картина характерна для модели, при которой нанокристаллиты гидроксида никеля «выстилают» развитыми гранями поверхность ПУМ. При таком формировании кристаллитов гидроксида большая часть пор оказывается закрыта, что и наблюдается при сравнении пористой структуры композитов и ПУМ (прибор Micromeritics ASAP-2020, газ-азот при 77 К).

Авторы работы благодарят чл.-корр. РАН, д.х.н. Захарова Ю.А., к.х.н. Пугачева В.М., к.ф.-м.н. Додонова В.Г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда на оборудовании ЦКП КемНЦ СО РАН.

Литература

1. *Mango F.D. Transition metal catalysis in the generation of natural gas // Org. Geochem. 1996. V.24. P. 977-984.*
2. *Roginskaya Y.E. Morozova O.V., Lubnin E.N. and etc. Characterization of Bulk and Surface Composition of Co_xNi_{1-x}O_y Mixed Oxides for Electrocatalysis // Langmuir. 1997. V.13. P. 4621-4627.*
3. *Кузнецов В. Панькина О., Мачковская Н. и др. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство // Компоненты и технологии. 2005. №6.*
4. *Балышков А. Ионисторы // Электронные компоненты. Украина. 2005. №11/12. С.91-97.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА БЛОЧНЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

**Гаврилова А.А.^{1,2}, Шикина Н.В.², Яшник С.А.², Ушаков В.А.²,
Ищенко А.В.², Исмагилов З.Р.^{1,2}**

¹ *Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово*

² *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
e-mail: zri@catalysis.ru

The synthesis of mono- and bicomponents nanostructured monolith catalysts based on the transition metals has been carried out. The structural, textural, morphological, redox properties of catalysts have been studied. The nature of active sites of mono- and bicomponents catalysts has been established.

Использование катализаторов блочного типа в процессе каталитического сжигания имеет ряд преимуществ по сравнению с гранулированными аналогами, обеспечивая наиболее оптимальные характеристики процесса. Наиболее перспективными являются катализаторы на основе наноразмерных оксидов переходных металлов, которые по активности незначительно уступают платиноидам.

При введении прекурсоров активных компонентов непосредственно в матрицу носителя и при последующей термообработке могут происходить процессы взаимодействия оксидов металлов между собой, в случае многокомпонентных систем, взаимодействия их с носителем, процессы кристаллизации, диспергирования и агрегации, в результате которых формируется структура активного компонента, определяющая, в конечном итоге, активность катализаторов.

Цель данной работы – установление природы активных центров моно- и бикомпонентных катализаторов на основе переходных металлов, нанесенных на алюмосиликатные блоки с ограниченной пористостью.

Были приготовлены образцы катализаторов на основе индивидуальных и смешанных оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Co, Cu) с использованием модифицирующих оксидов La и Ce на блочных алюмосиликатных носителях. Исследованы их структурные, текстурные, морфологические и окислительно-восстановительные свойства.

Установлено различие природы активных центров моно- и бикомпонентных катализаторов. Монокомпонентные катализаторы характеризуются окристаллизованными фазами оксидов соответствующих металлов. Наноразмерные частицы активных компонентов смешанных катализаторов представляют собой слабоокристаллизованные высокодефектные соединения сложных оксидов, типа шпинелей, с большим количеством межчастичных границ и аморфные фазы взаимодействия активного компонента с носителем. Все бикомпонентные катализаторы характеризуются неоднородными морфологическими свойствами и химическим составом поверхности.

ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Fe – Co – Ni

Датий К. А.^{1,2}

¹Кемеровский государственный университет, Кемерово

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: iccms@iccms.sbras.ru

The present paper describes the results in the field of receipt and investigation of the properties of nanostructured powders system Fe - Co – Ni. The magnetic characteristics of the product are considered.

Наноструктурированные металлические порошки, относящиеся к системе Fe–Co–Ni, весьма интересны как в техническом, так и научном отношении. Сферы применения основаны на магнитных свойствах этих материалов, которые могут меняться в зависимости от химического и фазового состава, дисперсности и степени твердорастворности.

Целью работы является изучение влияния твердорастворности и количества добавляемого никеля на магнитные параметры изучаемого материала.

Измерения магнитных характеристик и низкотемпературных спиновальных превращений установлены методом SQUID-магнитометрии.

При анализе экспериментальных данных было показано, что небольшая добавка никеля (до 10 масс.%, остальное железо и кобальт) незначительно влияет на магнитные характеристики, в сторону их уменьшения, по отношению к изученной ранее системе Fe-Co (рис. 1). Показана весьма слабая зависимость величины σ от температуры образцов, что является важным эксплуатационным свойством системы (рис. 2).

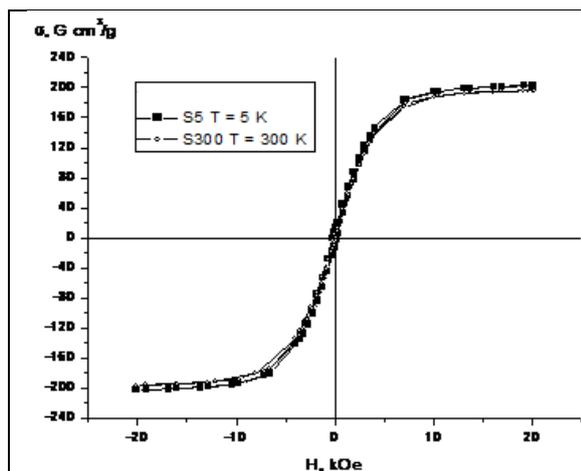


Рис. 1. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля для состава Fe-Co-Ni 60/30/10 масс.%.

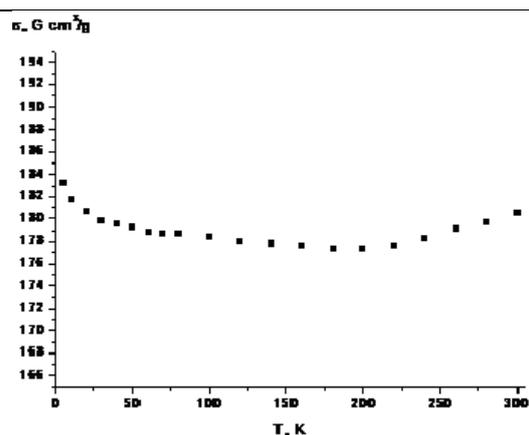


Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения в зависимости от температуры для состава Fe-Co-Ni 55/35/10 масс.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант мол_а_№ 14-03-31648 и Министерства образования и науки РФ госзадание № 2014/64 на оборудовании КемЦКП КемНЦ СО РАН и МТЦ СО РАН.

Кемерово, 24-25 апреля 2014 г.

СНИЖЕНИЕ КАНЦЕРОГЕННОЙ ОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Дерюгин А.А.^{1,2}, Сидельников А.Ю.¹, Сидоров О.Ф.^{1,2}

¹ ОАО «Восточный научно-исследовательский институт», Екатеринбург
e-mail: vuhin@necsm.ru

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург.

The carbonization of coal pitch in the presence of an additive that contains sulfone groups is considered. The benz[a]pyrene content in the waste gas is studied throughout the carbonization process: it is a maximum at 750–850°C, on account of its high-temperature synthesis in the gas phase.

Каменноугольный пек широко используется как связующее и прекурсор при получении различных углеродных материалов. Процессы, связанные с высокотемпературной обработкой пека являются источником выделения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), некоторые из которых проявляют канцерогенные и мутагенные свойства. Существуют различные методы снижения вредного воздействия пекоперерабатывающих производств на окружающую среду. В своей работе мы рассматриваем способ снижения канцерогенной опасности путем введения добавок в пек.

Цель работы: Оценка влияния добавки водорастворимого огнеупорного каменноугольного связующего (ВОКС) на выделение канцерогенных ПАУ в процессе карбонизации каменноугольного пека.

Объект исследования: образцы высокотемпературного пека ОАО «Северсталь»

Методика работы: навеску исходного пека помещали в кварцевый реактор, нагревали с контролируемой скоростью до 850°C. Процесс проводили под разрежением при температуре отходящего газа 26-27°C. ПАУ из пекококсового газа улавливали при помощи бензола и волокнистых фильтров. Полученные образцы помещали в светонепроницаемые емкости и подвергали анализу. Содержащийся бенз[а]пирен (БП) в газе анализировали методом жидкостной хроматографии.

Результаты работы: Получены данные по содержанию БП в отходящем газе при различных температурах карбонизации пека в отсутствие и присутствии добавки ВОКС. Установлено, что БП содержится в газе в течение всего процесса карбонизации пека с наличием максимумов при 450°C и в области температур 750-850°C. БП, выделяющийся в высокотемпературной области в виде твердых аэрозолей, в промышленных условиях практически не улавливается, и потому является основным загрязнителем окружающей среды.

При карбонизации пека с добавкой ВОКС отмечено снижение выхода смолы и содержания канцерогенных ПАУ в ней, а также в отходящем газе. Разложение сульфоновых групп, присутствующих в добавке ВОКС, в ходе карбонизации ведет к образованию кислорода и диоксида серы, способствующих ускоренной конденсации наиболее высокомолекулярных канцерогенных ПАУ с образованием нейтральных молекул.

Одним из направлений использования рассмотренного способа деканцерогенизации - получение и использование анодной массы, применяемой в процессе электролизного производства алюминия.

КРИТЕРИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СТАЦИОНАРНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Журавлев П.Г.¹, Кригер В.Г.¹, Балыков Д.В.²

¹Кемеровский государственный университет,
E-mail: kriger@kemsu.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук,
E-mail: sanych@solid.nsc.ru

We study the kinetics of solid-branched chain reaction. It is assumed that the crystal growth in the reaction of a branched chain is a common cause of abnormally high sensitivity of primary explosives (for example, heavy metal azides) fixed to external influences (heat, radiation, electric field). The proposed model is based on the reaction of fundamentally new phenomena established in recent years in the work of our laboratory:

- At relatively low levels of excitation of the electron subsystem localization of two azide radicals cation vacancy leads to the formation of N_6^+ , whose decay is the main stage of the energy, resulting in the development chain.

- Formed and growing in solid-phase decomposition of silver nanoclusters Ag_n ($n = 2-6$) are the centers of chain termination.

В работе [1] предложена модель твердофазной цепной реакции. Квазистационарные концентрации продуктов реакции V_k^+ , N_6^+ , V_k^0 , N_2^* имеют вид:

$$\tilde{V}_k^+ = \frac{k_3 p V_k^0}{k_4 + k_{12}} = \frac{z k_3 p V_k^0}{k_{12}}; \tilde{N}_6^+ = \frac{k_{12} V_k^+}{k_5} = \frac{z k_3 p V_k^0}{k_5}; \tilde{N}_2^* = \frac{3 k_5 N_6^+}{k_{10}} = \frac{3 z k_3 p V_k^0}{k_{10}}; \tilde{V}_k^0 = \frac{k_1 p V_k^-}{k_2 + (1 - 3\beta) z k_3 p} \quad (1)$$

Множитель $z = \frac{k_{12}}{k_4 + k_{12}}$ представляет собой вероятность образования

комплекса N_6^+ при локализации двух дырок на катионной вакансии.

С учетом (1) кинетическое уравнение для дырок принимает вид:

$$\frac{dp}{dt} = G + k_7 R^+ + k_3 p (z V_k^0 - R^0);$$

В этом уравнении первые два слагаемых представляют собой генерацию либо инжекцию дырок внешними полями (G) и образование дырок в валентной зоне при их термическом возбуждении с центра рекомбинации ($k_7 R^+$). Последние два слагаемых: разность скоростей ветвления ($z k_3 p V_k^0$) и обрыва ($k_3 p R^0$) цепи. Поведение системы определяется выражением $\varphi = k_3 (z V_k^0 - R^0)$, где R^0 и V_k^0 концентрации центров рекомбинации и катионных вакансий с локализованной дыркой.

При $\varphi < 0$ ($z V_k^0 < R^0$) концентрация дырок стремится к стационарному значению $\tilde{p} = \frac{G + k_7 R^+}{k_3 (R^0 - z V_k^0)}$;

При $\varphi > 0$ ($z V_k^0 > R^0$) концентрация дырок неограниченно возрастает $p \sim \exp(\varphi t)$

Таким образом, уравнение $\varphi = 0$ ($z V_k^0 \geq R^0$) является критическим условием реализации цепного взрыва. Критическая концентрация $V_{k_{кр}}^0 = R^0 / z$. $R_0 = 1 \cdot 10^{14}$ шт/см³; $V_k^0 = 5,29 \cdot 10^{16}$ шт/см³. Рассмотрены два способа реализации критических условий цепного взрыва.

Литература

1. Балыков Д.В., Кригер В.Г., Журавлев П.Г. Механизмы твердофазных цепных реакций в энергетических материалах. Сборник тезисов. III Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». 2014

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ХИНОЛИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ СО СТИРОЛ- ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

Забарина О.С., Остапова Е.В.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: ostapovaev@bk.ru*

Interaction of quinolone, isoquinoline, and quinaldine with Cu^{2+} form of styrene-divinylbenzene sulphocationite was researched. Sulphocationite capacitance for each of the substances were defined. It was shown, that the distribution coefficient of the quinolone bases between aqueous solution and sulphocationite was higher in the case of isoquinoline.

Ценный продукт коксования угля, каменноугольная смола, является источником огромного ряда органических соединений, в том числе, органических оснований. На долю хинолиновых оснований приходится около 1,2% от массы смолы. Хинолиновые основания используются в качестве исходных веществ в производстве разных аналитических реагентов, ядохимикатов и физиологически активных веществ, в частности, окислением хинолина и изохинолина получают никотиновую и изоникотиновую кислоты. Никотиновая кислота находит широкое применение в сельском хозяйства и пищевой индустрии. Никотиновая и изоникотиновая кислоты являются исходными соединениями при получении ряда лекарственных препаратов. Поэтому проблема выделения чистых индивидуальных хинолиновых оснований из продуктов переработки каменноугольной смолы весьма актуальна.

Для разделения фракции сырых хинолиновых оснований на более узкие фракции хинолина, изохинолина, хинальдина применяют способы, основанные на различных растворимостях солей этих компонентов или их аддуктов с фенолом, крезолом и ксинолом [1], на различиях в температурах кристаллизации самих веществ, или их солей [2]. Известен способ выделения чистого изохинолина из «хинолин-изохинолиновой» фракции, в котором используются реакции комплексообразования с хлористым кобальтом, никелем или железом [3]. Эти способы многоступенчаты, ресурсозатратны и не позволяют получать продукт в чистом виде, без примесей.

В данной работе проведено исследование взаимодействия хинолина, изохинолина и хинальдина со стирол-дивинилбензольным сульфокатионитом КУ-2-4 в форме катионов меди с целью последующей разработки методик разделения компонентов тяжелых пиридиновых оснований каменноугольной смолы. Определены емкости сульфокатионита по каждому из веществ. Рассчитаны коэффициенты распределения хинолина, изохинолина и хинальдина между бинарными водными растворами и сульфокатионитом КУ-2-4 в форме катионов меди. Показано, что коэффициент распределения хинолиновых оснований между растворами и сульфокатионом выше в случае изохинолина.

Литература

1. Петренко Д.С. Пиридиновые и хинолиновые основания. – М.: Металлургия, 1973 – С. 250.
2. Литвиненко М.С., Носалевич И.М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Харьков: «Металлургиздат», 1962. 428с.
3. Чумаков Ю.И., Алябьева М.С. Авторское свидетельство СССР №289089, 08.12.1970.

ВЗРЫВНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ТЭН- НАНОЧАСТИЦЫ АЛЮМИНИЯ К ДЕЙСТВИЮ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Зыков И. Ю.¹, Каленский А.В.¹, Кригер В.Г.¹, Звеков А.А.², Адуев Б.П.²

¹ Кемеровский государственный университет, Кемерово
e-mail: kriger@kemsu.ru

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

The critical energy density for PETN - Aluminum composite was calculated in case of the modernized microcenter heat explosion model. Theoretical calculations were compared with experimental results. The laser absorption efficacy (first 1064 nm and second 532nm harmonic of the neodymium laser) for nickel inclusions in PETN depending on the inclusion's radius was calculated. The critical energy density of initiation of the tertiary explosive composites was determined and the critical radius of inclusions of nickel, at which the critical density is minimal, was calculated.

Создание энергетических материалов, селективно чувствительных к лазерному излучению, с целью получения капсульных составов для оптических детонаторов ведется уже более двух десятилетий. Одним из основных направлений создания рабочего тела оптических детонаторов в настоящее время является введение в существующие взрывчатые вещества светочувствительных добавок. Микроочаговая модель теплового взрыва энергетических веществ при иницировании излучением основывается на предположении, что в объеме вещества находятся сильнопоглощающие включения. Согласно модели, разогрев последних импульсным излучением может привести к образованию очага реакции и переходу разложения в самоускоряющийся режим.

Экспериментально измерены значения критической плотности энергии лазерного иницирования ТЭНа, содержащего наночастицы алюминия, на длинах волн 1064 и 532 нм. Критическая плотность энергии иницирования, соответствующая 50% вероятности взрыва, для первой гармоники неодимового лазера составила 1.15 Дж/см², для второй – 0.7 Дж/см².

В модернизированной микроочаговой модели в рамках теории Ми рассчитана зависимость коэффициента эффективности поглощения от радиусов сферических включений алюминия в матрице ТЭНа на первой и второй гармонике неодимового лазера. Длина волны света, определяющая коэффициент эффективности поглощения, приводит к двум основным эффектам. Во-первых, изменяется глубина минимума на зависимости критической плотности энергии от радиуса включения. Во-вторых, изменяется также положение минимума. В случае алюминиевых включений наименьшая плотность энергии увеличивается с 70.8 (без учета коэффициента эффективности поглощения) до 206.7 ($\lambda=1064$ нм) и 152.6 ($\lambda=532$ нм) мДж/см². Положения минимумов на зависимостях составляют 100 и 49 нм соответственно. Рассчитанные минимальные плотности энергии на первой и второй гармониках неодимового лазера различаются в 1.4 раза, что хорошо согласуется с экспериментом, где различие составляет 1.6 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-03-00534 А)

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ТЭНА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА

Зыков И. Ю.¹, Каленский А. В.¹, Никитин А.П.², Ананьева М.В.¹, Лукатова С.Г.¹

¹ Кемеровский государственный университет, Кемерово
e-mail: kriger@kemsu.ru

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

In this paper calculation critical parameters of explosive decomposition composite PETN-Gold by initiation first and second harmonic of the ND:YAG laser (1064 and 532 nm) were made. The calculated dependence of absorptivity of the radius of gold particles. We calculated critical density of energy in view with absorptivity. From calculations can be concluded that the composite is ten-Gold is promising for use as optical detonator operating wavelength of 532 nm.

Использование второй гармоники неодимового лазера приводит к уменьшению порога инициирования композитов металл-ТЭН. Работа посвящена расчету основных параметров инициирования взрывного разложения ТЭНа, содержащего наночастицы золота: зависимостей коэффициентов эффективности поглощения от размера наночастиц в матрице ТЭНа, критической (минимальной) плотности энергии инициирования взрывного разложения системы ТЭН – золото, для первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник неодимового лазера.

Рассчитаны зависимости коэффициента эффективности поглощения от размера наночастицы золота для первой и второй гармоник неодимового лазера. Кривые имеют максимум, положение которого определяется длиной волны света. При меньших радиусах кривая спадает до нуля, при больших радиусах происходит выход на плато с осцилляциями. Влияние длины волны на коэффициент эффективности поглощения наночастицы металла связано с изменением как длины волны, так и комплексного показателя поглощения. При переходе от первой ко второй гармонике неодимового лазера наблюдается сдвиг максимума эффективности поглощения ($Q_{abs\ max}$) в сторону малых радиусов включений от 99 нм для первой гармоники, до 22 нм – для второй. Величина $Q_{abs\ max}$ при этом значительно возрастает от 0.100 до 4.878. Критическая плотность энергии инициирования рассчитывалась с использованием микроочаговой модели теплового взрыва в приближении постоянной теплоёмкости с учётом эффективности поглощения лазерного излучения наноразмерными включениями золота.

Значения критической плотности энергии инициирования ТЭНа, содержащего наночастицы золота составили: для первой гармоники 552 мДж/см²; для второй - 15 мДж/см². При радиусах металлических включений 94 и 26 нм соответственно.

Сделан вывод, что композит ТЭН-золото является перспективным материалом для использования его в качестве капсуля оптического детонатора, который может быть создан на базе неодимового лазера с использованием второй гармоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-03-00534 А).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Зюзюкина Е.Н.

Кемеровский государственный университет, Кемерово
e-mail: e.zyuzukina@yandex.ru

The synthesis of nanopowders mixed metal hydroxides. Powders mixed metal hydroxides obtained by precipitation from aqueous solutions of alkali salts. Phase and crystallinity structure of mixed metal hydroxides investigated by method of X-ray diffraction.

Наноразмерные порошки смешанных гидроксидов (СГ) железа и кобальта, железа и никеля были получены методом жидкофазного осаждения гидроксидом натрия из водных растворов солей (хлоридов, сульфатов) при контролируемых условиях проведения реакций (температура реакционной смеси, время синтеза, количественный состав реагентов).

Известно [1], что свежесоздаваемые наноразмерные СГ металлов мелкодисперсные, их поверхность высокоразвита и вследствие этого на ней с высокой скоростью протекают побочные процессы. При отмывке, сушке на открытом воздухе свежесоздаваемые СГ металлов быстро окисляются в оксидно-гидроксидные фазы и шпинельные фазы.

Основной задачей настоящей работы было получить свежесоздаваемые (не окисленные) СГ металлов, определить их фазовый состав и структурные параметры, поэтому синтез СГ железа и кобальта, железа и никеля проводили в бескислородных условиях, т.е. в атмосфере жидкого азота, с последующей защитой глицерином от кислорода воздуха.

Определены структурные параметры СГ металлов и их фазовый состав. Из значений структурных параметров были определены объемы элементарных ячеек и построена линейная зависимость Вегарда (рис.1), согласно которой СГ металлов образуют твердые растворы в широком диапазоне составов.

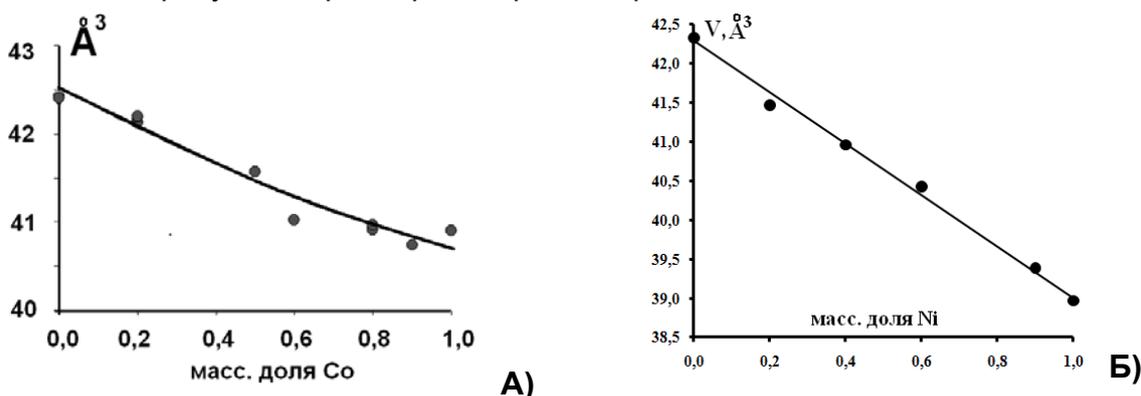


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки СГ железа и кобальта (а), СГ железа и никеля (б) от состава

На дифрактограммах регистрируются симметричные рефлексы полученных СГ металлов, что говорит о монофазности объектов данной работы.

Благодарность: научному руководителю д.х.н., проф., член-корр. РАН Захарову Ю.А и к.х.н., доц. Пугачеву В.М.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31648 мол_а.

СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ильина Ю.В.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово
e-mail: yulya-ilina-94@mail.ru

In this paper we study the properties of carbon sorbents obtained from disused plastics, as well as their modification methods.

Современный мир трудно себе представить без пластика. Так, в 2013 г. в России прирост производства изделий из пластмасс составил 13 %. Безусловно, широкое использование пластмасс приводит к их накоплению в виде отходов. По данным департамента природных ресурсов и экологии в Кемеровской области образуется 500 т пластмасс ежемесячно. Между тем, большая часть полимерных отходов, по мнению специалистов, пригодны для переработки и могут использоваться как вторичные полимерные ресурсы. Поэтому проблема утилизации полимерных отходов, в нашем регионе, является на сегодняшний день наиболее актуальной, так же как и проблема очистки промышленных сточных вод. Известно, что наиболее распространенными методами очистки сточных вод являются сорбционные, однако, значительным недостатком, ограничивающим их применение, в настоящий момент, является высокая стоимость адсорбционных материалов. Эффективным решением данной проблемы является применение вышедших из употребления полимерных изделий для получения углеродных сорбентов. Технологически данный процесс осуществляется путем термической деструкции полимерных отходов без доступа кислорода с образованием жидкого топлива, неконденсируемых пиролизных газов и карбонизата. Карбонизат представляет собой ценное сырье, при дальнейшей активации которого можно получить углеродный сорбент. Следует отметить, что из полимерных материалов возможно получение малозольных углеродных сорбентов, что позволяет использовать их для очистки сточных вод в широком диапазоне изменения рН среды и для очистки газовых выбросов, содержащих кислые газы (сернистый, углекислый газ, сероводород и т.д.).

В данной работе рассмотрены свойства углеродных сорбентов полученных из вышедших из употребления пластмасс, а также способы их модификации.

Анализ научно-технической информации показал, что для получения углеродных сорбентов используют такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат. Наряду с физической активацией карбонизатов паром или диоксидом углерода используются методы химической активации. При химической активации происходит одновременная карбонизация и активация материала, что позволяет снизить энерго- и ресурсоемкость процессов: сократить время выдержки образцов, провести процесс в одну стадию.

ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Рысадил У., Есенгелдиева А.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Казахстан, Алматы, e-mail: nazym2011@inbox.ru*

Technological parameters of implementation of catalytic cracking of high-boiling fractions of tar are established at use of the effective catalyst on the basis of Ba's silicate.

Анализ опубликованной литературы по проблеме переработки высокомолекулярного углеводородного сырья нефтяного и угольного происхождения в моторное топлива и химические продукты показывает, что для указанной цели эффективными являются каталитический крекинг и гидрогенизационные процессы под невысоким давлением водорода (4-5 МПа). Кроме того, в связи с ужесточением требований к качеству сырья для органических синтезов, ростом потребности в моторных топливах, в настоящее время активно проводятся исследования и опытные работы по совершенствованию процессов и технологических схем переработки углеводородного сырья [1].

По результатам исследования бензиновая фракция коксохимической смолы содержит в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. По содержанию серы и ненасыщенных соединений бензиновая фракция неполностью соответствует стандартом моторных топлив [2]. Поэтому, для увеличения выхода и качества моторных топлив дистиллятную фракцию коксохимической смолы использовали как сырье для процесса каталитического крекинга.

С увеличением массы катализатора от 0,5 до 1,0 масс. % при температуре 420°C, выход жидкой фракции 180-320°C увеличился от 57,6 масс. % до 84 масс. %. Выход бензиновых фракций с т. кип. до 180°C на катализаторе Ba-Al-Si составляет 34,0 %, что примерно в 4 раза выше, чем при осуществлении процесса без катализатора (6,25 %). На Ba-Al-Si катализаторе содержание изопарафинов увеличилось от 32,3 % до 59,3 %, а содержание парафинов уменьшилось от 10,23 мас. % до 6,73 масс. %, ароматика от 37,6 % до 23,26 %. Оптимальность катализатора подтверждается увеличением в составе бензиновой фракции изопарафинов до 59,3 мас. %.

По результатам группового углеводородного анализа при крекинге дистиллятных фракций коксохимической смолы в присутствии катализатора Ba-Al-Si можно получить жидкие топлива, богатые изопарафиновыми углеводородами. По результатам анализа хромато-масс-спектрологии, октановое число бензина, полученного на Ba-Al-Si катализаторе по исследовательскому методу, составляет 92, по моторному методу - 82.

Литература

1. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Российский химический журнал. – 1994. – т. XXXVIII. – №5. – С.100–104.
2. Каирбеков Ж.К., Н.Т. Смагулова, А.Ж. Каирбеков, Ж.Т. Ташмухамбетова Молибденсодержащие катализаторы для процессов переработки смолы // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая. – 2012. – №4. – С.84-91.

ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Асанов А.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Казахстан, Алматы, e-mail: nazym2011@inbox.ru*

The method of oxidation of coke-chemical pitch received road oil bitumen of the BND 130/200 brand and construction bitumen of the BN 70/30 brand.

Смола полукоксования угля представляет собой смесь компонентов, выкипающую в пределах 65-500°C. Фракция >450°C (тяжелое масло) может быть использована как сырье для производства битумов. Высокомолекулярные фракции коксохимической смолы представлены преимущественно кислородсодержащими веществами с функцией кислорода в форме гидроксильной и карбонильной групп. Присутствие в сырье уже готового полиассоциата определяет рациональный путь синтеза асфальтенов преимущественно через реакции конденсации кислородсодержащих веществ, что может быть осуществлено окислением смолы при более низких температурах (до 160°C) [1].

Поэтому окисление исходной смолы проводили при 160°C температуре, подаче воздуха 1,5 л/мин на 1 кг сырья, в течение 3-х часов. Каждый 30 минут отбирали пробы и определяли физико-механические показатели по ГОСТу. Физико-механические показатели полученного продукта через 90 минут окисления можно отнести вязкому дорожно-нефтяному битуму марки БНД 130/200. Значение пенетрации вязкого дорожного нефтяного битума и физико-механических показателей отвечает всем требованиям стандарта. Физико-механические показатели полученного продукта при окислении 160°C температуре через 120 и 150 минут исходной смолы не соответствуют требованиям ГОСТа. Так как основное влияние на структуру битумов оказывает количественное соотношение парафинафтеновых и группы ароматических углеводородов (моно-, би-, и полициклических). Были определены физико-химические показатели полученного продукта через 180 минут окисления. По физико-химическим показателям полученный продукт можно отнести строительному битуму марки БН 70/30.

С углублением окисления закономерно уменьшается содержание масел, увеличивается содержание асфальтенов и соответственно концентрации свободных радикалов. Повышение температуры окисления до 240°C при прочих одинаковых условиях значительно уменьшает концентрацию свободных радикалов, и это существенно влияет на физико-механические свойства получаемых битумов [2]. Результаты исследования показывают, что оптимальными условиями окисления данного коксохимической смолы являются температура окисления 160°C, так как при этом получают битумы дорожных и строительных марок.

Литература

1. Котов С.В., Леванова С.В., Мадумарова З.Р., Погуляйко В.А., Зиновьева Л.В., Тыщенко В.А. Влияние температуры окисления на качественные показатели дорожных битумов // Нефтехимия. – 1988. – С. 47-52.

2. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Влияние продолжительности окисления на свойства битумов различного происхождения // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. 23, № 6. – С. 718-720.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ

Кубылинская А.А.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: Aelita.91@mail.ru*

By means stripping voltammetry method the electrochemical behavior of binary system Cu-Ni was investigated in the ammoniacal electrolyte ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$).

Анодное поведение электролитических сплавов является предметом особого интереса из-за сложности интерпретации характера окисления их составляющих. Известно, что при совместном электроосаждении двух и более компонентов на поверхность твердого индифферентного электрода возможно образование фаз различного состава и структуры, что, естественно, отражается на форме кривой анодного растворения, в частности, при использовании метода инверсионной вольтамперометрии. На протяжении многих лет электролиз широко используется для получения компактных металлов и сплавов, но в настоящее время возникла необходимость развития этого метода с целью создания новых наноразмерных тонкопленочных многокомпонентных металлических структур, в частности, на основе системы Cu-Ni, обладающей уникальными магнитными [1] и каталитическими свойствами [2]. Компоненты этой системы отличаются своими окислительно-восстановительными свойствами и образуют при сплавлении непрерывные твердые растворы. Целью настоящей работы является исследование процессов электролитического формирования и анодного окисления тонких пленок системы медь-никель методом инверсионной вольтамперометрии.

Работа проводилась с использованием полярографа ПУ - 1 в трёхэлектродном режиме. Подложкой для электроосаждения являлся импрегнированный графит.

Показано, что анодное окисление пленок меди в среде 0,1 М аммиачного буфера происходит в две стадии с формированием двух пиков на вольтамперной кривой, при окислении никеля наблюдается один пик тока. При индивидуальном осаждении токи пиков линейно связаны с концентрациями ионов металлов в растворе.

Установлено, что при совместном электроосаждении меди и никеля на анодных кривых наблюдаются явления, не характерные для бинарных систем, образующих ряд непрерывных твердых растворов: происходит появление дополнительного пика тока и закономерное смещение пиков, принадлежащих меди и никелю по оси потенциалов. При этом направление смещения и параметры пиков окисления, а, следовательно, и фазовый состав бинарного осадка на поверхности электрода зависят от последовательности введения компонентов и соотношения их концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда.

Литература

1. Keju Ji, Huihui Zhao, Zhenggen Huang. Performance of open-cell foam of Cu-Ni alloy integrated with graphene as a shield against electromagnetic interference. // *Materials Letters*. 2014. V.122. P. 244-247.
2. Klein K.L., Melechko A.V., Rack P.D. and etc. Cu-Ni composition gradient for the catalytic synthesis of vertically aligned carbon nanofibers. // *Carbon*. 2005. V.43. P. 1857-1863.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ H₂S

Кузнецов В. В.^{1,2}, Хайрулин С. Р.¹, Керженцев М. А.¹, Исмагилов З. Р.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
e-mail: vadimk@catalysis.ru

² *Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово*
e-mail: zinfer1@mail.ru

The influence of acidic properties of alumina of different modifications on the catalyst activity in the reaction of direct hydrogen sulfide oxidation has been studied. Acidic properties of α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, and γ - χ -Al₂O₃ were studied using IR spectroscopy of adsorbed CO. It is found that the catalytic activity of γ -Al₂O₃ including Mg²⁺ modified alumina increases with an increase of χ -Al₂O₃ phase content. A comparison of the catalytic activity and selectivity of alumina samples and IR spectroscopy data suggests that the H₂S adsorption proceeds predominantly on the LAS of intermediate strength.

Содержание сероводорода в коксовых газах и газах газификации углей может достигать 1%. Для утилизации таких газов необходима стадия сероочистки. Предлагаемые в настоящее время технологии очистки обладают рядом существенных недостатков, во многом свободны от которых методы, основанные на процессе прямого окисления H₂S кислородом воздуха, обеспечивающего конверсию сероводорода в элементную серу с высокой селективностью в одну стадию.

Разработка новых и усовершенствование существующих катализаторов требует знания механизма процесса. В предыдущей работе [1] был предложен механизм реакции окисления сероводорода на оксидных катализаторах, включающий образование на первой стадии сульфат-сульфитных комплексов, вступающих во взаимодействие с сероводородом по реакции поверхностного Клауса с образованием элементной серы и воды. Для уточнения предлагаемого механизма необходимо изучение влияния природы и типа поверхностных центров на каталитическую активность.

В данной работе исследовано влияние кислотных свойств различных модификаций Al₂O₃ (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, γ - χ -Al₂O₃) на каталитическую активность в реакции прямого окисления сероводорода. Методом ИК спектроскопии по адсорбции СО показано, что на поверхности образцов присутствуют сильные Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), характеризующихся частотой колебаний СО более 2200 см⁻¹ и промежуточные с частотой колебаний 2186 см⁻¹. Сравнение каталитической активности и селективности образцов Al₂O₃ с данными ИК спектроскопии позволяют предположить, что адсорбция H₂S и образование промежуточных соединений протекает в основном на ЛКЦ промежуточной силы.

Литература

1. Кузнецов В.В., Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р., Исследование механизма реакции прямого окисления сероводорода в серу методом ИК-спектроскопии, II Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения», Кемерово, 16-17 мая 2013, С.31.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ УГЛЯ КАК ПРОЦЕСС РЕЛАКСАЦИИ ПО УРОВНЯМ СТРУКТУРНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Лебедев К.С.

ОАО «НЦ ВостНИИ»
E-mail: main@nc-vostnii.ru

Researches on connection establishment between oxygen and oxygenfree deactivation with the account of fractal character of coal oxidation are conducted. The assumption that process of deactivation of coal in time is caused not only by interaction with oxygen, but to a greater degree by residual pressure relaxation at various structural levels is confirmed.

Как известно [1], одна из основных закономерностей поглощения кислорода углем состоит в замедлении этого процесса во времени.

При этом авторы этой работы считают, что это замедление сорбции со временем происходит в результате того, что увеличивается количество сорбированного углем кислорода, который образует слой окси-угля не только на внешней поверхности угля, но и на поверхности трещин. Аналогично уменьшается скорость сорбции от количества поглощенного кислорода. Это приводит к тому, что уголь даже за четыре года сорбирует достаточно незначительное количество кислорода - порядка 10-30 мл/г.

Вместе с тем в работе [2] нами показано, что дезактивация угля происходит и в бескислородных условиях, медленнее, но происходит, что связано с естественными процессами – рекомбинацией свободных радикалов, релаксацией внутренних напряжений и т.п.

Как известно [3,4], внутренние напряжения делятся на остаточные и переменные, исчезающие после удаления их причины. Под остаточными напряжениями понимают обычно упругие деформации и соответствующие им напряжения. В отличие от переменных напряжений остаточные напряжения сохраняются во времени и в зависимости от степени локальности и масштаба структуры в первом приближении подразделяются:

- 1) напряжения 1-го рода (макроскопические), уравнивающиеся в масштабах одного порядка с размерами всего тела;
- 2) напряжения 2-го рода (микроскопические, мезоскопические), которые уравниваются в масштабах одного порядка с размерами зерен в поликристаллическом материале;
- 3) напряжения 3-го рода (субмикроскопические), уравнивающиеся в масштабе одного порядка с размерами атомно-кристаллической решетки.

Как следует из полученных результатов процесс дезактивации угля во времени обусловлен не только взаимодействием с кислородом, но в большей степени релаксацией остаточных напряжений на различных структурных уровнях.

Литература

1. Веселовский В.С. Самовозгорание промышленных материалов./ Веселовский В.С. Алексеева Н.Д., Виноградова Л.П., Орлеанская Г.Л., Терпозосова Е.А., – М.: Наука, 1964. – 246 с
2. Ворошилов С.П. Бескислородная дезактивация угля./ Ворошилов С.П., Ворошилов А.С. Грачева Т.М. Лебедев К.С., Сазонов М.С.// Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. - 2009. - №1. – с. 33 – 37.
3. Булат А.Ф., Дырда В.И. Фракталы в геомеханике/ Киев, «Наукова думка», 2005. – 357с.
4. Макаров П.В., Смолин И.Ю., Стефанов Ю.П., Кузнецов П.В., Трубицын А.А., Трубицына Н.В., Ворошилов С.П., Ворошилов Я.С.. Нелинейная механика геоматериалов и геосред./ Новосибирск, «ГЕО», 2007. – 232с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ВКЛЮЧЕНИЙ НА ПОРОГ ВЗРЫВЧАТОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ТЭНА И ВКЛЮЧЕНИЙ Ni И Al ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Лисков И.Ю., Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Никитин А.П., Ковалев Р.И.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru*

In the present paper adduced the measurement of thresholds explosive decomposition PETN with inclusions of nickel and aluminum in two different sizes.

В настоящей работе произведено измерение порогов взрывчатого разложения тэна с включениями никеля и алюминия двух типоразмеров.

В качестве источника инициирования использовался YAG:Nd³⁺ лазер, работающий в режиме модулированной добротности на основной частоте (1064 нм) с длительностью импульса на половине амплитуды 14 нс. Образцы тэна с включениями никеля и алюминия изготавливались методом прессования. Использовались образцы диаметром 3 мм, толщиной 1 мм и плотностью $\rho = 1.73 \pm 0.03$ г/см³.

Получены вероятности взрыва тетранитропентаэритрита ($\rho = 1.73$ г/см³), содержащего 0.1 % по массе включения ультрадисперсных частиц никеля с размерами частиц в максимумах распределения (270-300) нм и (140-175) нм (первый и второй синтез соответственно) и частиц алюминия в максимумах распределения (100-120) нм и (120-170) нм (первый и второй синтез соответственно) в зависимости от плотности энергии инициирующего лазерного импульса.

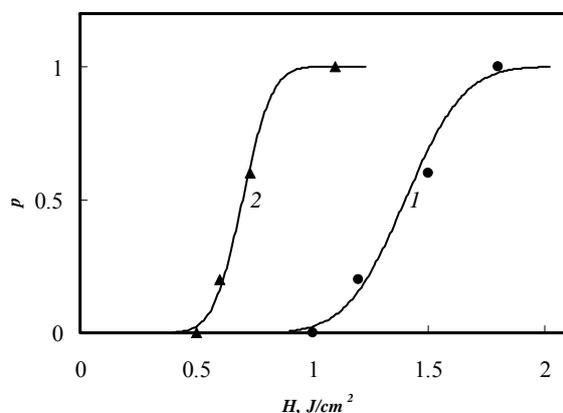


Рис. 1. Зависимости вероятности взрыва образцов от плотности энергии лазерного импульса. Индексы 1 и 2 при содержании в образцах тэна 0.1 масс. % порошка никеля первого и второго синтеза соответственно.

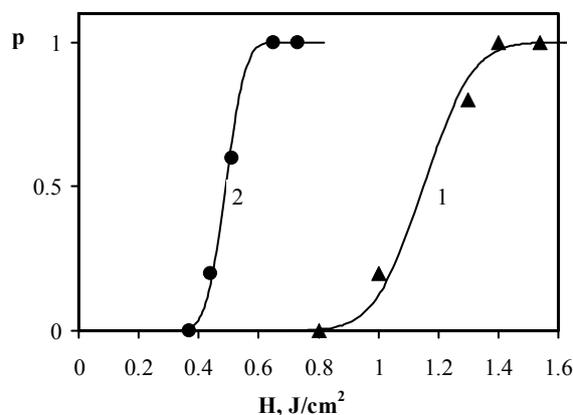


Рис. 2. Зависимости вероятности взрыва образцов от плотности энергии лазерного импульса. Индексы 1 и 2 при содержании в образцах тэна 0.1 масс. % порошка алюминия первого и второго синтеза соответственно.

Результаты представлены на рис. 1 и 2. Критическая энергия соответствующая 50 % вероятности взрыва, для образцов, содержащих никель первого синтеза составила величину $H_{cr}^{(1)} = 1.4$ Дж/см², для образцов второго синтеза $H_{cr}^{(2)} = 0.7$ Дж/см². Для образцов содержащие наночастицы алюминия: первого синтеза составила величину $H_{cr}^{(1)} = 1.15$ Дж/см², для образцов второго синтеза $H_{cr}^{(2)} = 0.5$ Дж/см².

Таким образом, в одинаковых условиях эксперимента обнаружена зависимость H_{cr} от размера включений в тэне.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (13-03-98032_r_sibir_a).

ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ГУМАТОВ БУРЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА

Лырщиков С.Ю.¹, Малышенко Н.В.², Жеребцов С.И.², Исмагилов З.Р.²

¹ Кемеровский научный центр СО РАН, Кемерово
e-mail: kemsc@kemsc.sbras.ru;

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: iccms@iccms.sbras.ru

В данной работе исследованы гуминовые вещества торфа Крапивинского месторождения, бурого угля Тисульского месторождения Кемеровской области и его естественно-окисленной формы методом твердотельной ¹³C CP/MAS ЯМР спектроскопии для определения распределения углерода по отдельным структурным фрагментам и содержания различных функциональных групп. Так же изучалось влияние предварительного алкилирования исходных торфа и бурого угля на состав гуминовых веществ. Образцы торфа и угля подвергали алкилированию н-бутанолом в присутствии орто-фосфорной кислоты в различных условиях, после чего из них экстрагировали битумоиды. Затем выделяли гуминовые кислоты (ГК) из дебитуминированных твердых остатков исходных и алкилированных щелочной экстракцией при 100°C твердых горючих ископаемых.

Разработана методика регистрации спектров ЯМР гуминовых веществ и определены параметры импульсной программы. Для получения количественных данных о распределении углерода по отдельным структурным фрагментам из экспериментальных спектров, была разработана методика моделирования спектров при помощи программы Dmfit.

Для всех изученных образцов гуминовых веществ получены данные о распределении углерода по отдельным структурным фрагментам. Алкилирование бурого угля увеличивает содержание фенольных гидроксидов и ароматических компонентов в получаемых ГК. Естественно-окисленный уголь и выделенные из него гуматы имеют более ароматический характер и большее содержание фенольных гидроксидов. Данные о функциональном составе гуминовых веществ углей различных месторождений и различной предварительной обработки сопоставлены с данными о биологической активности гуминовых препаратов.

Полученные результаты помогут планировать целенаправленное изменение функционального состава гуминовых препаратов, в том числе с помощью предварительного алкилирования первоисточника – бурого угля или торфа, с целью получения субстанций с повышенной биологической активностью к различным видам растительных культур.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП КемНЦ СО РАН.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ БЕНЗОЛОМ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Мельников Я.Ю.¹, Коваленко Е.Ю.²

¹Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30,

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, пр. Академический, 4,
azot@ipc.tsc.ru

The similarities and differences in the composition of pyrolysates produced in the course of non-isothermal dissolution of oil shale sample in benzene under supercritical conditions are found.

Россия занимает одно из ведущих мест в мире по запасам горючих сланцев [1]. Одним из эффективных методов их переработки может быть сверхкритическая флюидная технология, использование которой позволяет получать сырье, являющиеся основой для топливных и химических продуктов.

Цель работы - изучение состава жидких продуктов (пиролизатов – П) неизотермического растворения образца горючего сланца* в среде бензола при сверхкритических условиях. Процесс осуществляли на лабораторной полупроточной установке [2], с отбором экстрактов последовательно при температурах 200 °С (П-200), 300 °С (П-300) и 400 °С (П-400).

Показано, что с ростом температуры в П возрастает содержание азота, снижается содержание кислорода, содержание серы имеет тенденцию к увеличению, но проходит через заметный максимум для П-300 (рис. 1 а). Совокупность данных элементного и спектральных (ИКС и ПМР) анализов свидетельствуют о том, что при переходе от низкотемпературного к высокотемпературному П увеличивается ароматичность и уменьшается окисленность и алифатичность системы. На это указывает уменьшение величины отношения $N/C_{ат.}$, рост относительного содержания протонов в ароматических структурных фрагментах (H_{ar}) и отношения D_{1600}/D_{720} , отражающего относительное содержание ароматических структурных фрагментов, и уменьшение величин отношений D_{1700}/D_{1465} , D_{1030}/D_{1465} и $(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$, отражающих относительное содержание карбонильных и сульфоксидных функциональных групп и долю алифатических структурных фрагментов. Полученные П различаются и по компонентному составу (рис. 1 б). Для П-400 характерен максимальный выход (35 %) масел. Смолы (55 %) концентрируются в П-200, асфальтены (55 %) – в П-300.

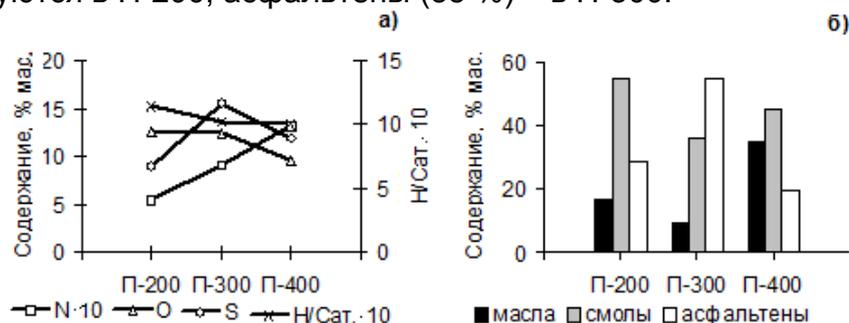


Рис.1. Характеристика исследуемых пиролизатов по данным элементного анализа (а) и содержанию компонентов (б)

Литература

1. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Л.: Недра, 1983. 248 с.
2. Патраков Ю.Ф., Фёдорова Н.И., Павлуша Е.С. // ХТТ. 2009. № 4. С. 42–45.

* – образец сланца любезно предоставлен Бурцевым И.Н. (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар).

МАКРО- И МЕЗОПОРЫ В УГЛЯХ КАА-ХЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Монгуш Г.Р., Котельников В.И.

*Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,
Кызыл, e-mail: grigori@tikopr.sbras.ru*

В последнее время все чаще в промышленности используют углеродные адсорбенты. Углеродные адсорбенты применяют для осушки, очистки и разделения газов, очистки сточных и природных вод и т.д. Их получают из всевозможных материалов, которые содержат в большем или меньшем количестве сложные органические соединения, способные при определенных условиях образовывать твердый углеродный остаток.

Для лабораторных экспериментов выбрали каменный уголь Каа-Хемского месторождения марки 2Г. Целью данной работы являлось определение количества макро- и мезопор в образце и в дальнейшем использовании его как углеродного адсорбента. Образец подвергали пиролизу при температурах: 300, 400, 500, 600 °С. Полученные углеродные остатки проанализировали на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Микрофотографии образцов представлены на рисунке 1.

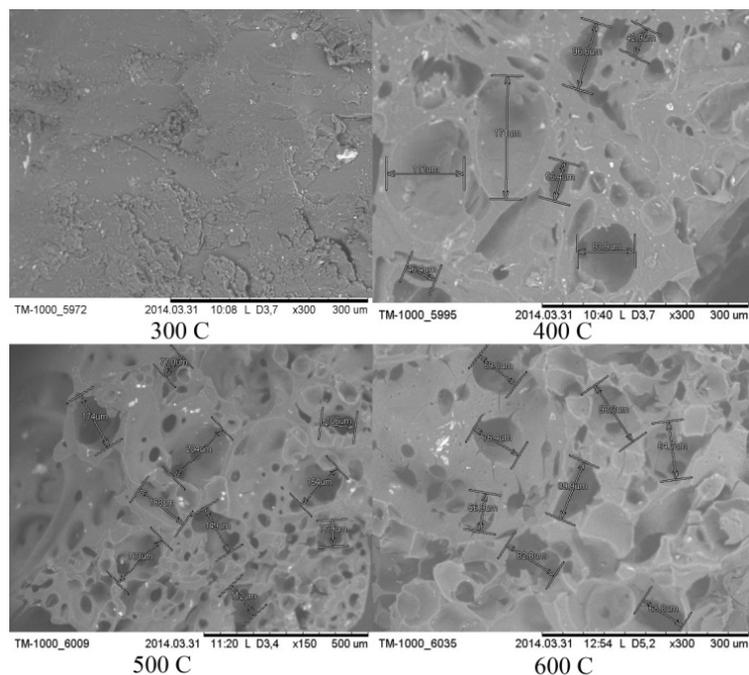


Рис.1. Микрофотографии углеродного остатка после пиролиза каменного угля при 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600°С

Анализ угольных образцов показал, что при пиролизе до 300° С макро- и мезопоры не образуются, начинают появляться при 400° С и продолжают увеличиваться до 600° С.

Число макро и мезопор - 33 на $5,1 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. Средний размер пор 20-70 нм.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАССЕЯНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА ВКЛЮЧЕНИЯМИ
НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ В ТЕТРАНИТРАТЕ
ПЕНТАЭРИТРИТА**

Никитин А.П.¹, Адуев Б.П.¹, Нурмухаметов Д.Р.¹, Звекон А.А.¹, Ковалев Р.И.²

¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

²Кемеровский государственный университет, Кемерово

In this paper simulation of scattering and absorption processes with the use Mie's theory and equation of radiation transport for example aluminum nanoparticles in matrix of PETN was made. An experiment using photometric ball and the dependence of the transmission coefficient and the sum of transmission and absorption of light with a wavelength of 643 nm on investigated system.

Актуальность выбранной темы объясняется тем, что на оптические свойства влияет не только природа металла, но и размерные, морфологические и структурные характеристики наночастиц. Прикладной аспект проблемы заключается в возможности практического использования процессов поглощения и рассеяния света наночастицами в оптических детонаторах, снижая критическую плотность энергии инициирования в десятки раз.

Для исследования процессов рассеяния и поглощения использовались прессованные порошки тетранитрата пентаэритрита (тэна) с включениями наночастиц алюминия (100 нм) и никеля (160 нм). Для приготовления образцов использовался синтезированный порошок тэна с характерными размерами зерен 1-2-мкм.

В работе проведено измерение оптических характеристик образцов методом фотометрического шара (в некоторых экспериментах применялся оптико-акустический метод). Экспериментально определялись доля отраженной и рассеянной энергии R , доля пропущенной энергии T и доля поглощенной энергии $A = 1 - T - R$. В оптико-акустических измерениях экспериментально определялся показатель поглощения образца.

Для моделирования процесса использовалась разновидность метода сферических гармоник, в которой освещенность разделяется на падающую и рассеянную составляющие. При расчете использовались первые восемь гармоник, так как дальнейшее увеличение их количества перестает влиять на результаты расчета. Для сравнения с экспериментом вычислялись наблюдаемые величины коэффициентов отражения, пропускания и поглощения.

В работе проведено решение обратной задачи: определение из обработки экспериментально измеренных коэффициентов пропускания и поглощения света в прессованных образцах тэна, содержащих наночастицы известной концентрации и дисперсности, сечений поглощения.

Наблюдается хорошее согласие эксперимента с теорией при комплексном показателе преломления $1.280 - 5.899i$, что хорошо соотносится с табличными данными для алюминия на длине волны 650 нм – $(1.14 \pm 0.16) - (6.54 \pm 0.57)i$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-98032 p_сибирь_a).

ЭЛЕКТРОДЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ Au/C

Павелко Н.В.¹, Сименюк Г.Ю.², Пузынин А.В.²

¹ Кемеровский государственный университет, Кемерово
e-mail: n-pavelko-n2013@yandex.ru

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

Nanostructured composite electrodes gold-mesoporous carbon with increased capacity have been obtained by reduction of H₂AuCl₄ in pores of carbonic matrix.

Одним из актуальных направлений является разработка композитных электродных материалов, которые вследствие снижения внутреннего сопротивления (при покрытии углеродных материалов тонкими пленками благородных металлов) способны значительно увеличить запасаемую энергию и емкость в системах хранения и передачи энергии, в том числе суперконденсаторов (СК) на их основе.

В настоящей работе исследовано влияние параметров пористой структуры исходных углеродных матриц, содержания и форморазмерных характеристик наночастиц наполнителя – золота на емкостные характеристики композитных электродов на их основе.

Получение наноструктурированных золото-углеродных композитов Au/C проводили в двух режимах: 1) восстановление H₂AuCl₄ самой матрицей и 2) восстановление гидразином. Концентрацию золота в получаемых композитах варьировали в интервале от 0,2% до 5%. Наноструктурированные композиты Au/C, полученные в данной работе, были исследованы различными физико-химическими методами: РФА, МУР, РФЭС, ПЭМ, АСМ, ЭПР, БЭТ и др.

Измерение удельной емкости металл-углеродного композитного электрода проводили на экспериментальной тестовой ячейке СК (в симметричной и ассиметричной конструкциях). В ассиметричной ячейке в качестве противоэлектрода использовали углеродную матрицу.

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее высокая дисперсность и наиболее высокая удельная поверхность и объем пор у композитов, получаемых восстановлением H₂AuCl₄ самой матрицей при температуре 60 – 70 °С. На основании этого данная методика была использована для получения композитных электродных материалов.

Оценено оптимально содержание золота в композите, обеспечивающее более высокую дисперсность металлических частиц наполнителя, более равномерное распределение их в порах и на поверхности углеродной матрицы, а также более высокие емкостные характеристики в качестве электродов суперконденсаторов. Максимально достигнутый эффект (при содержании Au в композите 1 вес.%) – увеличение удельной емкости электрода Au/C в 1,5 раза по сравнению с электродом на основе исходного углеродного материала.

Таким образом, полученные в работе композитные электроды представляют широкие перспективы к их использованию в СК.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ

Порохнов А.Н.

Кемеровский государственный университет, Кемерово
e-mail: porohnov@gmail.com

As a result of the scientific research the modeling of the structural units of the organic mass of coal has been done, the characteristics of the obtained structures have been defined and the thermodynamic parameters have been calculated.

Кузбасс это угольный край и исследования, связанные с углем, являются приоритетными для нашей области. При переработке угля остается много отходов, поэтому актуальна задача его глубокой переработки. Метод компьютерного моделирования, используемый мною, это один из способов решения данной задачи.

Основу органической массы угля (ОМУ) составляют полициклические соединения (нафталин, антрацен, перилен и другие). Задачи теоретических исследований сводятся к установлению взаимосвязи структуры и характеристик углей, выявлению закономерностей изменения свойств в ряду метаморфизма, научно-обоснованной интерпретации результатов физико-химических исследований молекулярной структуры и надмолекулярного строения. Но для моделирования и исследования структуры ОМУ, необходимо в начале изучить структурные элементы, входящие в её состав, то есть произвести компьютерное моделирование этих элементов и определить их энергетические и колебательные характеристики. Построение структурных элементов и определение их свойств производилось методом ранее описанным в [1].

Среднестатистическая структурная единица ОМУ представляет собой полициклическое соединение, к которому подсоединены другие молекулярные структуры, а также такие химические элементы как кислород, азот и сера. В качестве общей структуры, к нахождению которой будем стремиться, выберем молекулу с химической формулой $C_{100}H_{79}O_7NS$ [2]. Данную модельную молекулу выбрали по той причине, что процентное соотношение входящих в неё элементов лежит в допустимых пределах для определенных марок угля.

Программным пакетом Firefly [3] проведено моделирование структур: $C_{12}H_9N$, $C_{16}H_{10}S$, $C_{18}H_{12}O$, $C_{16}H_{18}$ и $C_{16}H_{16}$. Для которых получили энергетические характеристики, электронный и колебательный спектры, а также ряд термодинамических функций. Например для $C_{12}H_9N$ полная энергия составила - 517,521 а.е., расстояние между нижней незанятой и верхней заполненной молекулярными орбиталями 4,76 эВ, энтальпия 491,46 кДж/моль, свободная энергия Гиббса 376,97 кДж/моль, энтропия 383,99 Дж/(моль*К).

Такие же характеристики получили и для промежуточной структуры $C_{34}H_{33}NO_4$, в частности рассчитанные частоты колебаний C – N лежат в интервале, наблюдаемом в экспериментальном ИК – спектре [4].

Литература

[1] Порохнов, А.Н. Материалы Инновационного конвента «Кузбасс: образование, наука, инновации». Нахождение среднестатистической структуры органической массы угля (ОМУ)/ А. Н. Порохнов – Кемерово: ООО «Фирма ПОЛИГРАФ», 2013. - Т.2. - 524 с.

[2] Herydy, L. A.; Wender, I. Model structure for a bituminous coal. ACS Division of Fuel Chemistry Preprints 1980, 25, 38–45.

[3] Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

[4] Вертелецкая Н.Ю. Вестник Кемеровского государственного «Физико-химическое исследование каменных углей»/ Н.Ю. Вертелецкая, Л.М. Левченко, Б.М. Шавинский - Кемерово: ООО ПК «ОФСЕТ», 2013. - № 3 (55) Т. 3.

ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ ПЕЧОРСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Потокина Р.Р.¹, Журавлева Н.В.¹, Исмагилов З.Р.², Малышева В.Ю.^{2,3}

¹ ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», Новокузнецк
e-mail: main@zsic.ru

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
³ Кемеровский научный центр СО РАН, Кемерово

The goal of this work is study of overmolecular structure of natural coal from boreholes Pechora coal basin, Usinskoye deposit. Coal samples have been investigated with using modern instrumental physico-chemical methods: low temperature nitrogen adsorption, X-ray structural analysis, infra-red spectroscopy, petrographic analysis.

Уголь представляет собой сложную гетерогенную породу, состоящую из органических и неорганических включений, имеет как химическую, так и физическую структуру. Физическая структура углей определяется их надмолекулярным строением, размерами и распределением пор. Изучение надмолекулярной структуры угля необходимо для выявления структурных элементов, которые определяют свойства угля как коллектора метана.

В данной работе для изучения надмолекулярной структуры 18 образцов угля Усинского месторождения Печорского угольного бассейна использовали комплекс современных инструментальных физико-химических методов исследования: метод капиллярной конденсации азота, рентгенофазовый анализ, метод ИК-спектроскопии, петрографический анализ.

Пористая структура угольных образцов была исследована методом капиллярной конденсации азота на анализаторе удельной поверхности ASAP 2400 V3.07 («Micromeritics», США). На основании полученных данных построены изотермы адсорбции и десорбции. Данный тип изотерм характерен для мезопористых твердых тел. Полученные значения удельной поверхности угольных проб находятся в интервале от 1,54 м²/г до 3,33 м²/г; средний диаметр пор – от 8,8 нм до 21,2 нм; суммарный объем пор – от 0,006 см³/г до 0,013 см³/г.

Распределение функциональных групп на поверхности угля было изучено по характеристическим полосам в ИК-спектрах с Фурье преобразованием полученных с помощью спектрометра «Инфрорлюм ФТ-801» (Россия, Новосибирск) в области 550-4000 см⁻¹. Анализ полученных ИК-спектров показал, что во всех образцах угля наблюдаются характеристические полосы поглощения, соответствующие следующим структурным элементам: алифатическим СН-группам, СН₃-группам, ароматическим С-С и С-Н-группам. Отсутствие полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп в области ИК-спектра 1700 см⁻¹ указывает на высокую стадию зрелости угля (карбокисильный кислород содержится только в торфе, бурых и длиннопламенных углях).

Исследования угольных образцов методом РФА проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. На дифрактограммах угольных образцов наблюдаются широкие рефлексии с максимумами Θ 15-16° и Θ 26-28°, соответствующие отражениям плоскостей (002) и (100) подобно графиту, однако более размытые. Широкие рефлексии в дифракционных спектрах углей указывают на неравномерное распределение плотности вещества в пространстве (система «вещество – поры»). По полученным рентгенограммам рассчитан диаметр углеродного слоя L_a и толщина пакетов L_c . Исследование углей РФА показало, что в большинстве случаев наблюдается рост интенсивности отражения плоскости (002) с увеличением глубины залегания угля.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП КемНЦ СО РАН.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НАПОЛНЕННЫХ ГИДРОКСИДОМ МЕТАЛЛА
ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ВЫСОКОЙ
ЕМКОСТЬЮ**

Пузынин А.В., Самаров А.В., Воропай А.Н., Сименюк Г.Ю., Козлов А.П.

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
e-mail: iccms@iccms.sbras.ru*

The paper shows the possibility of increasing the capacity characteristics of metal-carbon composites synthesized based on highly porous carbon-material.

Образец высокопористого углеродного материала был приготовлен посредством карбонизации прекурсора в избытке щелочи. В качестве прекурсоров использовались индивидуальные органические соединения (смесь фенола и фурфурола). Выход продукта составил порядка 30% от массы прекурсоров. Удельная поверхность по БЭТ и общий объем пор углеродного материала составили $\sim 2900 \text{ m}^2/\text{g}$ and $3,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ соответственно.

Поверхность высокопористого углеродного материала пропитывали по влагоемкости раствором хлорида никеля с последующей обработкой сверхстехиометрическим количеством гидроксида натрия. Концентрацию растворов подбирали с учетом объема пор и удельной поверхности матриц и требуемого содержания гидроксида никеля в композите.

Для проведения исследований электрохимических свойств использовали лабораторную экспериментальную ячейку суперконденсатора. Измерение электродных характеристик проводили методом циклической вольтамперометрии на измерительно-питающем устройстве в интервале от -1 В до 1 В при разных скоростях развертки потенциала. При исследовании композитов использовалась асимметричная конструкция ячейки. В результате обработки экспериментальных данных построены вольтамперные кривые, из которых рассчитана емкость электродной ячейки.

Использование высокопористых углеродных материалов позволило получить более высокие емкости электродов. Это связано с тем, что гидроксид никеля (даже при высокой концентрации) находится в порах углеродного материала. Это приводит к образованию более мелких кристаллитов и как следствие более высокой емкости электрода.

Установлено, что с увеличением концентрации гидроксида никеля в образце емкость практически не изменяется. Это напрямую связано с двумя взаимобратными процессами. Во-первых, с увеличением содержания гидроксида никеля происходит сокращение площади поверхности углеродного материала, что уменьшает вклад двойного электрического слоя в общую емкость электрода. Во-вторых, увеличение концентрации гидроксида никеля увеличивает вклад псевдоемкости в емкость композитного электрода.

Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В МОДЕЛЬНОМ ДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ

Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
e-mail: salnikov@catalysis.ru*

There are discussed Cu-Zn-Al catalysts with different copper content (10, 25 and 45 wt.%). Physicochemical properties of the catalysts and their reactivity in ODS were studied. The increase of copper loading leads to the rise of catalytic activity. The most active catalyst contains 45 wt.% of copper.

В последние годы возрос интерес к разработке и изучению нетрадиционных технологий обессеривания моторных топлив, основанных на использовании селективной адсорбции, селективного окисления, экстракции, биообессеривания, озонирования и ультразвуковой обработки. Одним из перспективных методов является процесс окислительного обессеривания моторных топлив кислородом атмосферного воздуха в присутствии селективных катализаторов. Его основными преимуществами по сравнению с процессом гидрообессеривания являются мягкие условия процесса: атмосферное давление, низкая температура и использование дешевого окислителя. Однако данный метод недостаточно разработан для практического применения и требует решение ряда проблем, в первую очередь, связанных с поиском селективных катализаторов и оптимальных условий их эксплуатации.

Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств Cu-Zn-Al катализаторов, полученных методом осаждения, и определению их реакционной способности в окислительном обессеривании дибензотиофена, растворенного в толуоле (модельное топливо). Содержание меди в образцах варьировали в пределах 10 - 45 мас. %.

Согласно данным рентгенофазового анализа, свежий Cu-Zn-Al катализатор с 10 мас. % Cu содержит аморфную фазу. Увеличение содержания меди до 25 и 45 мас. % приводит к формированию окристаллизованных частиц CuO и ZnO, а также (Cu, Zn)Al₂O₄ шпинели с параметрами решетки $a = 7.981 - 8.065 \text{ \AA}$.

Исследование активности катализаторов проводили в диапазоне температур 250-430°C, соотношении O₂/S=120, объемной скорости 3000 ч⁻¹ и весовой нагрузке катализатора по топливу 6 ч⁻¹. В качестве основных продуктов реакции окислительного обессеривания ДБТ-Толуол в присутствии Cu-Zn-Al были выявлены в газовой фазе: SO₂, CO₂ и вода. В составе жидкого топлива (толуол) фиксировалось наличие ДБТ и незначительные количества бензальдегида и 3-бензолтолуола. Установлено, что реакционная способность Cu-Zn-Al катализаторов возрастает с увеличением содержания меди, и катализаторы с 25 - 45 мас. % Cu эффективны при температурах 350°C и выше. Селективность образования SO₂ из ДБТ для образцов с 25 и 45 мас. % Cu составляет 35 - 45%, а степень извлечения серы из сконденсированного топлива - около 40%.

С помощью РФА, ДТА-ТГ и ИК спектроскопии было показано, что в ходе окислительного обессеривания ДБТ-Толуол наблюдается изменение фазового и поверхностного состава Cu-Zn-Al катализатора. Например, для отработанного катализатора с 45 мас. % Cu зафиксировано образование частиц Cu₂O и Cu⁰. Методом CHNS анализа обнаружено накопление серы и углерода на поверхности катализатора в количестве 1.8±0.2 мас. % и 5±0.5 мас. %, соответственно. С помощью ИК спектроскопии и ДТА-ТГ с анализом газовой фазы показано, что сера на поверхности катализатора находится в виде сульфидов/полисульфидов и сульфатов меди, цинка и алюминия, которые разлагаются при температурах 100-300°C и 700-850°C, соответственно. Углерод входит в состав продуктов углеводородной конденсации и окисляется в CO₂ и H₂O при 350-450°C.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ «КЕМЕРИТ» И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

Самаров А.В.¹, Лырщиков С.Ю.¹, Михайлова Е.С.¹, Илькевич Л.С.²,
Журавлева А.В.²

¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

²Кемеровский государственный университет, Кемерово

e-mail: sav335@yandex.ru

In the paper nanostructured carbon materials "Kemerit" were prepared. The opportunity of "Kemerit" functionalization was demonstrated.

В настоящее время наноструктурированные углеродные материалы (НУМ) получили широкое распространение в качестве гемосорбентов, носителей катализаторов, материалов для электродов энергонакопительных устройств, композиционных материалов, адсорбентов для хроматографии, хранения газов и т.д. [1]. Одним из перспективных направлений является использование НУМ в качестве прекурсоров для синтеза композиционных материалов [2].

В данной работе по запатентованной методике [3] были получены НУМ «Кемерит», имеющие высокую удельную поверхность (до 3000 м²/г по БЭТ). Образцы синтезированных НУМ были подвергнуты окислению методом озонлиза. Данные ИК - спектроскопии подтверждают образование кислородсодержащих функциональных групп (C=O, C–O–C, C–OH) на поверхности модифицированных образцов НУМ.

Из литературных данных известно, что композиционные материалы на основе оксида графена, имеющего кислородсодержащие группы аналогичные окисленному НУМ «Кемерит», с хитозаном, содержащим аминогруппы, формируются посредством образования амидной связи [4].

Наличие кислородсодержащих групп на поверхности НУМ создает дополнительные возможности для проведения функционализации (образование галогенангидридных, амидных, сложноэфирных групп и т.д.).

Предполагается, что функционализированные НУМ «Кемерит» в дальнейшем могут быть использованы для синтеза новых композиционных материалов, обладающими различными эксплуатационными свойствами (тепло- и электропроводность, механическая прочность, эластичность и др.).

Работа выполнена на оборудовании ЦКП КемНЦ СО РАН.

Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: Новосибирск:1995. -518 с.: ил.
2. Воропай А.Н., Колмыков Р.П., Манина Т.С., Иванов А.В., Самаров А.В. Особенности формирования наноструктурированного никель-углеродного композита на пористом углеродном носителе // Вестник КузГТУ. - 2013. - № 5. - С. 54-57
3. Пат. 2206394 Российская Федерация, МПК 7 B01 J 20/20, C01 B 31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Барнаков Ч. Н., Сеит-Аблаева С. К., Козлов А. П., Рокосов Ю. В., Фенелонов В. Б., Пармон В. Н.
4. Ping-Ping Zuo, Hua-Feng Feng, Zhi-Zhen Xu, Ling-Fan Zhang, Yu-Long Zhang, Wei Xia and Wen-Qing Zhang. Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films // Chemistry Central Journal 2013, 7:39, doi:10.1186/1752-153X-7-39.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ СМЕСЕЙ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА С ПОЛИКАРБОНАТОМ

Сафаров Л.Ф.^{1,2}, Андрейков Е.И.^{1,2}

¹ *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, e-mail: cc@ios.uran.ru*

² *ОАО «ВУХИН», Екатеринбург*

Carbon sorbents were prepared by chemical activation of coal tar pitch and polycarbonate mixtures. The yield of carbon sorbents was more than 44%. Properties of sorbents were studied by methylene blue and iodine sorption.

Проблема экологии в современном мире является одной из важнейших. Синтетические полимеры в природных условиях разлагаются медленно. Одним из способов переработки отходов полимеров является пиролиз. Пиролиз позволяет получить из отработанных полимеров продукты, имеющие товарное значение. При пиролизе отходов поликарбоната образуется значительное количество трудно утилизируемого углеродистого остатка [1]. Для переработки твердых продуктов пиролиза поликарбоната может быть использована химическая активация с целью получения микропористых углеродных материалов[2]. Недостатком метода является низкий выход конечного продукта

В работе исследованы два способа получения углеродных сорбентов с использованием в качестве исходного сырья поликарбоната и каменноугольного пека.

Каменноугольный пек, продукт переработки каменноугольной смолы, является дешевым сырьем для производства углеродных сорбентов, однако из-за низкой температуры размягчения и высокого выхода летучих веществ его непосредственное использование не эффективно.

Первый способ. Получены смеси поликарбоната с каменноугольным пеком в соотношении(3-10):10 путем интенсивного перемешивания исходных веществ в течение 30 минут при 260°C. Углеродные сорбенты получали активацией полученных смесей с гидроксидом калия в при температуре 800°C в течение 2 часов в токе азота. Выход углеродных сорбентов в расчете на исходное сырье составил 50-56%, сорбенты имеют микропористую структуру, сорбционную емкость по метиленовому голубому 400-700 мг/г и по йоду 150-240%.

Второй способ. Проведен пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека при соотношении (3-5):10 в течение 60 минут при 380°C. В результате пиролиза получены три продукта: твердые (модифицированный пек), жидкие (фенольные продукты деструкции поликарбоната) и газы. Углеродные сорбенты получали из модифицированного пека активацией с гидроксидом калия, как в первом способе. Выход углеродных сорбентов в расчете на исходное сырье составил 44-51%, сорбенты имеют микропористую структуру, сорбционную емкость по метиленовому голубому 320-467мг/г и по йоду 105-146%.

Литература

1. Politou A.S., Morterra C., Low M.J.D. *Infrared studies of carbons. XII the formation of chars from a polycarbonate*// Carbon 1990. Vol. 28. № 4. P. 529-538
2. Mendez-Linan L., Lopez-Garzon F.J., Domingo-Garcia M., Perez-Mendoza M. *Carbon adsorbents from polycarbonate pyrolysis char residue: Hydrogen and Methane Storage Capacities.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 3394–3400.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Свиридова Е. Н., Иванова Н. В., Акопян Л. А.

*Кемеровский государственный университет, Кемерово
e-mail: katiollikacb@rambler.ru*

The possibility of the individual voltammetric determination of the iron group metals was investigated using the graphite electrodes.

Бинарная система железо-никель является практически важной с точки зрения получения нанометаллических материалов, металлуглеродных композитов и конденсаторных устройств на их основе (широко применяются в качестве магнитных систем и катализаторов), поэтому требуется детальное исследование электрохимических свойств этих металлов с использованием инертных электродов. Процессы индивидуального и совместного электровосстановления и электроокисления железа и никеля изучены слабо в связи с наличием кристаллизационных затруднений и влиянием побочных процессов образования оксидных и комплексных соединений этих металлов.

Работа посвящена исследованию электрохимического поведения бинарной системы железо-никель методом инверсионной вольтамперометрии с использованием полярографа ПУ - 1 с интерфейсным блоком «Графит». Электрохимическое поведение бинарной системы железо-никель рассмотрено в фоновом электролите 0,1 М Na₂SO₄ + H₂SO₄.

Изучен характер взаимного влияния компонентов бинарной системы железо-никель при их совместном осаждении на поверхность графитового электрода из раствора 0,1 М Na₂SO₄ + H₂SO₄ (рН = 2), в различной последовательности введения ионов металлов в раствор.

Установлены факторы, влияющие на параметры пиков тока в рассмотренной системе.

Процессы индивидуального электроосаждения железа и никеля из сульфатного электролита протекают с равными скоростями, совместное присутствие этих металлов приводит к снижению предельной концентрации, необходимой для формирования центров кристаллизации на поверхности электрода.

Благодарность: научному руководителю д.х.н., проф., член-корр. РАН Захарову Ю.А и научному консультанту – к.х.н, доценту Н. В. Ивановой.

ВЛИЯНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА НА СМАЧИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА

Сидельников А.Ю.¹, Дерюгин А.А.^{1,2}, Сидоров О.Ф.^{1,2}

¹ ОАО «Восточный научно-исследовательский институт», Екатеринбург
e-mail: vuhin@necsm.ru

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург.

Influence of some physical-chemical characteristics of coal tar pitches for the wetting of high-density graphite and impregnation of calcined petroleum coke are studied.

Исходным продуктом для получения большинства углеродных материалов, широко используемых в различных отраслях промышленности, являются пекококсовые смеси, где наполнителем служит, как правило, прокаленный нефтяной (или пековый) кокс, а связующим материалом – каменноугольный пек. Для получения углеродных материалов с высокими физико-механическими показателями пек должен обладать не только низкой вязкостью и высоким коксовым остатком, но и удовлетворительной адгезией к коксовому наполнителю, что наиболее просто оценить по его смачивающей и пропитывающей способности.

Исследование влияния некоторых физико-химических характеристик каменноугольных пеков на смачивание высокоплотного графита и пропитку прокаленного нефтяного кокса в интервале температур 80-140°C.

Образцы промышленных и полученных в лабораторных условиях каменноугольных пеков с температурой размягчения 68-88°C.

Смачивающую способность пеков определяли методом “лежащей капли” на подложке из высокоплотного графита марки АРВ с отполированной поверхностью (определение краевого угла смачивания). Пропитывающую способность исследовали по методике определения минимальной температуры полной пропитки пеком подложки из прокаленного (до 850°C) нефтяного кокса (фракция 0,1-0,25 мм).

Результаты, полученные в ходе проведения вышеуказанных экспериментов, позволили выявить полиномиальную взаимосвязь некоторых показателей качества каменноугольных пеков со смачивающей и пропитывающей способностью их к углеродным наполнителям.

Было установлено, что вопреки распространенному мнению о том, что смачивающая и пропитывающая способность различных среднетемпературных каменноугольных пеков пропорциональна содержанию в них гамма-фракции (растворимые в изооктане), не соответствует действительности.

Эксперименты показали, что краевой угол смачивания и температура полной пропитки изменяются аналогично, независимо от структуры наполнителя.

Наиболее тесная корреляция (высокий коэффициент аппроксимации) смачивающих и пропитывающих свойств пеков обнаружена с величиной выхода летучих веществ. Температура размягчения и групповой состав каменноугольных пеков показали низкую корреляционную взаимосвязь.

Проведенные исследования показали, что среднетемпературные каменноугольные пеки, даже близкие по температурам размягчения, обладают различными смачивающими и пропитывающими свойствами, зависящие от способа их получения и химического состава.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Снигирева А. Ю., Хрулев А. К., Костин П. А., Касьянова О.В.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово, e-mail: _lavi_@ro.ru

In this paper, the basic physical and mechanical properties of polymer matrices to create UP, their advantages and disadvantages.

Среди современных материалов важно значение имеют полимерные композиционные материалы (ПКМ) с углеродными волокнами (углепластики), применение которых дает существенные преимущества по технологичности, снижению материалоемкости, улучшению их эксплуатационных характеристик, повышению надежности по сравнению с традиционными материалами (металлами, стеклом и т.д.). На сегодняшний день углепластики (УП) применяют в авиакосмической промышленности: решетки солнечных батарей, антенны, системы трубопроводов (например, замена алюминия на углепластик позволила снизить массу 1 м² солнечной батареи с 5 до 1,3 кг); машиностроении, их используют для изготовления станин станков и деталей приборов (рам для телескопов, кронштейнов, микрометров). Между тем, следует отметить, что свойства, следовательно, и области применения УП зависят не только от свойств наполнителя (углеродного волокна), но и от полимерной матрицы, а также характера их взаимодействия на границе раздела фаз.

На сегодняшний день используются термопластичные полимерные матрицы (полиэтилен, полипропилен, поликапроамид, полиэтилентерефталат и т.д.), терморезистивные (фенольные, меламиновые, полиэфирные и т.д.), а также полимерные матрицы со специальными свойствами (фторполимеры, поликарбонаты).

В данной работе рассмотрены основные физико-механические свойства полимерных матриц для создания УП, их преимущества и недостатки.

Следует отметить, что все известные на сегодняшний момент времени полимерные матрицы не позволяют реализовать упруго-прочностные свойства углеродных волокон в пластике больше чем на 45–55 %. Это затрудняет их широкое применение в высокопрочных конструкциях и указывает на необходимость проведения исследований в области модификации полимерных связующих. Так, например, активно ведутся исследования по модификации эпоксидных связующих, обладающих высокой адгезией к армирующим волокнам, малой усадкой и когезионной прочностью в отвержденном состоянии. с фуллероидными углеродными наночастицами. Введение модификаторов приводит к повышению температуры стеклования материала не менее чем на 20 °С. Одновременно снижается уровень деформации (усадки), которым сопровождается этот процесс.

ПОЛУЧЕНИЕ СЫРЬЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЭКСТРАКЦИЕЙ ТВЕРДОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Токтасинова А.Ж., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н., Каирбеков Ж.К.

ДГП на ПХВ «НИИ Новых химических технологий и материалов» РГП «КазНУ им. аль-Фараби» МОН РК, Казахстан, Алматы, e-mail: dnakbayeva@inbox.ru

In this work the data on an extraction by benzene and the toluene of brown coal of the Oy-Karagay deposit are provided, passed preliminary mechano-processing. It was established by chromatographic-mass spectroscopical method that the most part of hydrocarbonic composition of benzene and toluol extracts make paraffin hydrocarbons, and the smallest part – naphthenic, isoparaffinic and aromatic ones. It was studied as influence of the nature of solvents and heating temperatures on extraction process.

В настоящее время становится очевидной необходимость разработки научных основ и создания технологии переработки угля, позволяющих вырабатывать все основные продукты, производимые из нефти, так как запасы угля превосходят запасы нефти и природного газа почти в 10 раз. В связи с этим проблема получения жидкого топлива и разнообразных химических продуктов экстракцией угля различными растворителями является наиболее перспективным направлением в углехимической промышленности будущего. Новые тенденции научных работ по интенсификации процессов ожижения угля направлены на решения главных проблем, а именно на увеличение реакционной способности углей и на создание эффективных растворителей. В связи с неизбежностью дефицита нефти и газа в ближайшем будущем, можно предположить, что проблема крупно-масштабной переработки угля в моторные топлива и сырье для химической промышленности должна выйти на первый план. При этом возникает необходимость максимальной степени использования органической массы угля, что и определяет вектор развития химии угля в целом.

В данной работе приведены данные по экстракции бурого угля Ой-Карайского месторождения бензолом и толуолом, прошедшего предварительную механообработку. Предварительная механохимическая активация угля проводилась с целью измельчения, приводящего к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц, вскрытия ранее недоступных пор и последующего увеличения способности органической массы угля к реакциям. Методом хромато-масс-спектропии установлено, что большую часть углеводородного состава бензольного экстракта составляют парафины (70,32 %), нафтены (17,85%) и ароматические углеводороды (6,14%). В основе углеводородного состава жидких продуктов, полученных экстракцией угля толуолом, лежат парафины (53,06%), изопарафины (3,66%) и ароматические углеводороды (22,25%). Было изучено как влияние природы растворителей (бензола, толуола), так и температуры нагрева (115,4–318,6°C) на процесс экстракции. В результате проделанного исследования было обнаружено, что природа растворителей и температура сильно влияют на состав жидких продуктов. Были также определены такие физико-химические характеристики исходного угля как влажность, зольность, содержание углерода, водорода, серы и летучих соединений, составлены технологическая и принципиальная схемы процесса экстракции.

Работа выполнена по гранту МОН РК № 505, по приоритету 5.1. «Фундаментальные исследования в области естественных наук», по программе "Разработать научные основы переработки горючих ископаемых и получения новых материалов».

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ГРАФИНЫ И ГРАФДИИНЫ

Усов О.М.

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
oleg_usov@mail.ru

In the report perspective ways to preparing graphyne and graphdiyne structures are considered. There is provided approaches already used for preparing arylacetylenic compounds and modification methods for these reactions.

В течение прошедших двадцати лет учёные разработали методы синтеза новых углеродных аллотропов для изучения их физических свойств. Цель синтеза и выделения новых стабильных форм углерода заключается в развитии новых областей технологии для использования уникальных свойств новых углеродных аллотропов [1].

В последнее время особое внимание уделяется графинам и графдиинам, которые, аналогично графену, представляют собой плоские, толщиной в один атом углерода, сети, которые можно сконструировать, заменяя некоторые двойные связи в графене на однородно распределённые ацетиленовые или диацетиленовые связи [2].

Начало интенсивных экспериментальных и теоретических исследований графинов и графдиinov мотивируется огромным интересом к задачам, связанным с графеном.

Сегодня теория значительно превосходит эксперимент, обеспечивая новые интересные области исследования этих материалов. Теоретически показано, что графины и графдиины будут обладать выдающимися электрическими, текстурными, механическими, оптическими свойствами, которые можно различным образом модифицировать для тех или иных применений.

Синтез новых углеродных аллотропов с определённой структурой и свойствами является существенной проблемой нового материаловедения, и разработка методов их синтеза является достаточно сложной задачей. Наиболее практически достижимой является графдиинная структура, о получении которой в виде многослойной плёнки сообщалось в литературе. Тем не менее методы получения графдииновых и, особенно графиновых структур, являются по-прежнему большой и важной задачей.

В данном докладе рассматриваются возможные методы получения графинов и графдиinov. Предлагаются подходы, используемые для синтеза ацетиленовых соединений, и методы их модификации.

Литература

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666
2. R.H. Baughman, H. Eckhardt, M.J. Kertesz. *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 6687

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ г. НОВОКУЗНЕЦКА**

Хабибулина Е. Р., Журавлева Н.В., Потокина Р.Р.,

ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», Новокузнецк
e-mail: main@zsic.ru

The results of studying of the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the snow cover of the Novokuznetsk city are presented. Comparative analysis of the liquid and solid phases of snow water was made. It was shown that the PAH content in the sediments is 2-10 times more than in the liquid phase. The maximum concentrations were obtained for the chrysene, pyrene, naphthalene, phenanthrene, fluoranthene. The total concentrations of benzo(a)pyrene is 0,029-0,723 mkg/dm³ that exceeds the MCL in surface waters (0.010 mkg/dm³) in 2,9-72,3 times.

С целью изучения распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в снеговом покрове города Новокузнецка были отобраны пробы в точках расположения метеорологических постов наблюдения. В пробах снеговых вод определялись водородный показатель pH и содержание приоритетных веществ класса ПАУ, источниками которых являются производство кокса, автотранспорт, сжигание нефти и угля на ТЭС и др.

Измерение концентраций ПАУ проводилось в гексановых экстрактах жидкой и твердой фаз снеговой воды, после замены экстрагента на ацетонитрил. Исследование осуществлялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-20AD Prominence («Shimadzu», Япония), оборудованным спектрофлуоресцентным детектором RF-20A и спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей SPD-M20A. Определение концентраций индивидуальных ПАУ проводилось в условиях программирования детектирования по времени на максимумах возбуждения и испускания для каждого соединения.

По результатам исследования жидкой фазы наибольшие значения получены для нафталина (1,170-3,150 мкг/дм³), фенантрена (0,080-6,370 мкг/дм³), флуорантена (0,030-3,160 мкг/дм³), пирена (0,021-0,396 мкг/дм³), хризена (0,020-0,077 мкг/дм³). Концентрация бенз(а)пирена составляет 0,007-0,041 мкг/дм³. Содержание бенз(к)флуорантена находится ниже предела обнаружения. Исключение составляет проба, отобранная в точке, примыкающей к автомагистрали с интенсивным автомобильным движением.

Аналогичное распределение получено для твердой фазы снеговых вод. Наибольшие концентрации характерны для фенантрена (0,080-2,750 мкг/дм³), флуорантена (0,030-3,880 мкг/дм³), пирена (0,052-3,817 мкг/дм³), хризена (0,015-2,556 мкг/дм³). Концентрация бенз(а)пирена находится в диапазоне 0,015-0,641 мкг/дм³. Минимальные значения получены для антрацена и бенз(к)флуорантена (< 0,080 мкг/дм³).

Суммарная концентрация бенз(а)пирена составляет 0,029-0,723 мкг/дм³, что превышает ПДК в поверхностных водах (0,010 мкг/дм³) в 2,9-72,3 раза. Содержание других ПАУ (бенз(б)флуорантена, бенз(ghi)перилена) сравнимо по порядку величины с концентрацией бенз(а)пирена.

Значения pH снеговых вод находятся в диапазоне 7,05-8,03, что свидетельствует о подщелачивании осадков. Это может быть вызвано наличием в атмосфере аммиака, золы городских котельных, твердых фракций сгоревшего топлива.

ЗОЛОТХОДЫ ОТ СЖИГАНИЯ КАВИТИРОВАННОГО ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Цырятева А.В., Белогурова Т.П., Крашенинников О.Н.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, Апатиты
e-mail: Tsyryateva@chemy.kolasc.net.ru*

The results of an investigation into ash waste obtained from combustion of water-coal fuel have been presented. It has been shown that its cavitation treatment improves the ash waste structure and properties.

Перспективной технологией энергетического использования угля является приготовление на его основе композиционного жидкого водоугольного топлива (ВУТ) [1]. Одним из практически применяемых методов технологии приготовления ВУТ является использование кавитационной обработки водоугольной суспензии ВУТ [2].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН проведены исследования золоотходов от сжигания ВУТ. Пробы для исследований были подготовлены в ИТ СО РАН, где выполнена кавитационная обработка одного из образцов (ВУТ-2).

При сжигании проба ВУТ-2 сгорала практически полностью с минимальным количеством золы. По данным химического анализа золоотходы пробы ВУТ-2 характеризуются более полным сгоранием углерода. В целом золоотходы отличаются низким содержанием оксидов железа и серы от ранее изученных [3]. Они относятся к группе скрыто активных материалов и могут рекомендоваться в качестве комплексных вяжущих, твердеющих при тепловой обработке с активизаторами.

Определение размеров частиц золоотходов с помощью лазерного дифракционного анализатора показало, что золоотходы в основном имеют размер частиц до 90 мкм. При этом золоотходы от сжигания пробы ВУТ-2 являются наиболее дисперсными и имеют размер 20-38 мкм. Определением пористости золоотходов на газоанализаторе TriStar-3020 установлено, что общий объем пор достигает 60% объема частиц золы.

Минеральный анализ золоотходов показал, что исследованные продукты сгорания состоят в основном из частиц пористого шлака (90-96%), глобул гематита (2-5%) и обломков силикатного состава (2-6%), а кавитационная обработка приводит к блокированию выхода железа из стекла и обособлению его в виде глобул гематита.

С помощью растровой микроскопии установлено, что кавитационная обработка водоугольной суспензии способствует более интенсивному изменению морфологических особенностей частиц порошкообразного материала под действием внешних воздействий, в частности температуры, что приводит к образованию тонкодисперсных пористых золоотходов, представляющих интерес для строительной индустрии.

Литература

1. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. М.: Изд-во академии горных наук, 2001. 176 с.
2. Кавитационные технологии для приготовления жидкого угля. <http://liquidcoal.ru/2008/06/16/28>.
3. Крашенинников О.Н., Белогурова Т.П., Мальцев Л.И., Кравченко И.В. К проблеме утилизации золоотходов от сжигания водоугольного топлива // Строительные материалы. 2010. №11. С.10-11.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Юшкова Л.С., Фарберова Е.А.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, e-mail vvv@mail.pstu.ru*

The technologies of solid carbonaceous waster processing by biochemical oxidation and thermal treatment were developed. The results of the study scrubber sludge disposal into carbonaceous sorbent are described.

Стремительное развитие химической промышленности привело к интенсивному накоплению в природных биоценозах значительных количеств вредных веществ. Для эффективного обезвреживания отходов необходимы технологии, наносящие минимальный экологический ущерб окружающей среде, имеющие низкие капитальные затраты и позволяющие получать прибыль.

Данная работа выполнена по предложению предприятия ОАО «Сорбент». Предприятие столкнулось с проблемой при очистке отходящих газов, образующихся в печах активации древесного карбонизованного угля. Эти газы содержат низкомолекулярные летучие, смолистые соединения. В нагретом состоянии газы поступают на очистку в скруббер циклонного типа, заполненный водой; проходя через слой воды, очищаются от растворимых и механических примесей. В дальнейшем скрубберная вода отводится на очистку, а на стенках и дне скруббера остается твердый остаток, содержащий частички недоактивированного угля. Остаток слеживается, превращаясь в монолит, тем самым затрудняя чистку аппарата.

Целью данной работы является переработка твердого углеродсодержащего остатка биохимическим и термическим методами в углеродсодержащий сорбент. С этой целью отобраны пробы воды и твердого остатка из скруббера. Проведен полный гидрохимический анализ исследуемой пробы шламовой воды, которая содержит большое количество фенолов, превышающее ПДН в 11,5 раз, имеет большую величину перманганатной окисляемости и превышает нормы по ХПК в 3 раза. Из скрубберной воды выделены микроорганизмы - деструкторы органических соединений, адаптированы и в дальнейшем использованы для биохимического окисления твердого остатка. Определены оптимальные параметры биохимического окисления углеродсодержащего отхода клетками микроорганизмов. Разработана принципиальная технологическая схема переработки твердых углеродсодержащих отходов в товарный продукт (углеродный биосорбент). На основании термогравиметрического исследования твердого углеродсодержащего разработан метод его высокотемпературной переработки в углеродный порошкообразный сорбент. В табл. приведены характеристики образцов углеродсодержащего сорбента, полученных при разных условиях в сравнение с исходным отходом.

Таблица

Показатель качества	Характеристики углеродсодержащего образца			
	Исходный образец	Биоокисленный образец	Образец термически обработанный при 600 ⁰ С в инертной атмосфере	Образец термически активированный в среде CO ₂ при 700 ⁰ С
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	30,5	87,5	102,5	112,5
Адсорбционная активность по йоду, %	14,3	45,7	57,2	74,9
ХПК водной вытяжки пробы, мг O ₂ /л	840	240	187	120

Термическая и биохимическая обработка твердого углеродсодержащего отхода позволяет получать углеродный порошкообразный сорбент с достаточной высокой адсорбционной активностью по модельным веществам. Полученные углеродсодержащие сорбенты исследованы в процессах очистки сточных вод от фенолов и изучена возможность их использования для ремедиации почвы, загрязненной органическими веществами.

Для заметок

III Конференция молодых ученых «АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ УГЛЕХИМИИ И ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ»

Сборник тезисов докладов

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за
содержание тезисов остается за авторами

Составитель,
компьютерная обработка,
обложка:

Просвиркина Е.В.

Подписано в печать 14.04.2014. Заказ № 23.
Формат 60x84 1/8. Печ. л. 6. Тираж 100 экз.
Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН.
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН.
<http://catalysis.ru/>